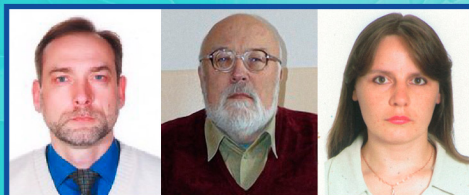


Клындюк А.И
Петров Г.С.
Чижова Е.А.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Минск 2013

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений высшего образования
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2013

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
К51

Рецензенты:
кафедра химии УО «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»
(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор *И. В. Боднарь*);
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой электрохимии Белорусского
государственного университета *Е. А. Стрельцов*

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

Клындюк, А. И.

К51 Физическая химия : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск : БГТУ, 2013. – 300 с.
ISBN 978-985-530-309-2.

В издании содержится теоретический материал по основным разделам курса «Физическая химия»: основы химической термодинамики, химическое равновесие, фазовые равновесия, электрохимия, химическая кинетика и катализ. Приведены примеры решения задач, а также вопросы для контроля и самоконтроля студентов. Рассмотрены явления диффузии и экстракции, описано разделение жидких смесей при помощи простой и фракционной перегонки. Пособие снабжено предметным и именным указателями, а также сводкой основных формул.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я75

ISBN 978-985-530-309-2 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013
© Клындюк А. И., Петров Г. С.,
Чижова Е. А., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу данного пособия положены лекции, читаемые авторами на протяжении ряда лет по курсу «Физическая химия» для студентов химико-технологических специальностей Белорусского государственного технологического университета. Знания в области физической химии будущих инженеров-химиков-технологов, инженеров по сертификации, инженеров-химиков-экологов и инженеров-технологов имеют огромное значение при производстве современных веществ, материалов и изделий, уменьшении энергозатрат при их получении, обеспечении экологической безопасности технологических процессов, решении экологических проблем, а также внедрении новых технологий.

Пособие состоит из пяти частей: «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовые равновесия», «Электрохимия» и «Основы химической кинетики и катализа». В первой части изложены основные понятия химической термодинамики, три ее закона, дано представление о термодинамических потенциалах, характеристических функциях и химическом потенциале. Во второй части приведены способы описания химического равновесия в различных системах, его основные характеристики, а также влияние разных факторов на положение химического равновесия. В третьей части описаны фазовые равновесия в одно-, двух- и трехкомпонентных системах (диаграммы кипения, диаграммы растворимости, диаграммы плавкости), а также изложены физико-химические основы разделения многокомпонентных систем при помощи перегонки и экстракции. В четвертой части приведены способы описания свойств растворов слабых и сильных электролитов, охарактеризованы электроды и гальванические элементы различных типов, рассмотрены химические источники тока и топливные элементы, применяемые на практике для прямого эффективного преобразования химической энергии в электрическую. В пятой части обсуждены предмет и базовые понятия химической кинетики, применимость ее основного постулата к необратимым, обратимым, параллельным и последовательным реакциям, а также методы определения порядка реакции; дано понятие о катализе, рассмотрены его виды и обсуждены причины каталитического действия.

Учебное пособие написано с учетом многолетнего опыта преподавания физической химии для студентов химико-технологических специальностей БГТУ. Изложение теоретического материала сопровождается примерами его практического применения, в том числе при проведении физико-химических расчетов различного уровня сложности. Каждый раздел снабжен списком вопросов для контроля и самоконтроля знаний, использование которых должно помочь студентам усвоить рассматриваемый в пособии материал и научиться применять его на практике. Пособие хорошо иллюстрировано, снабжено предметным и именным указателями, а также приложениями, в которых приведены основные формулы и уравнения. Учебное пособие полностью соответствует образовательным стандартам, типовой учебной программе по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 04.08.2009 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД-170/тип), а также учебным программам соответствующих специальностей.

В материале пособия довольно легко разобраться самостоятельно после усвоения теоретических основ химии, физики, высшей математики в объеме знаний студентов младших курсов вузов, что облегчает его использование студентами химико-технологических специальностей, а также дает возможность использовать данное пособие студентами иных специальностей при самостоятельном изучении дисциплины.

Авторы благодарны рецензентам – кафедре химии УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор И. В. Боднар) и заведующему кафедрой электрохимии Белорусского государственного университета доктору химических наук, профессору Е. А. Стрельцову, а также коллегам по кафедре физической и коллоидной химии БГТУ за ценные советы, замечания и предложения, способствовавшие улучшению качества подготовки этого пособия. Замечания и пожелания читателей по оформлению и содержанию учебного пособия будут приняты авторами с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

АК – активированный комплекс

ВКТР – верхняя критическая температура растворения

ГЭ – гальванический элемент

ГЭ БП – гальванический элемент без переноса

ГЭ СП – гальванический элемент с переносом

Ж – жидкость

И – интенсивный параметр состояния системы

ИР – исходные реагенты

КГЭ – концентрационный гальванический элемент

КПД – коэффициент полезного действия

НКТР – нижняя критическая температура растворения

П – термодинамический потенциал

П – пар

ПР – произведение растворимости

ПР – продукты реакции

РЗЭ – редкоземельный элемент

СВЭ – стандартный водородный электрод

Т – твердое тело

ТАК – теория активированного комплекса

ТАС – теория активных столкновений

ТОТЭ – твердоэлектролитный оксидный топливный элемент

Ф – функция состояния

Ф – число фаз в системе

ФП – функция процесса

ХГЭ – химический гальванический элемент

Э – экстенсивный параметр состояния системы

ЭДС – электродвижущая сила

A – работа, Дж

A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса

A' – полезная работа, Дж

a_{\pm} – средняя ионная активность

- a_i – активность i -го компонента многокомпонентной системы
 B – коэффициент трения, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$
 C_i – молярная концентрация i -го компонента раствора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
 C_i^* – равновесная концентрация i -го участника реакции, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
 C_N – нормальная концентрация раствора, $\text{моль экв} \cdot \text{л}^{-1}$
 c_p – молярная изобарная теплоемкость вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 c_V – молярная изохорная теплоемкость вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $c_{p,298}^\circ$ – стандартная молярная изобарная теплоемкость вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta c_{p,298}^\circ$ – изменение стандартной молярной изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}$
 D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
 d – бесконечно малое изменение величины
 E_A – энергия активации химической реакции, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 E_D – энергия активации диффузии, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $E_{ГЭ}$ – ЭДС ГЭ, В
 E_d – диффузионный потенциал, В
 $E_{эл}$ – электродный потенциал, В
 E_λ – энергия активации эквивалентной электропроводности, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 E_η – энергия активации вязкого течения жидкости, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 F – энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), Дж
 f – число степеней свободы (вариантность) термодинамической системы
 f – коэффициент электропроводности
 f_i – летучесть i -го компонента газовой смеси
 \bar{G} – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), Дж
 \bar{G} – молярная энергия Гиббса вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 ΔG_T° – изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре T , Дж
 g_i – массовая доля
 H – энтальпия, Дж
 ΔH_{298}° – тепловой эффект реакции при стандартных условиях и температуре 298 К, Дж
 $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 ΔH_T° – тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях и температуре T , Дж

$\Delta H_{\text{ф.п}}^{\circ}$ – теплота фазового перехода, Дж · моль⁻¹

I – ионная сила раствора

J – поток диффузии (диффузионный поток), моль · м⁻² · с⁻¹

k_B – постоянная Больцмана, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹

K_C – концентрационная константа равновесия (константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции)

K_i – константа Генри i -го компонента раствора, Па

K_i – коэффициент распределения i -го компонента между двумя несмешивающимися жидкостями

K_i^* – термодинамическая константа распределения i -го компонента между двумя несмешивающимися жидкими фазами

K_p – константа равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления участников реакции

K_x – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные молярные доли реагентов

K_d – константа диссоциации

k – число независимых компонентов системы

k – константа скорости реакции

$k_{\text{пр}}$, k_+ – константа скорости прямой реакции

$k_{\text{обр}}$, k_- – константа скорости обратной реакции

$l_{\text{ж}}$ – плечо жидкости

$l_{\text{п}}$ – плечо пара

n – химическое количество вещества, моль

n – число действующих на систему внешних параметров

n – общий порядок реакции

n_i – частный порядок реакции по i -му веществу

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

m – масса, кг

m_i – моляльная концентрация i -го компонента раствора, моль · (кг растворителя)⁻¹

m_{\pm} – средняя ионная моляльность, моль · (кг H₂O)⁻¹

P – стерический фактор

p – давление, Па

$p_{0,i}$ – начальное парциальное давление i -го участника реакции

p_i – парциальное давление i -го компонента газовой смеси, Па

p_i^* – равновесное парциальное давление i -го участника реакции, Па

dp/dT – температурный коэффициент давления при фазовом переходе, Па · К⁻¹

pH – водородный показатель

Q – теплота, Дж

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

R – электрическое сопротивление, Ом

r – число уравнений связи в системе

S – энтропия, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

S_{298}° – абсолютная молярная стандартная энтропия вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

\bar{S} – молярная энтропия вещества, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

ΔS_{298}° – изменение энтропии в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре 298 К, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

ΔS_T° – изменение энтропии в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре T , $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

$\Delta S_{\text{ф.п}}^{\circ}$ – изменение энтропии вещества при фазовом переходе, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

s – число составляющих систему веществ

T – температура, К

t^{+} – число переноса катиона

t^{-} – число переноса аниона

U – внутренняя энергия, Дж

V – объем, м^3

\bar{V} – разведение, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$

\bar{V} – молярный объем вещества, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

$\Delta V_{\text{ф.п}}$ – изменение объема вещества при фазовом переходе, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

W – термодинамическая вероятность состояния системы

w – скорость химической реакции в целом

w_i – скорость химической реакции по веществу

$w_{\text{обр}}$ – скорость обратной реакции, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

$w_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

x – молярная доля

x_i – равновесный выход i -го продукта реакции

x_i^* – равновесная молярная доля i -го участника реакции

α – степень диссоциации

α – температурный коэффициент электропроводности

α_i – равновесная степень превращения i -го исходного реагента

Δ – конечное изменение величины

δ – бесконечно малая (элементарная) величина

γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа

-
- γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности
 γ_C – молярный коэффициент активности
 γ_i – коэффициент активности i -го компонента многокомпонентной системы
 γ_m – моляльный коэффициент активности
 γ_x – коэффициент активности, выраженный через молярную долю компонента
 ε – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя
 η – вязкость жидкости, Па · с
 κ – удельная электропроводность, См · м⁻¹
 λ – эквивалентная электрическая проводимость, См · м² · моль экв⁻¹
 λ_0 – предельная эквивалентная электрическая проводимость, См · м² · моль экв⁻¹
 μ – молярная электрическая проводимость, См · м² · моль⁻¹
 μ_i – химический потенциал i -го компонента многокомпонентной системы, Дж · моль⁻¹
 μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента многокомпонентной системы, Дж · моль⁻¹
 ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом · м
 σ – электропроводность, См
 $\tau_{1/2}$ – время (период) полупревращения (полураспада)
 τ_α – характеристическое время, за которое реакция протекает на определенную глубину (α)
 ν_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент
 φ_i – объемная доля
 ω_i – массовая доля

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

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

Термодинамика изучает связь между теплотой, работой и макроскопическими свойствами веществ вне зависимости от пространства и времени. В равновесной термодинамике (в отличие от неравновесной) время как параметр отсутствует. Различают общую, техническую и химическую термодинамику.

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

В рамках *технической термодинамики* описываются явления, связанные с обменом энергии в тепловой и механической формах; она дает теоретическое обоснование принципов конструирования и эксплуатации различных тепловых машин и аппаратов, в том числе двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей, паросиловых установок, холодильных машин и др.

В *химической термодинамике* с помощью термодинамических методов изучаются химические реакции и физико-химические процессы, зависимости свойств веществ от их состава, агрегатного состояния и внешних параметров – температуры, давления и др. Зачастую под химической термодинамикой понимают только учение о химическом равновесии, основной задачей которого является предсказание направления протекания химической реакции,

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

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Основным объектом физической химии является *термодинамическая система*, под которой понимают часть окружающего нас мира, включающую в себя совокупность некоторых объектов, выделенную для изучения ее свойств и отделенную от остального мира (*окружающей среды*) реальной или воображаемой границей (*границей раздела*).

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают изолированные, закрытые и открытые системы. *Изолированная система* не способна обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни веществом и имеет постоянный объем; *закрытая система* может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом; *открытая система* способна обмениваться с окружающей средой как энергией, так и веществом. По степени сложности системы делят на *гомогенные* (однофазные) и *гетерогенные* (многофазные), а также на *одно-* и *многокомпонентные*.

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

Экстенсивные параметры состояния обладают свойством аддитивности, т. е. значение экстенсивного параметра (Ξ) для системы в целом складывается из значений экстенсивных параметров отдельных частей этой системы (Ξ_i):

$$\Xi = \Xi_1 + \Xi_2 + \Xi_3 + \dots + \Xi_n. \quad (1.1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В результате протекания самопроизвольных процессов в любой изолированной системе с течением времени устанавливается *равновесие*, т. е. такое состояние, при котором параметры системы остаются неизменными во времени, причем из состояния *устойчивого равновесия* система без вмешательства извне выйти не может.

Круговой (циклический) процесс – процесс, при протекании которого система возвращается в исходное состояние. *Химическая реакция* – разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

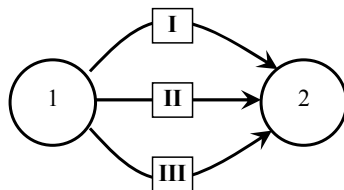


Рис. 1.1. Иллюстрация функции состояния

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

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

Функция состояния Φ обладает следующими свойствами:

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

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

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

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

Примерами функций состояния являются внутренняя энергия (U), энтальпия (H) и энтропия (S).

Функции процесса ($\Phi\Pi$) характеризуют не состояние системы, а процесс; их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Бесконечно малое значение функции процесса в ходе процесса записывают как $\delta\Phi\Pi$. Для функций процесса выполняются соотношения (1.7), (1.8):

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

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

Примерами функций процесса являются теплота (Q) и работа (A).

1.2. Первый закон термодинамики.

Внутренняя энергия, теплота, работа

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

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

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

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

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

Уравнение (1.9) является дифференциальной, а (1.10) – интегральной формой записи первого закона термодинамики.

Под *внутренней энергией* системы понимают сумму всех видов энергии системы за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии положения как целого.

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

Знаки теплоты и работы в термодинамике определяются направлением передачи энергии: $\delta Q > 0$, если теплота поглощается (эндотермический процесс), и $\delta Q < 0$, если теплота выделяется системой (экзотермический процесс). Работа считается отрицательной ($\delta A < 0$), если она совершается над системой, и положительной ($\delta A > 0$), если она совершается самой системой над окружающей средой.

Элементарную (бесконечно малую) работу процесса δA часто представляют в виде суммы двух слагаемых (1.11):

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

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

С учетом (1.11) первый закон термодинамики (1.9) можно записать в виде (1.12):

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3. Тепловые эффекты процессов, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, связь между ними. Энтальпия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$pV_1 = n_1RT$$

и конечного состояния системы

$$pV_2 = n_2RT,$$

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

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT;$$

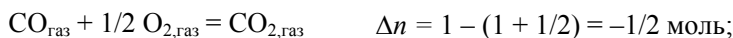
$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.23)$$

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

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

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

Например:



Подставляя (1.23) в (1.21), получаем:

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

1.4. Закон Гесса, следствия из него

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

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

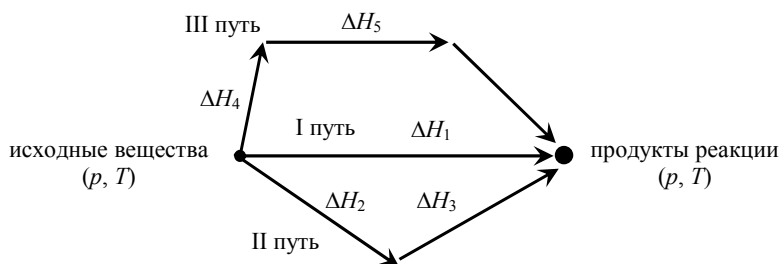


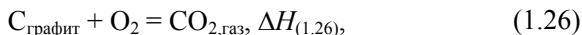
Рис. 1.2. Иллюстрация закона Гесса

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

Тогда по закону Гесса

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

Так, например, тепловой эффект реакции



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



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

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

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

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

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

где $\Delta H_{f, 298}^\circ$ (или $\Delta_f H_{298}^\circ$) – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, Дж · моль⁻¹; ν – хими-

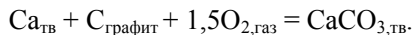
* Реакция протекает при *стандартных условиях*, если все ее участники (и исходные реагенты, и продукты реакции) находятся в стандартном состоянии. Основным стандартным состоянием газообразных веществ является состояние идеального газа с парциальным давлением $p = 1$ атм (101 325 Па) при любой фиксированной температуре. Для твердых и жидких веществ основное стандартное состояние – это состояние чистого вещества, находящегося под внешним давлением $p = 1$ атм при заданной температуре. В определение стандартного состояния фиксированная температура не входит, хотя часто говорят о так называемой стандартной температуре, равной 298,15 К (округленно 298 К). В настоящее время стандартным давлением служит 1 бар = 10^5 Па ≈ 1 атм.

ческие количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

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

Под простым веществом в термодинамике понимают вещество, которое состоит из атомов одного вида и находится в наиболее устойчивом при стандартных условиях и данной температуре (в нашем случае при 298 К) состоянии*.

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



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

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

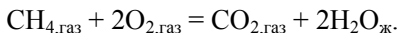
где $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Стандартная теплота сгорания химического соединения ($\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$) – это количество теплоты, выделяющееся при окислении одного моля химического соединения газообразным молекулярным кислородом ($\text{O}_{2,\text{газ}}$) при стандартных условиях и температуре 298 К с образованием определенных продуктов реакции –

* Так, например, при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$ простыми веществами являются газообразный хлор $\text{Cl}_{2,\text{газ}}$, жидкий бром $\text{Br}_{2,\text{ж}}$ и кристаллический иод $\text{I}_{2,\text{тв}}$.

$\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{N}_{2,\text{газ}}$ и др. (для этих веществ ($\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ и др.) $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ = 0$).

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



1.5. Теплоемкость веществ при постоянном объеме или давлении

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого определенного количества вещества на 1 К. Теплоемкость является экстенсивной величиной (параметром).

Различают среднюю и истинную теплоемкость вещества. *Средняя теплоемкость* вещества определяется соотношением

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной температурную зависимость теплоемкости обычно выражают в виде полиномов (1.36), (1.37):

$$c_p^\circ = a + bT + cT^2; \quad (1.36)$$

$$c_p^\circ = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.37)$$

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

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

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1). \quad (1.38)$$

Если нагрев производится при стандартном давлении ($p = 1$ атм), $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то, принимая, что $c_p^\circ = c_{p,298}^\circ \neq f(T)$, получим

$$Q_p^\circ = \Delta H^\circ = \int_{298}^T c_{p,298}^\circ dT = c_{p,298}^\circ (T - 298); \quad (1.39)$$

если нагревают n моль вещества, то

$$Q_p^\circ = \Delta H^\circ = n \int_{298}^T c_{p,298}^\circ dT = nc_{p,298}^\circ (T - 298). \quad (1.40)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (1.41)$$

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

$$\Delta c_p = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}. \quad (1.42)$$

Если реакция протекает при стандартных условиях, то уравнение Кирхгоффа (1.41) принимает вид

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ, \quad (1.43)$$

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

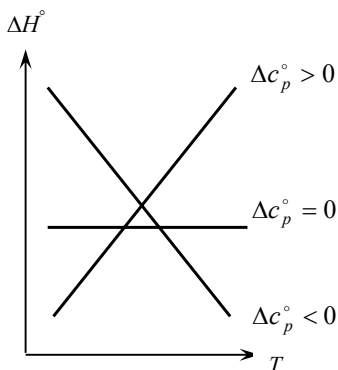


Рис. 1.3. Температурные зависимости теплового эффекта химической реакции ΔH° при различных знаках Δc_p°

Выражения (1.41), (1.43) называют дифференциальными формами уравнения Кирхгоффа, а параметры $\frac{d\Delta H^\circ}{dT}$, $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ – температурными коэффициентами теплового эффекта химической реакции.

Проанализируем уравнение (1.43). В зависимости от знака Δc_p° имеют место различные случаи (рис. 1.3):

$$1) \Delta c_p^\circ > 0, \text{ значит } \frac{d\Delta H^\circ}{dT} > 0.$$

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

2) $\Delta c_p^\circ < 0$, значит $\frac{d\Delta H^\circ}{dT} < 0$. В данном случае ΔH° – убывающая функция температуры, т. е. с ростом температуры ΔH° уменьшается;

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

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

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

При этом получим уравнение Кирхгоффа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^\circ dT. \quad (1.44)$$

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

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT, \quad (1.45)$$

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

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

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

* Данное приближение хорошо выполняется для твердофазных реакций (все участники которых – исходные реагенты и продукты реакции – находятся в твердом агрегатном состоянии). Для этих реакций справедливо правило аддитивности Коппа – Неймана: теплоемкость системы, в которой протекает твердофазная реакция, в ходе этой реакции не изменяется $\left(\sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} = \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i} \right)$.

$$\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ; \quad (1.46)$$

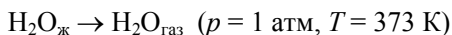
2) считают, что $\Delta c_p^\circ \neq f(T) = \text{const} = \Delta c_{p,298}^\circ$. Тогда

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298), \quad (1.47)$$

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

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^\circ. \quad (1.48)$$

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



$$\Delta H_{\text{исп},373}^\circ = \Delta H_{\text{исп},298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (373 - 298); \quad (1.49)$$

$$\Delta H_{\text{исп},298}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ; \quad (1.50)$$

$$\Delta c_{p,298}^\circ = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ, \quad (1.51)$$

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

1.7. Второй закон термодинамики.

Энтропия

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

В соответствии с *принципом Берто* самопроизвольно могут протекать только экзотермические ($\Delta H < 0$) реакции или процессы. Зачастую это действительно так, однако в природе имеется большое число процессов, протекающих самопроизвольно и сопровождающихся не выделением, а поглощением тепла ($\Delta H > 0$): растворение веществ в воде, испарение жидкостей и т. д.

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

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

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

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

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

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

Математической записью второго закона термодинамики является так называемое *равенство – неравенство Клаузиуса* в дифференциальной (1.52) или интегральной (1.53) формах:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad (1.52)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.53)$$

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

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

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

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

$$S = k_B \ln W, \quad (1.54)$$

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

Постоянная Больцмана связана с универсальной газовой постоянной R соотношением

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

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

Уравнение (1.54) носит название *формулы Больцмана*.

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

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

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

$$dS \geq 0, \quad \Delta S \geq 0; \quad (1.55)$$

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0 \quad (\text{для необратимых процессов}); \quad (1.56)$$

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0 \quad (\text{для обратимых процессов}), \quad (1.57)$$

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

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

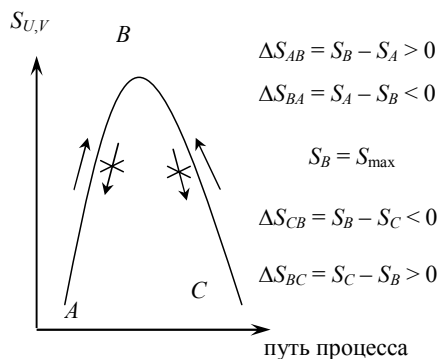


Рис. 1.4. Энтропия как критерий равновесия и возможности протекания процессов в изолированных системах

* См. формулировки второго закона термодинамики по Ферми и Больцману (с. 25).

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

$dS > 0$, $\Delta S > 0$ – процесс термодинамически возможен;

$dS = 0$, $d^2S < 0$, $\Delta S = 0$ – система находится в равновесии;

$dS < 0$, $\Delta S < 0$ – процесс термодинамически невозможен.

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

1.8. Третий закон термодинамики.

Постулат Планка. Абсолютная энтропия вещества, ее экспериментальное определение

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

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_T^\circ = 0, \text{ или } S_0^\circ = 0. \quad (1.58)$$

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

Постулат Планка можно обосновать с помощью формулы Больцмана (1.54). Действительно, поскольку состояние идеального кристалла можно реализовать единственным способом, то

при $T = 0$ К термодинамическая вероятность системы $W = 1$, следовательно, $S_0^\circ = 0$.

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

$$dS = \frac{c_p}{T} dT \text{ или } dS^\circ = \frac{c_p^\circ}{T} dT \text{ (при } p = 1 \text{ атм).} \quad (1.59)$$

Интегрируя (1.59) от $T = 0$ К до T (К) (и от S_0° до S_T°), получаем

$$\int_{S_0^\circ}^{S_T^\circ} dS^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT \text{ или } S_T^\circ - S_0^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT. \quad (1.60)$$

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

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT. \quad (1.61)$$

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

$$S_{298}^\circ = \int_0^{298} \frac{c_p^\circ}{T} dT, \quad (1.62)$$

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

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

Переход системы из исходного состояния в конечное может осуществляться различными способами – как обратимо, так и необратимо, при этом реальные процессы протекают, как правило, необратимо (с конечной скоростью). Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния (S_1) в другое (S_2):

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

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

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

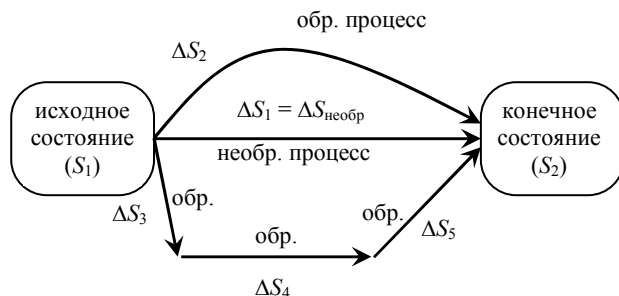


Рис. 1.5. Расчет изменения энтропии в ходе необратимых процессов

Расчет изменения энтропии в процессе фазового перехода. К фазовым переходам (ф. п.) относят процессы испарения, сублимации, плавления и т. д., которые при постоянном давлении

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

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

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

$$\Delta S_{\phi,п}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\phi,п}^{\circ}}{T_{\phi,п}}, \quad (1.63)$$

где $\Delta H_{\phi,п}^{\circ}$ рассчитывают по формулам (1.49)–(1.51).

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

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT. \quad (1.64)$$

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

$$\Delta S^{\circ} = S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ} = \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^{\circ}}{T} dT = c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298}, \quad (1.65)$$

а для расчета изменения энтропии при нагреве n моль вещества:

$$\Delta S^{\circ} = n \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^{\circ}}{T} dT = n c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298}. \quad (1.66)$$

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

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT, \quad (1.67)$$

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

$$\Delta S = n \int_{298}^T \frac{c_V}{T} dT = n c_V \ln \frac{T}{298}. \quad (1.68)$$

Расчет изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа. Подставив выражение (1.52) в (1.12), получим так называемое *объединенное выражение первого и второго законов термодинамики*:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A', \quad (1.69)$$

при этом если полезная работа $\delta A' = 0$, то

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (1.70)$$

и, выражая из (1.70) dS для обратимого процесса, получаем

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (1.71)$$

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

$$dS = \frac{c_V dT}{T} + \frac{R}{V} dV = \frac{R}{V} dV. \quad (1.72)$$

Интегрируем последнее выражение от V_1 до V_2 :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.73)$$

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

$$pV = \text{const}, p_1 V_1 = p_2 V_2, \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.74)$$

то, подставив (1.74) в (1.73), получим

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (1.75)$$

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

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

$$\Delta S = -R \ln p. \quad (1.76)$$

Учитывая, что $\Delta S = S_2 - S_1 = S - S^\circ$, получим (1.77):

$$S = S^\circ - R \ln P, \quad (1.77)$$

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

Если расширению (сжатию) подвергается n моль идеального газа, то формулы (1.73), (1.75), (1.76) будут иметь вид:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -nR \ln p. \quad (1.78)$$

Расчет изменения энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов. Рассмотрим герметичный сосуд, разделенный непроницаемой перегородкой на две части, имеющие объемы V_1 и V_2 , в которых при постоянных и одинаковых T и p находится соответственно n_1 и n_2 моль различных идеальных газов. Если убрать перегородку, то газы смешаются, а изменение энтропии в ходе смешения можно найти при помощи уравнения (1.73), рассматривая смешение двух идеальных газов как сумму процессов расширения каждого из этих газов:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (1.79)$$

Так как процесс смешения протекает при p , $T = \text{const}$, а смешиваются идеальные газы, то, используя уравнение Менделеева – Клапейрона, выражение (1.79) можно записать в виде

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (1.80)$$

Учитывая, что $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1$, а $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$, где x_1 и x_2 – молярные доли соответственно первого и второго идеального газа в конечной смеси, выражение (1.80) преобразуем к виду

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (1.81)$$

или, в расчете на 1 моль конечной газовой смеси:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.82)$$

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

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

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^\circ, \quad (1.83)$$

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

Дж · К⁻¹; S_{298}° – значения абсолютных молярных стандартных энтропий участников химической реакции, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

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

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.84)$$

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

Как видно из уравнения (1.84) и рис. 1.6, характер зависимости $\Delta S_T^\circ = f(T)$ определяется знаком $\Delta C_{p,298}^\circ$, как и характер зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ (рис. 1.3, формула (1.43)).

* Значения S_{298}° химических соединений могут быть рассчитаны при помощи постулата Планка (см. подраздел 1.8, уравнение (1.62)).

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

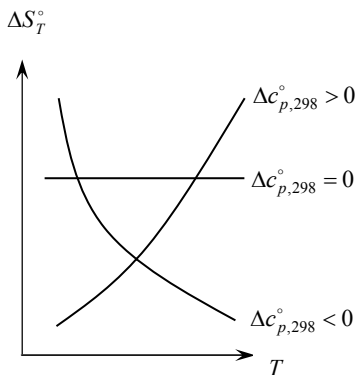


Рис. 1.6. Температурные зависимости изменения энтропии в результате одного пробега химической реакции ΔS_T° при различных знаках $\Delta C_{p,298}^\circ$

1.10. Термодинамические потенциалы как критерии равновесия и возможности протекания процессов. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца

Записав объединенное выражение первого и второго законов термодинамики (1.69), выразим из него элементарную полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV. \quad (1.85)$$

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

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) = -d(U - TS). \quad (1.86)$$

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

$$\delta A' = -dF_{V,T}; \quad (1.87)$$

$$A' = -\Delta F_{V,T}. \quad (1.88)$$

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

$$\begin{aligned} \delta A' &= -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) + d(pV) = \\ &= -d(U - TS + pV). \end{aligned} \quad (1.89)$$

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

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

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

Обе новые функции состояния (F и G) являются примерами так называемых термодинамических потенциалов*. *Термодинами-*

* В качестве таковых могут выступать и другие функции состояния, в частности внутренняя энергия U и энтальпия H .

ческий потенциал (Π) представляет собой такую функцию состояния, убыль которой ($-\Delta\Pi$) при обратимом переходе системы из исходного состояния в конечное при условии постоянства двух соответствующих параметров (x, y), называемых собственными параметрами, равна максимальной полезной работе системы:

$$\delta A' = -d\Pi_{x,y}; \quad (1.92)$$

$$A' = -\Delta\Pi_{x,y}. \quad (1.93)$$

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

$$\delta A' \leq -d\Pi_{x,y} \quad (\delta A' \leq -dF_{V,T}, \delta A' \leq -dG_{p,T}), \quad (1.94)$$

$$A' \leq -\Delta\Pi_{x,y} \quad (A' \leq -\Delta F_{V,T}, A' \leq -\Delta G_{p,T}). \quad (1.95)$$

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

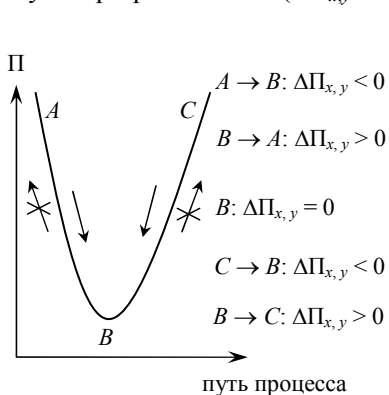


Рис. 1.7. Термодинамический потенциал как критерий равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов (при $x, y = \text{const}$)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.96)$$

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

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.97)$$

Если реакция протекает при стандартных условиях, то

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ или } \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.98)$$

Значения ΔH_T° , ΔS_T° можно рассчитать по формулам (1.47), (1.84) соответственно. Для быстрых и не требующих высокой точности (оценочных) расчетов величину ΔG_T° вычисляют по формуле

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.99)$$

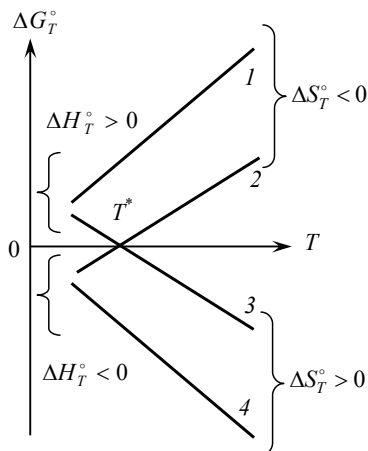


Рис. 1.8. Температурные зависимости стандартного изменения энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции (ΔG_T°) при различных знаках ΔH_T° , ΔS_T° (при $T = T^*$ $\Delta G_T^{\circ} = 0$)

Уравнения (1.96), (1.98) или (1.99) можно использовать для выбора интервала температур, в котором самопроизвольно способна протекать та или иная химическая реакция. Действительно, поскольку химическая реакция возможна при $\Delta G_T < 0$ (при стандартных условиях $\Delta G_T^{\circ} < 0$), а изменение энтальпии (ΔH_T°) и энтропии (ΔS_T°) в ходе реакции может быть как больше, так и меньше нуля, возможны следующие зависимости ΔG_T (и ΔG_T°) от температуры (рассмотрим на примере ΔG_T° (формула 1.98)):

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

2) если $\Delta H_T^{\circ} < 0$ и $\Delta S_T^{\circ} < 0$, то такая реакция термодинамически возможна ($\Delta G_T^{\circ} < 0$) при низ-

ких ($T < T^*$) и невозможна ($\Delta G_T^{\circ} > 0$) при высоких ($T > T^*$) температурах (рис. 1.8, линия 2);

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

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

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

Как видно из рис. 1.8, при низких температурах возможны ($\Delta G_T^{\circ} < 0$) экзотермические реакции ($\Delta H_T^{\circ} < 0$, линии 2, 4), а при высоких – реакции, протекающие с увеличением энтропии ($\Delta S_T^{\circ} > 0$, линии 3, 4). Таким образом, возможность протекания химической реакции при низких температурах определяется, в основном, первым (ΔH_T°), а при высоких – вторым ($-T\Delta S_T^{\circ}$) слагае-

мыми в уравнении (1.98). Иначе говоря, при низких температурах преобладает *энтальпийный*, а при высоких – *энтропийный фактор* возможности протекания химической реакции, т. е. вклад энтропии в вероятность самопроизвольного протекания химической реакции растет с ростом температуры.

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

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV. \quad (1.100)$$

Дифференцируя последнее равенство, получаем

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

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

$$dG = dF + pdV. \quad (1.101)$$

Интегрируя последнее равенство, получим формулу

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (1.102)$$

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

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

получаем уравнение

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT, \quad (1.103)$$

где Δn – изменение числа молей *газообразных* веществ в результате *одного пробега* реакции (см. формулу (1.24), подраздел 1.3).

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

$$\Delta G \approx \Delta F. \quad (1.104)$$

1.11. Характеристические функции. Уравнения Гиббса – Гельмгольца

Характеристической функцией называют такую термодинамическую функцию (функцию состояния), при помощи которой и ее частных производных можно выразить в явном виде *любое*

термодинамическое свойство системы. Характеристическими функциями являются внутренняя энергия $U = U(S, V)$, энтальпия $H = H(S, p)$, а также энергия Гельмгольца $F = F(V, T)$ и энергия Гиббса $G = G(p, T)^*$.

Выразим из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики (1.69) для обратимых процессов величину dU :

$$dU = TdS - pdV - \delta A'. \quad (1.105)$$

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

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.106)$$

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (1.107)$$

Сравнивая коэффициенты при dS и dV в выражениях (1.106) и (1.107), получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (1.108)$$

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

$$dG = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS; \quad (1.109)$$

$$dF = dU - pdV - Vdp - SdT - TdS. \quad (1.110)$$

Подставляя в (1.109), (1.110) выражение для dU из (1.106), получим:

$$dG = Vdp - SdT; \quad (1.111)$$

$$dF = -pdV - SdT. \quad (1.112)$$

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

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT; \quad (1.113)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.114)$$

Сопоставляя уравнения (1.111)–(1.113), получаем:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad (1.115)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (1.116)$$

Так как операторы ∂ и Δ коммутативны ($\partial\Delta = \Delta\partial$), для химической реакции (физико-химического процесса) можно записать выражения:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S; \quad (1.117)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right)_T = -\Delta p, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S. \quad (1.118)$$

Подставляя S из (1.115), (1.116) в формулы $G = H - TS$, $F = U - TS$, а ΔS из (1.117), (1.118) в выражения (1.96), (1.97), получим серию уравнений:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad (1.119)$$

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad (1.120)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p; \quad (1.121)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.122)$$

называемых уравнениями Гиббса – Гельмгольца.

1.12. Понятие о химическом потенциале.

Уравнение Гиббса – Дюгема.

Химический потенциал идеального и реального газа

Выражения (1.106)–(1.122), полученные в предыдущем подразделе, справедливы для закрытых систем (систем с постоянной массой). Для открытых же систем, масса и состав которых могут изменяться, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия и внутренняя энергия являются также функциями количества образующих данную систему индивидуальных компонентов (веществ). Рассмотрим это на примере энергии Гиббса: $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$, где n_1, n_2, \dots, n_k – это число молей 1, 2, ..., k -го компонента. Тогда выражение для полного дифференциала энергии Гиббса имеет вид:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1 \dots n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1 \dots n_k} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (1.123)$$

в котором величина

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (1.124)$$

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

Химический потенциал μ_i представляет собой бесконечно малое изменение энергии Гиббса системы, происходящее в результате изменения количества молей данного i -го компонента в системе на бесконечно малую величину dn_i при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех других, кроме i -го, компонентов. Поскольку dn_i бесконечно мало, а числа молей других компонентов не изменяются, можно говорить о том, что i -й компонент добавляется в систему (или удаляется из нее) при постоянном составе системы.

Зачастую химический потенциал μ_i относят к одному молю добавляемого компонента, тогда физический смысл химического потенциала можно сформулировать следующим образом. Химический потенциал численно равен изменению энергии Гиббса однородной многокомпонентной системы при добавлении к ней одного

моля данного компонента при постоянных температуре, давлении и составе системы (т. е. добавление должно производиться при бесконечно больших количествах всех компонентов).

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

Комбинируя уравнения (1.111), (1.123) и (1.124), получим уравнение (1.125), которое в химической термодинамике называют *фундаментальным уравнением Гиббса* для гомогенной многокомпонентной системы:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.125)$$

При постоянных p , T уравнение (1.125) после интегрирования превращается в соотношение (1.126), называемое *уравнением Гиббса – Дюгема*:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad (1.126)$$

которое часто записывают в виде

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0, \quad (1.127)$$

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

Химический потенциал i -го компонента μ_i можно выразить, аналогично (1.124), как производную функций F , H , U :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}, \quad (1.128)$$

а фундаментальное уравнение Гиббса (1.125) записать относительно любой из этих функций (F , H , U) в виде уравнений:

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.129)$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.130)$$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.131)$$

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (1.132)$$

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

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

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i; \quad (1.133)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i, \quad (1.134)$$

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

Активность a_i реального газа связана с его летучестью f_i соотношением

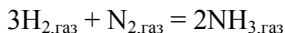
$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}, \quad (1.135)$$

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



ЗАДАЧИ

Задача 1.1. Рассчитать значение Q_V для реакции



при $T = 298 \text{ K}$, если известно, что $Q_{p,298} = -91,88 \text{ кДж}$.

Решение. Выражая из (1.25) Q_V , получим

$$Q_V = Q_p - \Delta \nu RT.$$

$$\Delta \nu = 2 \text{ моль} - 4 \text{ моль} = -2 \text{ моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta \nu RT &= -2 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\times 298 \text{ K} = -4955 \text{ Дж} \approx -4,96 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$Q_{V,298} = -91,88 \text{ кДж} - (-4,96 \text{ кДж}) = -86,92 \text{ кДж}.$$

Задача 1.2. Используя значения стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ, вычислить стандартный тепловой эффект химической реакции



при $T = 298 \text{ K}$.

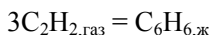
Решение. Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования из простых веществ соединений, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{CaCO}_{3,\text{тв}}$	$\text{CaO}_{\text{тв}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-1206,83	-635,09	-393,51

Согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект этой реакции ΔH_{298}° , выраженный формулой (1.29), равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CaO}_{\text{тв}}}^\circ + 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CaCO}_{3,\text{тв}}}^\circ) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-635,09) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + 1 \text{ моль} \times \\ &\quad \times (-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - \\ &\quad - (1 \text{ моль} \cdot (-1206,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = 178,23 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 1.3. Вычислить стандартный тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ K}$, используя значения стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ и стандартных теплот сгорания химических соединений. Сравнить результаты расчетов.

Решение. Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования из простых веществ, а из табл. 30 [9] – значения стандартных теплот сгорания участников реакции.

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	226,75	49,03
$\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–1299,63	–3267,58

В соответствии с формулой (1.29) тепловой эффект реакции равен:

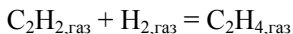
$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}}}^\circ - 3 \cdot \Delta H_{f,298,\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (49,03 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 3 \text{ моль} \cdot 226,75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -631,22 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Согласно второму следствию из закона Гесса (1.30) тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= 3 \cdot \Delta H_{\text{сгор},298,\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{\text{сгор},298,\text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}}}^\circ = \\ &= 3 \text{ моль} \cdot (-1299,63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 1 \text{ моль} \times \\ &\times (-3267,58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -631,31 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Как видно, различия в значениях ΔH_{298}° , найденных двумя разными способами, невелики и обусловлены, очевидно, погрешностями приводимых в справочной литературе величин ($\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$).

Задача 1.4. Стандартный тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ K}$ равен $-174,45 \text{ кДж}$. Чему равен тепловой эффект этой реакции при температуре 423 K ?

Решение. Принимаем, что теплоемкости участников реакции не зависят от температуры, и используем выражения (1.47), (1.48). Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников реакции.

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$
$c_{p,298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	43,93	28,83	43,56

Вычисляем $\Delta c_{p,298}^\circ$ по формуле (1.48):

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= 1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} - (1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} + 1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{H}_{2,\text{газ}}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 43,56 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 43,93 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -29,20 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Из уравнения (1.47) получаем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{423}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = -174\,450 \text{ Дж} + \\ &+ (-29,20 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (423 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -178\,100 \text{ Дж} = -178,1 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 1.5. Рассчитать абсолютную энтропию одного моля пропана при температуре 298 К и давлении $4 \cdot 10^4$ Па. Пропан считать идеальным газом.

Решение. Воспользуемся формулой (1.77). Из табл. 44 справочника [9] выписываем значение абсолютной стандартной молярной энтропии C_3H_8 : $S_{298}^\circ = 269,91 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Выражаем давление пропана в конечном состоянии в атмосферах: $p = (4 \cdot 10^4 / 101\,325) = 0,3948 \text{ атм}$, после чего по формуле (1.77) рассчитываем искомую величину абсолютной энтропии пропана:

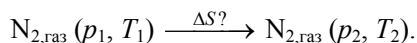
$$\begin{aligned} S_{298} &= S_{298}^\circ - R \ln p = 269,91 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - \\ &- 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln(0,3948) = 277,64 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Как видно, энтропия газа увеличилась на $7,73 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при уменьшении давления примерно в два с половиной раза по сравнению со стандартным. Изменение энтропии значительно, что указывает на сильную зависимость энтропии газа от давления. Как и следовало ожидать (см. подраздел 1.9), энтропия газа при его расширении возрастает ввиду того, что газ переходит в менее упорядоченное состояние.

Задача 1.6. Определить изменение энтропии при переходе одного моля азота из начального состояния при $p_1 = 101\,325 \text{ Па}$ и $T_1 = 298 \text{ K}$ в конечное при $p_2 = 300 \text{ Па}$ и $T_2 = 873 \text{ K}$. Найти абсолютную молярную энтропию азота в новом состоянии.

При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и равна по величине стандартной изобарической теплоемкости $c_{p,298}^\circ$. Азот считать идеальным газом.

Решение. Начальное состояние: $p_1 = 101\,325$ Па, $T_1 = 298$ К; конечное состояние: $p_2 = 300$ Па, $T_2 = 873$ К. Процесс имеет вид



Энтропия является функцией состояния, поэтому ее изменение при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути перехода. Процесс, в ходе которого изменяются два параметра состояния системы (давление и температура), можем заменить последовательностью двух простых процессов – изобарического нагревания газа и его изотермического расширения (рис. 1.9).

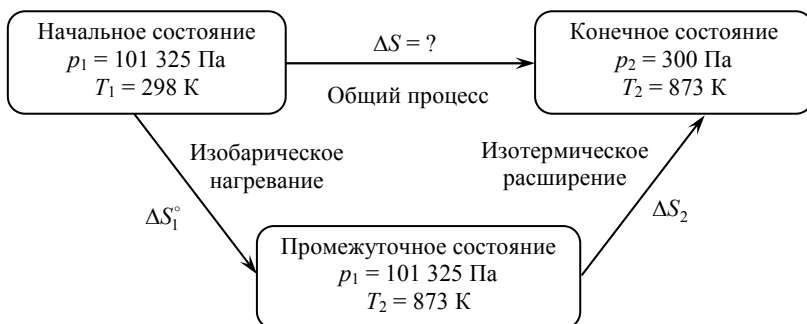


Рис. 1.9. Расчет изменения энтропии идеального газа при одновременном изменении его температуры и давления

Как следует из рис. 1.9, суммарное изменение энтропии азота в ходе общего процесса может быть найдено по следующей формуле:

$$\Delta S = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2.$$

Расчет ΔS_1° и ΔS_2 можно провести, используя уравнения (1.65) и (1.75) соответственно. Получаем:

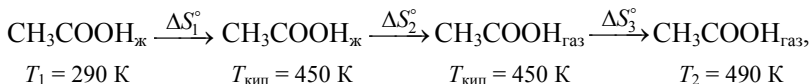
$$\begin{aligned} \Delta S &= c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = 29,12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{873 \text{ К}}{298 \text{ К}} + \\ &8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{101\,325 \text{ Па}}{300 \text{ Па}} = 133,72 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Энтропия азота в конечном состоянии (S_2) равна:

$$S_2 = S_1 + \Delta S = S_{298}^\circ + \Delta S = 191,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 133,72 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 325,22 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Задача 1.7. Рассчитать изменение энтропии при переходе одного моля уксусной кислоты (CH_3COOH) из жидкого состояния при температуре $T_1 = 290 \text{ К}$ в газообразное состояние при температуре $T_2 = 490 \text{ К}$. Давление, при котором осуществляется переход, постоянно и равно стандартному (1 атм). Температура кипения CH_3COOH при стандартном давлении составляет 450 К ($T_{\text{кип}} = 450 \text{ К}$). При расчетах принять, что тепловой эффект процесса испарения уксусной кислоты не зависит от температуры.

Решение. Суммарная схема процесса имеет вид:



где ΔS_1° и ΔS_3° – изменения энтропии при изобарическом нагревании соответственно жидкой и газообразной уксусной кислоты; ΔS_2° – изменение энтропии в результате испарения CH_3COOH .

Для расчета ΔS_1° и ΔS_3° по формуле (1.65) выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей жидкой и газообразной уксусной кислоты, которые составляют: $c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ = 123,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ = 66,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

$$\Delta S_1^\circ = c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} = 123,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{450 \text{ К}}{290 \text{ К}} = 54,23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S_3^\circ = c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} = 66,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{490 \text{ К}}{450 \text{ К}} = 5,66 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для расчета ΔS_2° по формуле (1.63) вначале находим тепловой эффект испарения CH_3COOH при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$:

$$\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ.$$

$\Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ$ и $\Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ$ равны соответственно $-484,09$ и $-434,84$ кДж · моль⁻¹, откуда $\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = 49,25$ кДж · моль⁻¹.

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ}{T_{\text{кип}}} = \frac{49\,250 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{450 \text{ К}} = 109,44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Общее изменение энтропии:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ;$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 54,23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 109,44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 5,66 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 169,33 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Задача 1.8. Используя данные таблицы стандартных термодинамических характеристик веществ, вычислить стандартное изменение энтропии в результате химической реакции



протекающей при $T = 750$ К.

Решение. Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей и стандартных молярных энтропий веществ – участников реакции:

Вещество	$\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{O}_{2,\text{газ}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
$S_{298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	130,52	205,04	188,72
$c_{p,298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	28,83	29,37	33,61

Находим величины ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ для исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= 2 \cdot S_{298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - (2 \cdot S_{298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ + 1 \cdot S_{298,\text{O}_{2,\text{газ}}}^\circ) = 2 \text{ моль} \times \\ &\times 188,72 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (2 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 205,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -88,64 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= 2 \cdot c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - (2 \cdot c_{p,298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ + 1 \cdot c_{p,298,\text{O}_{2,\text{газ}}}^\circ) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot 33,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - (1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 29,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = -19,81 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При помощи уравнения (1.84) находим ΔS_{750}° :

$$\Delta S_{750}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{750 \text{ K}}{298 \text{ K}} = -88,64 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} - \\ - 19,81 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln(750 \text{ K} / 298 \text{ K}) = -106,92 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «термодинамическая система»? На какие типы подразделяют термодинамические системы (по степени сложности, по характеру взаимодействия с окружающей средой)?
2. Что называется «термодинамическим параметром»? Какие виды термодинамических параметров вы знаете?
3. Приведите примеры экстенсивных и интенсивных параметров состояния термодинамической системы. Чем интенсивный параметр состояния отличается от экстенсивного?
4. Что такое «термодинамический процесс»? Какие виды процессов различают в термодинамике?
5. Что представляет собой «функция состояния», каковы ее основные свойства? Чем «функция состояния» отличается от «функции процесса»?
6. Сформулируйте первый закон термодинамики, приведите его математическую запись (в дифференциальной и интегральной формах), назовите все входящие в уравнения величины.
7. Что общего между теплотой и работой и чем они отличаются?
8. Получите взаимосвязь между тепловыми эффектами процессов, протекающих при постоянном давлении и постоянном объеме.
9. Что такое «энтальпия», для чего применяется эта функция состояния?
10. Запишите уравнение, связывающее тепловые эффекты химической реакции, протекающей при постоянном давлении и при постоянном объеме.
11. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него, укажите, для чего они применяются на практике.
12. Что называется «пробегом химической реакции»?
13. Что такое «стандартные условия» и «стандартное состояние», «стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ» и «стандартная теплота сгорания химического

соединения»? Для чего эти понятия и величины применяются на практике?

14. Сформулируйте определение теплоемкости. Чем отличаются средняя и истинная, удельная и молярная теплоемкости?

15. Что такое «стандартная молярная изобарная энтропия вещества», в чем она измеряется и от чего зависит?

16. Как рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого количества вещества от одной температуры до другой?

17. Запишите уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах, назовите все входящие в него величины.

18. Какая величина определяет вид зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры? Запишите уравнения, позволяющие рассчитать эту величину (с различной точностью).

19. Запишите уравнения, позволяющие рассчитать тепловой эффект химической реакции, протекающей при стандартных условиях и произвольной температуре.

20. Как рассчитать тепловой эффект фазового превращения при $p = \text{const}$ (например, испарения)?

21. Сформулируйте второй закон термодинамики, дайте его математическую запись (в дифференциальной и интегральной формах), назовите все входящие в него величины.

22. Что такое «энтропия», в чем она измеряется и от чего зависит?

23. Приведите запись второго закона термодинамики для изолированных систем. Покажите, что для таких систем изменение энтропии является критерием равновесия и возможности протекания процесса.

24. Сформулируйте третий закон термодинамики (в виде постулата Планка). Что такое абсолютная молярная стандартная энтропия вещества, в чем она измеряется и от чего зависит?

25. Как рассчитать изменение энтропии в результате протекания различных процессов (при фазовом переходе, в результате изобарного или изохорного нагревания (охлаждения) вещества, при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа)?

26. Приведите уравнения, при помощи которых можно рассчитать изменение энтропии в результате химической реакции, протекающей при произвольной температуре.

27. Как рассчитать абсолютную молярную энтропию идеального газа, находящегося при произвольных температуре и давлении?

28. Что называется термодинамическим потенциалом? Приведите примеры термодинамических потенциалов.

29. Сформулируйте критерии равновесия и возможности (направления) самопроизвольного протекания процессов в неизолированных системах (при изобарно-изотермических и изохорно-изотермических условиях).

30. Получите взаимосвязь между изменением энергии Гиббса и изменением энергии Гельмгольца в результате произвольного процесса, протекающего в неизолированной системе.

31. Как рассчитать изменение энергии Гиббса в результате химической реакции, протекающей при стандартных условиях и произвольной температуре?

32. Что такое «характеристическая функция»? В каком случае функция состояния может выступать в роли характеристической?

33. Запишите уравнения Гиббса – Гельмгольца, поясните физический смысл величин, входящих в эти уравнения.

34. Что такое «химический потенциал», в чем он измеряется и от чего зависит?

35. Приведите уравнения, иллюстрирующие физический смысл химического потенциала.

36. Запишите фундаментальное уравнение Гиббса для гомогенной многокомпонентной системы, поясните смысл входящих в него параметров.

37. Приведите примеры записи уравнения Гиббса – Дюгема. Для чего может быть использовано это уравнение?

38. От чего и как зависит химический потенциал идеального газа?

39. Что такое стандартный химический потенциал, в чем он измеряется, от чего и как зависит?

40. Запишите уравнение для расчета химического потенциала реального газа, назовите входящие в него величины.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Понятие о химическом равновесии.

Константа равновесия химической реакции, способы ее выражения

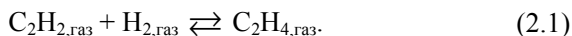
Реакции, которые могут протекать в двух противоположных направлениях, называются *обратимыми*. Состояние системы, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, называют *состоянием химического равновесия*, а концентрации участников реакции в этом состоянии – равновесными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

Устойчивое равновесие (в т. ч. химическое) характеризуется следующими общими признаками:

- 1) *неизменностью* равновесного состояния системы при сохранении внешних условий;
- 2) *подвижностью* равновесия, т. е. самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего незначительное отклонение системы от положения равновесия;
- 3) *динамическим характером* равновесия, т. е. установлением и сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
- 4) *возможностью подхода* к состоянию равновесия с двух противоположных сторон, т. е. изначально вводя в систему либо только исходные вещества, либо только продукты реакции;
- 5) *минимальным значением* энергии Гиббса G в изобарно-изотермическом (энергии Гельмгольца F в изохорно-изотермическом) процессе или экстремальным значением другой функции состояния при иных путях проведения процесса.

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

Рассмотрим обратимую реакцию



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

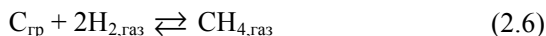
Для газофазных реакций при небольших давлениях (когда газы можно считать идеальными) константу равновесия можно выражать через парциальные давления участников реакции. Например, для приведенной выше реакции:

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

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

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

Если в обратимой реакции, протекающей при небольшом давлении, помимо газообразных веществ участвуют также чистые индивидуальные вещества в твердом или жидком состоянии, то в выражение для константы равновесия такой гетерогенной реакции входят парциальные давления (в случае K_p) или концентрации (в случае K_C) только газообразных веществ. Так, для гетерогенной реакции (2.6)



$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}^*}{p_{\text{H}_2}^{*2}}, \quad K_C = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{H}_2}^{*2}}. \quad (2.7)$$

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

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

$$[K_C] = [C]^{\Delta v}, \text{ например } [K_C] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{\Delta v},$$

$$[K_p] = [p]^{\Delta v}, \text{ например } [K_p] = \text{атм}^{\Delta v},$$

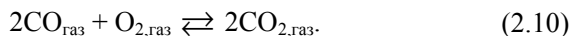
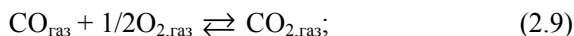
где Δv – изменение числа моль газообразных участников реакции в результате одного пробега химической реакции*:

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

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

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

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



Запишем выражения для констант равновесия этих реакций:

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

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

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

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

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

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.14)$$

где K_x – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные молярные доли реагентов; $x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$ – равновесные молярные доли участников реакции:

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

Константа равновесия K_x – безразмерная величина (поскольку она выражена через безразмерные величины – молярные доли), зависит от природы участников реакции, температуры, а также, как будет показано ниже, от общего давления в реакционной системе.

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

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

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

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

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

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

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

$$pV = nRT, \quad p_i V = n_i RT, \quad (2.19)$$

откуда

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

и Дальтона

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

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

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_2}^* p_{\text{H}_2}^*} = \frac{(C_{\text{C}_2\text{H}_4}^* RT)}{(C_{\text{C}_2\text{H}_2}^* RT)(C_{\text{H}_2}^* RT)};$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Уравнение изотермы химической реакции. Критерии равновесия и возможности протекания химической реакции

Ранее было показано, что при постоянных температуре и давлении критерием равновесия и возможности самопроизвольного протекания процесса является величина $\Delta G_{p,T}$ (подраздел 1.11).

Для химической реакции, протекающей при $p, T = \text{const}$, изменение энергии Гиббса ΔG_T можно рассчитать при помощи *уравнения изотермы химической реакции*, которое для газофазной реакции типа



имеет вид

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

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

В общем виде для газовой реакции уравнение изотермы можно записать следующим образом:

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

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

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

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

* В уравнении изотермы химической реакции (2.26), а также в уравнениях (2.27)–(2.33) величина R имеет «усеченную» размерность, без моль. Подробнее о причинах этого можно прочитать в [4].

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

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

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

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

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

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

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

* Формула (2.29) справедлива только в случае, если K_p выражена в атмосферах.

Практическая значимость уравнения (2.29) заключается в том, что с его помощью можно, с одной стороны, по определяемой экспериментально величине K_p рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° . С другой стороны, рассчитав с помощью термодинамических справочных данных ($\Delta H_{f,298}^\circ$ или $\Delta H_{\text{гор},298}^\circ$, $c_{p,298}^\circ$, S_{298}°) по уравнениям (1.29), (1.30), (1.47), (1.48), (1.83), (1.84), (1.98) величину ΔG_T° , можно с ее помощью вычислить значение константы равновесия химической реакции (не проводя эксперимента) по уравнению

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

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

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

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

или, с учетом (2.16):

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

Выражение (2.32) можно представить в виде

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

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

Тогда, если

$$\left. \begin{aligned} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &< \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &< K_p, \end{aligned} \right\} \Delta G_T < 0$$

при указанных условиях в системе возможно самопроизвольное протекание прямой реакции (образование продуктов реакции из исходных реагентов);

$$\left. \begin{aligned} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &= \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &= K_p, \end{aligned} \right\} \Delta G_T = 0$$

при этих условиях система будет находиться в состоянии равновесия;

$$\left. \begin{aligned} \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &> \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}, \\ \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} &> K_p, \end{aligned} \right\} \Delta G_T > 0$$

при этих условиях в системе возможно самопроизвольное протекание обратной реакции (образование исходных реагентов из продуктов реакции).

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

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

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

$$\left| RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \right| \leq 40 \text{ кДж, и величину } |\Delta G_T^\circ| \text{ можно считать очень}$$

большой, если $|\Delta G_T^\circ| > 40 \text{ кДж}$ (иногда в качестве критериальной величины $|\Delta G_T^\circ|$ берут 50 кДж или другую величину), в качестве критерия *приближенной* оценки возможности протекания реакции выбирают не ΔG_T , а ΔG_T° :

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

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

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

Как упоминалось ранее (подраздел 2.1), константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Количественно влияние температуры на величину константы химического равновесия выражается при помощи *уравнения изобары Вант-Гоффа*,

* Вообще, если в исходной реакционной смеси полностью отсутствуют продукты реакции, то, независимо от природы реакции и температуры, какое-то количество продуктов реакции неизбежно образуется (например, если для реакции (2.25) $p_{0,C}, p_{0,D} = 0$, то $RT \ln(p_{0,C}^{\nu_C} p_{0,D}^{\nu_D} / p_{0,A}^{\nu_A} p_{0,B}^{\nu_B}) = -\infty$, и при любом значении ΔG_T° величина $\Delta G_T < 0$, т. е. реакция идет в сторону образования продуктов (вправо)). Вместе с тем если количества образовавшихся продуктов исчезающе малы (например, аналитически неопределимы), то такую реакцию вполне можно считать *практически неосуществимой* (аналогичные рассуждения можно привести для *практически необратимых* реакций).

которое можно получить из уравнения изотермы химической реакции в виде (2.31). Продифференцировав последнее по температуре при постоянном давлении, получим:

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

так как для начальных заданных парциальных давлений участников реакции $(p_{0,i}) \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i} \neq f(T)$ и $\left(\partial \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i} / \partial T\right)_p = 0$.

Учитывая, что из уравнения изотермы химической реакции (2.31) можно получить следующее выражение:

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

приведем уравнение (2.34) к виду

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

Преобразовав уравнение (1.127) к виду

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

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

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

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

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

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

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

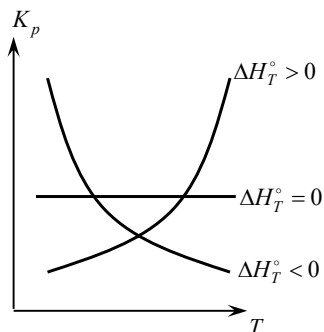


Рис. 2.1. Температурные зависимости константы равновесия K_p химических реакций при различных знаках теплового эффекта ΔH_T°

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

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

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

1) $\Delta H_T^\circ > 0$ (эндотермическая реакция, протекающая с поглощением теплоты), тогда, поскольку $R > 0$ и $T > 0$, получим $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, K_p является возрастающей функцией температуры — она возрастает с ростом температуры и уменьшается при ее уменьшении;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (2.40)$$

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

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

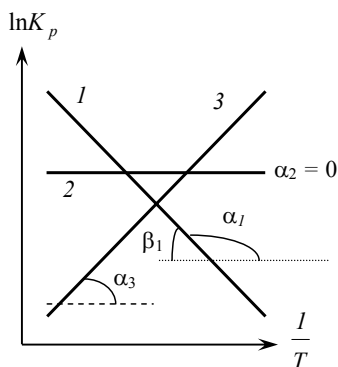


Рис. 2.2. Графическое определение теплового эффекта химической реакции ΔH° с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральной форме

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

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

с уравнением

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

получаем

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

Логарифмируя (2.43), получим формулу

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

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

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

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

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

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

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} 100\%, \quad (2.45)$$

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

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

Степень превращения можно выражать через изменение парциального давления реагента:

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i^*}{p_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} 100\%, \quad (2.46)$$

или, например, через изменение его концентрации:

$$\alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i^*}{C_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} 100\%, \quad (2.47)$$

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

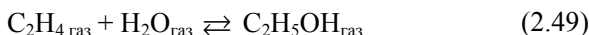
Равновесный выход i -го продукта реакции (обозначаемый чаще как x_i – молярная доля i -го продукта в реакционной смеси) – это отношение равновесного количества данного вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем:

$$x_i = \frac{p_i^*}{\sum p_i^*} = \frac{p_i^*}{P^*}, \quad x_i = \frac{p_i^*}{P^*} 100\%, \quad (2.48)$$

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

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

Рассмотрим нахождение параметров системы в состоянии равновесия на конкретном примере. Для реакции (2.49)



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

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

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

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

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

Преобразуем последнее соотношение в квадратное уравнение

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

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

Равновесные степени превращения исходных реагентов составят:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\Delta p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{0,\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{0,05 \text{ атм}}{0,6 \text{ атм}} = 0,0833 \text{ (8,33\%);}$$

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

Учитывая, что

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

равновесный выход продукта реакции составит

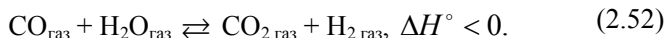
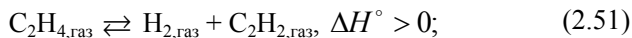
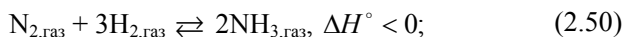
$$x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* + p_{\text{H}_2\text{O}}^* + p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^*} = \frac{0,05 \text{ атм}}{1,1 \text{ атм}} = 0,0476 = 4,76\%.$$

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

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

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

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



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

Рост температуры приводит к уменьшению $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^{*2}}{p_{\text{N}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*3}}$, при этом парциальное давление продукта реакции – аммиака ($p_{\text{NH}_3}^*$) – уменьшается, а парциальные давления исходных реагентов – азота и водорода ($p_{\text{N}_2}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$) – увеличиваются, т. е. равновесие смещается в сторону образования исходных реагентов (влево). Следовательно, равновесная степень превращения исходных веществ и равновесный выход продуктов реакции уменьшится. Уменьшение же температуры приводит к увеличению величины константы равновесия K_p экзотермической реакции (2.50), и равновесие этой реакции смещается в сторону образования продукта реакции – аммиака (вправо).

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

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

Реакция (2.51) является эндотермической ($\Delta H^\circ > 0$), в этом случае $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, следовательно, повышение температуры приводит к увеличению K_p реакции (2.51), т. е. к смещению ее равновесия вправо. Понижение температуры приведет к усилению (интенси-

фикации) экзотермического процесса – обратной реакции, таким образом, при уменьшении температуры равновесие эндотермической реакции (2.51) сместится влево, в сторону образования исходных веществ.

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

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

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

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

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

Анализ уравнения (2.53) позволяет сделать следующие выводы.

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

(рис. 2.3). Это означает, что с увеличением общего давления в системе (при $T = \text{const}$) константа равновесия

$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^{*2}}{x_{\text{N}_2}^* x_{\text{H}_2}^{*3}}$ увеличивается. Значит, при

повышении общего давления в системе увеличивается молярная доля продукта реакции – аммиака ($x_{\text{NH}_3}^*$), уменьшаются молярные доли исходных реагентов – азота и водорода ($x_{\text{N}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$), и равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, равновесная степень превращения исходных веществ и равновесный выход продуктов реакции увеличится.

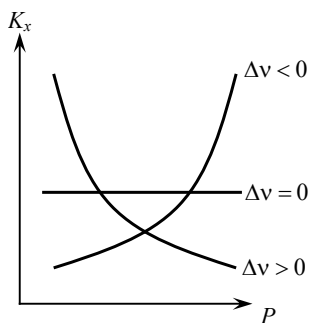


Рис. 2.3. Зависимость константы равновесия K_x химических реакций от давления при различных знаках Δv ($T = \text{const}$)

Если $\Delta v > 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с увеличением числа молей газообразных веществ (например, реакция (2.51), $\Delta v = 1$), то из (2.53) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} < 0$. Увеличение общего давления в системе (при $T = \text{const}$) приведет к уменьшению константы равновесия $K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}$, уменьшению

молярных долей продуктов реакции – ацетилена и водорода ($x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$) – и увеличению молярной доли исходного реагента – этилена ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$), т. е. равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Если $\Delta v = 0$, т. е. реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ (например, реакция (2.52)), то из (2.53) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} = 0$. Изменение общего давления в системе

никак не скажется на величине константы равновесия K_x данной реакции, следовательно, увеличение (или уменьшение) общего давления в системе никак не будет сказываться на положении химического равновесия.

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

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

Во втором же случае (при $p = \text{const}$) добавление инертных (т. е. индифферентных) газообразных примесей в систему приведет

к уменьшению парциальных давлений (концентраций) всех участников химической реакции, что, по сути, равносильно уменьшению общего давления в системе (или ее разбавлению; константа равновесия K_p химической реакции при этом останется неизменной).

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

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

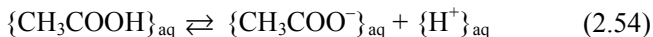
В случае реакции, протекающей без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v = 0$, реакция (2.52)), добавление в систему инертной газообразной примеси, как и изменение общего давления в системе, никак не влияет на положение равновесия, а следовательно, и на величину равновесного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

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

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

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

Если химическая реакция протекает в жидкой фазе (в жидком растворе), то при добавлении к системе растворителя равновесие в ней сместится в сторону реакции, протекающей с увеличением числа частиц; так, например, равновесие реакции диссоциации слабой кислоты в водном растворе



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

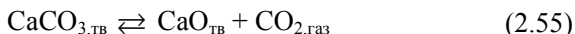
4. *Влияние изменения концентраций (парциальных давлений) участников реакции.* При добавлении к системе какого-либо участника реакции равновесие в системе, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, сместится в сторону реакции, ослабляющей это воздействие, т. е. увеличение концентраций (парциальных давлений)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

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

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

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

Так, например, если реакцию разложения карбоната кальция



проводить в закрытом сосуде (реакторе), то с течением времени реакция придет в состояние равновесия, в котором в системе будут находиться три вещества – твердые CaCO_3 и CaO и газообразный CO_2 (имеющий равновесное парциальное давление, соответ-

ствующее температуре, при которой проводится разложение карбоната кальция).

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



Задачи

Задача 2.1. Для реакции



$K_p = 12,8$ (атм) при $T = 1000$ К. Необходимо:

- 1) при помощи уравнения изотермы химической реакции рассчитать изменение энергии Гиббса реакции и сделать заключение о направлении ее самопроизвольного протекания при этой температуре, если начальные парциальные давления участников реакции составляют: $p_{0,\text{CH}_4} = 0,2$ атм, $p_{0,\text{H}_2} = 0,8$ атм;
- 2) установить, как следует изменить парциальные давления участников реакции, чтобы термодинамически возможным стало самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

Решение. 1. Используя формулу (2.31), найдем величину ΔG_{1000} :

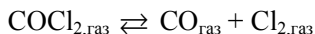
$$\begin{aligned} \Delta G_{1000} = & -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_{0,i}^{\nu_i} = -8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1000 \text{ К} \cdot \ln 12,8 + \\ & + 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1000 \text{ К} \cdot \ln \frac{(0,8)^2}{0,2} = -21 \ 186 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{1000} < 0$, при указанных условиях реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении (в сторону образования продуктов реакции).

2. Чтобы термодинамически возможным стало самопроизвольное протекание обратной реакции, необходимо таким образом изменить соотношение начальных парциальных давлений реагентов, чтобы выполнялось неравенство $\prod_i p_{0,i}^{\nu_i} > K_p$. Так, если начальные

давления CH_4 и H_2 взять равными, например, 0,05 и 0,95 атм соответственно, то будет справедливо соотношение $\frac{P_{0,\text{H}_2}^2}{P_{0,\text{CH}_4}} > K_p$, значит, $\Delta G_{1000} > 0$ и реакция может самопроизвольно протекать в обратном направлении (в сторону образования исходных реагентов).

Задача 2.2. Оценить термодинамическую возможность протекания реакции



при $T = 700$ К и стандартных условиях. Рассчитать K_p реакции при этой температуре.

Решение. Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных энтропий и стандартных молярных изобарных теплоемкостей веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{COCl}_{2,\text{газ}}$	$\text{CO}_{\text{газ}}$	$\text{Cl}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	-219,50	-110,53	0
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	283,64	197,55	222,98
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	57,76	29,14	33,93

При помощи уравнений (1.29), (1.83) и (1.48) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{\text{газ}}}^\circ + 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{Cl}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{COCl}_{2,\text{газ}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-110,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 1 \text{ моль} \cdot (-0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot (-219,50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 108\,970 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (1 \cdot S_{298,\text{CO}_{\text{газ}}}^\circ + 1 \cdot S_{298,\text{Cl}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot S_{298,\text{COCl}_{2,\text{газ}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 197,55 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 222,98 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 283,64 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 136,89 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= (1 \cdot c_{p,298,\text{CO}_{\text{газ}}}^\circ + 1 \cdot c_{p,298,\text{Cl}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot c_{p,298,\text{COCl}_{2,\text{газ}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 29,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 33,94 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 57,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 5,32 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Применяя формулы (1.47) и (1.84), находим значения соответственно ΔH_{700}° и ΔS_{700}° исследуемой реакции:

$$\Delta H_{700}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = 108\,970 \text{ Дж} + \\ + (5,32 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (700 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 111\,108,64 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{700}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298} = 136,89 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} + \\ + 5,32 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln(700 \text{ К} / 298 \text{ К}) = 141,43 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Далее, используя выражение (1.101), вычисляем ΔG_{700}° этой реакции:

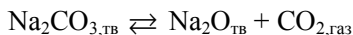
$$\Delta G_{700}^\circ = \Delta H_{700}^\circ - 700 \cdot \Delta S_{700}^\circ = 111\,108,64 \text{ Дж} - \\ - 700 \text{ К} \cdot (141,43 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 12\,107,64 \text{ Дж}.$$

$\Delta G_{700}^\circ > 0$, следовательно, данная реакция термодинамически невозможна при $T = 700 \text{ К}$ и стандартных давлениях реагентов.

По уравнению (2.30) находим величину $K_{p,700}$:

$$\ln K_{p,700} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \\ = -(12\,107,64 \text{ Дж}) / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 700 \text{ К}) = -2,08; \\ K_{p,700} = 0,125 \text{ (атм)}.$$

Задача 2.3. Оценить термодинамическую возможность протекания гетерогенной реакции



при $T = 873 \text{ К}$ и стандартных условиях (стандартом давлении)*. Рассчитать K_p реакции при $T = 873 \text{ К}$.

Решение. Выписываем из табл. 44 справочника [9] значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных энтропий и стандартных молярных изобарных теплостей участников реакции:

* В данном случае только один из участников реакции – CO_2 – находится в газообразном состоянии, его стандартное состояние: $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$. Общее давление реакционной смеси также составляет 1 атм, т. е. является стандартным.

Вещество	$\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{тв}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{тв}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-1130,80	-417,98	-393,51
$S_{298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	138,80	75,06	213,66
$c_{p,298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	111,30	68,89	37,11

При помощи уравнений (1.29), (1.83) и (1.48) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{Na}_2\text{O}_{\text{тв}}}^\circ + 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{тв}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-417,98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + (1 \text{ моль} \cdot (-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot (-1130,80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 319,31 \text{ кДж} = 319\,310 \text{ Дж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^\circ &= (1 \cdot S_{298,\text{Na}_2\text{O}_{\text{тв}}}^\circ + 1 \cdot S_{298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot S_{298,\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{тв}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 75,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 213,66 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 138,80 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 149,92 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta c_{p,298}^\circ &= (1 \cdot c_{p,298,\text{Na}_2\text{O}_{\text{тв}}}^\circ + 1 \cdot c_{p,298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot c_{p,298,\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{тв}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 68,89 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 37,11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 111,30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -5,30 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

При помощи формул (1.47) и (1.84) находим значения соответственно ΔH_{873}° и ΔS_{873}° данной реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{873}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = 319\,310 \text{ Дж} + \\ &\quad + (-5,30 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (873 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 316\,262,5 \text{ Дж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{873}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298} = 149,92 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} - \\ &\quad - 5,30 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln(873 \text{ К} / 298 \text{ К}) = 144,22 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

При помощи выражения (1.101) определяем значение ΔG_{873}° :

$$\begin{aligned}\Delta G_{873}^\circ &= \Delta H_{873}^\circ - T \Delta S_{873}^\circ = 316\,262,5 \text{ Дж} - \\ &\quad - 873 \text{ К} \cdot (144,22 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 190\,358,4 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

$\Delta G_{873}^{\circ} > 0$, поэтому если при $T = 873$ К в реакционный сосуд поместить смесь твердых Na_2CO_3 и Na_2O и углекислый газ, задав $p_{0,\text{CO}_2} = 1$ атм, то прямая реакция окажется термодинамически невозможной. Кроме того, поскольку $\Delta G_{873}^{\circ} \gg 40$ кДж, то при 873 К прямая реакция является термодинамически невозможной не только при стандартных условиях, но и при любом начальном давлении углекислого газа в системе.

По формуле (2.30) находим величину $K_{p,873}$:

$$\begin{aligned}\ln K_{p,873} &= -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT} = \\ &= -(190\,358,4 \text{ Дж}) / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 873 \text{ К}) = -26,23; \\ K_{p,873} &= 4,06 \cdot 10^{-12} \text{ (атм)}.\end{aligned}$$

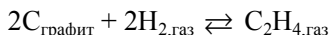
Задача 2.4. Установить связь между K_p , K_C и K_x реакций:

- 1) $2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$;
- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{тв}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{\text{тв}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$;
- 3) $\text{CH}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{тв}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$.

Решение.

- 1) $\Delta v_{\text{газ}} = 2 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = -1 \text{ моль}$; $K_p = K_C (RT)^{-1} = K_x p_{\text{общ}}^{-1}$;
- 2) $\Delta v_{\text{газ}} = 3 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = 0 \text{ моль}$; $K_p = K_C = K_x$;
- 3) $\Delta v_{\text{газ}} = 2 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = 1 \text{ моль}$; $K_p = K_C (RT) = K_x p_{\text{общ}}$.

Задача 2.5. Для реакции

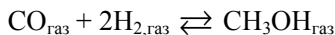


$K_p = 4,64 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^{-1}\text{)}$ при $T = 1000$ К. Рассчитать K_C реакции при этой температуре.

Решение. $\Delta v_{\text{газ}} = 1 \text{ моль} - 2 \text{ моль} = -1 \text{ моль}$. В соответствии с (2.23)

$$\begin{aligned}K_C &= \frac{K_p}{(RT)^{\Delta v}} = \frac{4,64 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^{-1}\text{)}}{((0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})^{-1} \cdot (1000 \text{ К})^{-1})} = \\ &= 3,80 \cdot 10^{-5} \text{ (л/моль)}.\end{aligned}$$

Задача 2.6. Для химической реакции



значения константы равновесия (K_p) составляют 1,95 и $6,09 \times 10^{-3} \text{ атм}^{-2}$ при температурах $T_1 = 400$ К и $T_2 = 500$ К соответ-

ственно. Рассчитать тепловой эффект этой реакции, а также величину ее K_p при $T_3 = 450$ К.

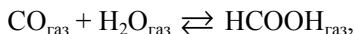
Решение. Используя уравнение (2.40), получим

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \frac{RT_1T_2 \ln(K_{p,T_2}/K_{p,T_1})}{T_2 - T_1} = \\ &= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 400 \text{ К} \cdot 500 \text{ К} \cdot \ln\left(\frac{6,09 \cdot 10^{-3}}{1,95}\right)}{500 - 400} = \\ &= -95\,930 \text{ Дж} = -95,93 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Из выражения (2.41) рассчитаем K_p при температуре $T_3 = 450$ К:

$$\begin{aligned}K_{p,T_3} &= K_{p,T_1} \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3}\right) = \\ &= 1,95 \text{ атм}^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-95\,930 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} \frac{450 \text{ К} - 400 \text{ К}}{400 \text{ К} \cdot 450 \text{ К}}\right) = 7,91 \cdot 10^{-2} \text{ атм}^{-2}.\end{aligned}$$

Задача 2.7. Определить равновесный выход НСООН и равновесные степени превращения СО и Н₂О в химической реакции



если начальные парциальные давления участников реакции составляют: $p_{0,\text{CO}} = 0,6$ атм, $p_{0,\text{H}_2\text{O}} = 0,4$ атм, $p_{0,\text{НСООН}} = 0,0$ атм, а $K_p = 12,5$ (атм⁻¹).

Решение. Начальные давления реагентов ($p_{0,i}$) заданы в условии задачи. Обозначим равновесные давления участников реакции как p_i (p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $p_{\text{НСООН}}$), а изменения их парциальных давлений к моменту установления в системе равновесия – как Δp_i (расход исходных реагентов – Δp_{CO} и $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$, а приход продукта реакции – $\Delta p_{\text{НСООН}}$).

Из уравнения химической реакции следует, что приход продукта реакции (НСООН) равен расходу каждого из исходных реагентов (СО или Н₂О), т. е. $\Delta p_{\text{НСООН}} = \Delta p_{\text{CO}} = \Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$. Поскольку продукт реакции до начала реакции в смеси отсутствовал (по условию $p_{0,\text{НСООН}} = 0,0$ атм), то его приход совпадает с его равновесным парциальным давлением: $\Delta p_{\text{НСООН}} = p_{\text{НСООН}}$. Таким образом, $\Delta p_{\text{CO}} = \Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{НСООН}}$.

Устанавливаем равновесные давления участников реакции. Равновесное давление исходного реагента, очевидно, представляет собой разность между его начальным давлением в реакционной смеси и расходом к моменту установления в системе химического равновесия. Поэтому:

$$p_{\text{CO}} = p_{0,\text{CO}} - \Delta p_{\text{CO}} = p_{0,\text{CO}} - p_{\text{НСООН}} = 0,6 - p_{\text{НСООН}};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} - \Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{НСООН}} = 0,4 - p_{\text{НСООН}}.$$

Учитывая выражения, полученные для равновесных парциальных давлений участников реакции, составляем таблицу.

Участники реакции	Давление, атм		
	$p_{0,i}$	Δp_i	p_i
СО	0,6	$p_{\text{НСООН}}$	$0,6 - p_{\text{НСООН}}$
H ₂ O	0,4	$p_{\text{НСООН}}$	$0,4 - p_{\text{НСООН}}$
НСООН	0,0	$p_{\text{НСООН}}$	$p_{\text{НСООН}}$

Записываем уравнение для константы равновесия химической реакции и определяем $p_{\text{НСООН}}$:

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

$$12,5 = \frac{p_{\text{НСООН}}}{(0,6 - p_{\text{НСООН}})(0,4 - p_{\text{НСООН}})},$$

откуда $p_{\text{НСООН}} = 0,313$ атм.

Таким образом, равновесное парциальное давление НСООН составляет $p_{\text{НСООН}} = 0,313$ атм, равновесные давления СО и H₂O равны соответственно: $p_{\text{CO}} = 0,6$ атм – $0,313$ атм = $0,287$ атм и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$ атм – $0,313$ атм = $0,087$ атм.

Делаем проверку

$$K_p = \frac{p_{\text{НСООН}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,313}{0,287 \cdot 0,087} = 12,5,$$

что согласуется с условием задачи. Таким образом, расчеты проделаны верно.

Определяем равновесный выход НСООН, используя соотношение (2.48). Общее равновесное давление смеси составляет

$$\begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HCOOH}} = \\ &= 0,287 \text{ атм} + 0,087 \text{ атм} + 0,313 \text{ атм} = 0,687 \text{ атм}; \\ x_{\text{HCOOH}} &= \frac{p_{\text{HCOOH}}}{p_{\text{общ}}} 100\% = \frac{0,313 \text{ атм}}{0,687 \text{ атм}} 100\% = 45,6\%. \end{aligned}$$

Рассчитываем равновесные степени превращения CO и H₂O, используя формулу (2.46):

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CO}} &= \frac{\Delta p_{\text{CO}}}{p_{0,\text{CO}}} 100\% = \frac{0,313 \text{ атм}}{0,6 \text{ атм}} \cdot 100\% = 52,2\%; \\ \alpha_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{0,\text{H}_2\text{O}}} 100\% = \frac{0,313 \text{ атм}}{0,4 \text{ атм}} \cdot 100\% = 78,3\%. \end{aligned}$$



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «состояние химического равновесия»? Укажите основные признаки устойчивого химического равновесия.
2. Сформулируйте закон действующих масс для состояния химического равновесия.
3. Что называется «константой равновесия химической реакции», от чего и как зависит ее величина?
4. Способы выражения константы равновесия для гомо- и гетерогенных реакций, связь между константами равновесия, выраженными различными способами.
5. Уравнение изотермы химической реакции, названия и физический смысл входящих в него параметров.
6. Выведите уравнение, связывающее параметры ΔG_T° и $K_{p,T}$, объясните физический смысл этого уравнения.
7. Сформулируйте критерии равновесия и возможности самопроизвольного протекания химических реакций: а) при стандартных условиях; б) при произвольных начальных условиях.
8. В каких случаях о направлении самопроизвольного протекания реакции можно судить по величине ΔG_T° (не рассчитывая значение ΔG_T)?
9. Запишите дифференциальную и интегральные формы уравнения изобары Вант-Гоффа. Какой параметр определяет вид зависимости константы равновесия химической реакции от температуры?

10. Аналитический и графический способы определения теплового эффекта химической реакции при помощи уравнения изобары Вант-Гоффа.

11. В каких случаях величину теплового эффекта химической реакции определяют при помощи уравнения изобары Вант-Гоффа аналитически, а в каких – графически?

12. Что представляет собой «равновесная степень превращения исходного реагента» и «равновесный выход продукта реакции», как выражают и рассчитывают эти величины?

13. Каким образом, зная начальные парциальные давления участников реакции и значение константы равновесия химической реакции, можно определить состав равновесной газовой смеси, а также равновесные степени превращения исходных реагентов и равновесные выходы продуктов реакции?

14. Сформулируйте принцип Ле Шателье – Брауна, объясните, для чего и как он может применяться.

15. Куда сместится равновесие эндотермической реакции при повышении температуры? Ответ дайте при помощи принципа Ле Шателье – Брауна, а также при помощи уравнения изобары Вант-Гоффа.

16. Получите уравнение, выражающее зависимость константы равновесия химической реакции K_x от общего давления в системе. Используя это уравнение, установите, куда сместится при повышении давления равновесие химической реакции, протекающей: а) с увеличением числа молей газообразных веществ; б) с уменьшением числа молей газообразных веществ. Сравните полученные выводы с выводами, сделанными при помощи принципа Ле Шателье – Брауна.

17. Как влияет разбавление системы инертной примесью на положение равновесия химической реакции? Сформулируйте ответы отдельно для газофазных и жидкофазных реакций.

18. Куда сместится равновесие газофазной реакции при увеличении парциального давления одного из исходных веществ (при постоянном объеме системы)? Мотивируйте ответ при помощи принципа Ле Шателье – Брауна, а также с использованием уравнения изотермы химической реакции.

19. Предложите три способа смещения равновесия реакции $\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$ в сторону образования этилена. Мотивируйте ответ.

20. Предложите два способа смещения гетерогенной реакции $\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{газ}}$ в сторону образования метана. Поясните ответы при помощи принципа Ле Шателье – Брауна, а также с использованием различных термодинамических соотношений.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Фазовое равновесие.

Основные понятия и определения

Различают гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные) системы. *Гомогенная система* состоит из одной фазы, а *гетерогенная* – из двух и более фаз.

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

Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называют *гетерогенным*, или *фазовым*. *Составляющие систему вещества (компоненты)* – это все те химические вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и существовать вне системы длительное время**. В зависимости от числа составляющих систему веществ различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы.

Под *независимыми компонентами* понимают вещества, число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии. *Число независимых компонентов* – это наименьшее количество составляющих систему веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы системы. Состав системы чаще всего выражают в массовых или молярных долях или в соответствующих процентах. Число независимых компонентов k может быть равным числу со-

* Примером такого исключения является система N_2-NH_3 , которая расслаивается на две газовые фазы при давлениях свыше нескольких тысяч атмосфер (при $p > 6 \cdot 10^3$ атм для $T = 400$ К или при $p > 9 \cdot 10^3$ атм для $T = 420$ К [9]).

** Так, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются $NaCl$ и H_2O , из которых можно составить данную систему (но не ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-).

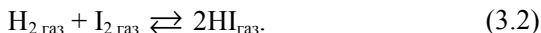
ставляющих систему веществ s или быть меньше s , если в системе протекают какие-либо химические реакции:

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

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

Рассмотрим применение уравнения (3.1) к различным системам.

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



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

$$K_C = \frac{C_{\text{HI}}^{*2}}{C_{\text{H}_2}^* C_{\text{I}_2}^*} \quad (\text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{HI}}^{*2}}{p_{\text{H}_2}^* p_{\text{I}_2}^*}). \quad (3.3)$$

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

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



При равновесии в системе в данном случае выполняются следующие соотношения:

$$K_C = C_{\text{NH}_3}^* C_{\text{HCl}}^* \quad (\text{или} \quad K_p = p_{\text{NH}_3}^* p_{\text{HCl}}^*), \quad (3.5)$$

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

$$C_{\text{NH}_3}^* = C_{\text{HCl}}^* \text{ (или } p_{\text{NH}_3}^* = p_{\text{HCl}}^* \text{)}. \quad (3.6)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Диаграмма состояния гетерогенной системы – это графическое выражение взаимосвязи между p , T и составами отдельных

фаз равновесной системы. На диаграммах состояния различают фигуративные и фазовые точки.

Фазовой точкой называют точку, характеризующую на диаграмме состояния давление, температуру и состав отдельной фазы.

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

3.2. Условия равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса

Основным законом фазового равновесия является правило фаз Гиббса, которое легко вывести из термодинамических условий равновесия в гетерогенных системах. Рассмотрим систему, состоящую из трех фаз (фаза I, фаза II и фаза III). *Условия равновесия* для этой системы можно записать следующим образом:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Система может быть также трехвариантной и т. д.

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

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

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

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

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

Правило фаз Гиббса, выраженное в виде соотношений (3.17), (3.18), можно использовать в качестве необходимого, но не достаточного условия равновесия в гетерогенной системе. Так, например, если в двухкомпонентной системе, на которую оказывают влияние два внешних параметра, экспериментально установлено

наличие пяти фаз, то, согласно (3.18), система не достигла состояния равновесия (поскольку в этом случае должно быть $\Phi \leq 4$).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$p^{\text{I}} = p^{\text{II}}, \quad T^{\text{I}} = T^{\text{II}}, \quad \mu^{\text{I}} = \mu^{\text{II}}. \quad (3.22)$$

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

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

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

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

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

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

откуда, проведя необходимые преобразования, получаем:

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

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

Подставляя в (3.26) выражение $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}}$ (подраздел 1.9, формула (1.63)), получим для обратимых изотермических фазовых переходов:

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

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

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

* Черта над символом означает, что мы имеем дело с молярной величиной.

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

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

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

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

то

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

откуда

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

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

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

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

Анализируя уравнение (3.29), можно сделать ряд выводов. Во-первых, поскольку для процессов сублимации и испарения

$\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$, то для этих переходов $\frac{d \ln p}{dT} > 0$, $\frac{dp}{dT} > 0$, и p является

возрастающей функцией температуры, т. е. давление насыщенного пара при этих фазовых переходах возрастает с увеличением температуры. Во-вторых, поскольку $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$, то

$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{субл}} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{исп}}$, и кривая сублимации имеет больший наклон к

оси температур на диаграмме состояния.

Из выражения (3.29) легко получить *интегральные формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса* (аналогично тому, как это

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

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

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

Уравнение (3.30) показывает, как зависит давление насыщенного пара от температуры. Оно представляет собой уравнение прямой линии в координатах $\ln p = f(1/T)$. На рис. 3.1 прямая 1 соответствует процессу сублимации, а прямая 2 – процессу испарения. Определив графически $\text{tg} \alpha_1$ ($\text{tg} \beta_1$), $\text{tg} \alpha_2$ ($\text{tg} \beta_2$), легко рассчитать $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$:

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

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

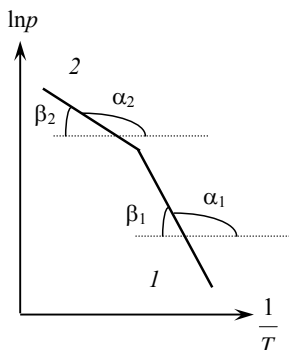


Рис. 3.1. Графическое определение тепловых эффектов сублимации (1) и испарения (2) с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса

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

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}; \quad (3.32)$$

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

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

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

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

При этом необходимо отметить следующее. Поскольку молярные объемы конденсированных фаз близки ($\bar{V}_{\text{ж}} \approx \bar{V}_{\text{тв}}$), изменение объема вещества при плавлении очень мало. Так как $\Delta V_{\text{пл}} \ll \Delta V_{\text{исп}}$, $\Delta V_{\text{пл}} \ll \Delta V_{\text{субл}}$, то $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл}} \gg \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{исп}}$, $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл}} \gg \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{субл}}$; на диаграмме состояния однокомпонентной системы зависимость $p = f(T)$ для процесса плавления имеет наибольший наклон и изображается в виде практически прямой линии, проходящей почти вертикально (коэффициент $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{пл}}$ очень велик). Из вышесказанного следует, что температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления p (в отличие от температур испарения или сублимации, зависимость которых от давления выражена значительно сильнее), поэтому (3.34) можно записать как

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}}. \quad (3.35)$$

Таким образом, величина $\Delta T / \Delta p$ численно равна изменению температуры плавления вещества при изменении давления на единицу*.

* Для процесса плавления воды $\Delta T / \Delta p \approx -7,5 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$, т. е. повышение давления на 1 атм снижает точку плавления льда всего на 0,0075 К.

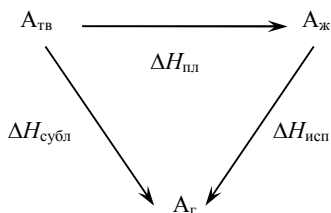


Рис. 3.2. Термохимический цикл для расчета теплоты плавления вещества $\Delta H_{\text{пл}}$ в тройной точке

Если в равновесии находится три фазы одного и того же вещества (например, твердое, жидкое и пар), то это будет так называемая *тройная точка*. В тройной точке выполняется соотношение (3.36):

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

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

3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

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

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

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

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

(диаграммы в координатах $p - T$), изображающих зависимость состояния однокомпонентной системы от естественных внешних параметров: p и T .

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

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

Согласно *принципу соответствия*, на диаграмме состояния в равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой *геометрический образ* – *плоскость (поле), линия, точка*. Например, фаза на плоской (двумерной) диаграмме состояния однокомпонентной системы изображается *полем*, представляющим собой совокупность *фигуративных точек*, соответствующих определенному состоянию равновесной системы. Равновесия двух фаз изображаются *линиями*, разграничивающими эти поля. Равновесие трех фаз изображается *точкой* пересечения этих линий, называемой *тройной точкой*.

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

На рис. 3.3 представлена типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы в $p - T$ -координатах. На диаграмме можно выделить три фазовые области (фазовых поля): «кристалл», «жидкость» и «пар». Кристаллическое состояние вещества («кристалл») наиболее устойчиво при высоких давлениях и низких температурах (выше и левее

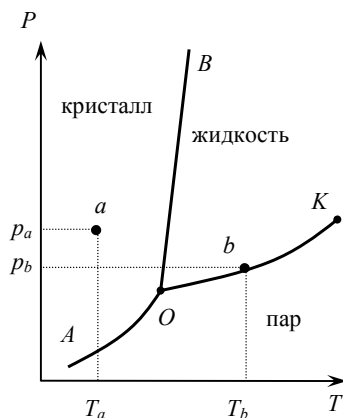


Рис. 3.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (при отсутствии полиморфных превращений)

АОВ). При низких давлениях и высоких температурах (ниже и правее *АОК*) вещество существует в виде газообразной фазы («пар»). Жидкое состояние вещества («жидкость») наиболее устойчиво при средних температурах и давлениях (между линиями *ОВ* и *ОК*).

В этих областях (полях) число фаз $\Phi = 1$ и, согласно правилу фаз Гиббса (3.14), $f = k - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, т. е. в этих областях система бивариантна. Это означает, с одной стороны, что для однозначного описания однофазной системы (например, кристалла – фигуративная точка «а») необходимо указать оба характеризующих ее параметра – температуру и давление (T_a и p_a). С другой стороны, наличие у системы в точке «а» двух степеней свободы ($f = 2$) позволяет в широких пределах (внутри фазового поля «кристалл») независимо друг от друга произвольно изменять оба параметра (p и T) без изменения числа ($\Phi = 1$) и природы («кристалл») составляющих систему фаз.

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

$\frac{dp}{dT} > 0$), поэтому кривая *ОВ* имеет положительный (вправо) на-

клон к оси абсцисс (температур). Кривые *АО*, *ОК* и *ОВ* соответствуют двухфазным равновесиям: «кристалл» – «пар», «жидкость» – «пар» и «кристалл» – «жидкость» соответственно. При этих условиях $\Phi = 2$ и $f = 3 - 2 = 1$, т. е. система является моновариантной. Для описания такого состояния системы необходимо указать только один параметр (независимый): температуру или давление, величину второго (зависимого параметра) можно определить из уравнения Клапейрона – Клаузиуса. С другой стороны, если мы хотим, чтобы фигуративная точка системы оставалась на фазовой линии

(например, точка «b» на кривой испарения), то изменяя температуру системы, мы должны соответствующим образом изменять и давление – увеличивать при возрастании T и наоборот.

На диаграмме состояния, приведенной на рис. 3.3, имеется две особые точки – O и K . Точка O называется *тройной точкой* и выражает условия, при которых в системе в равновесии находятся одновременно три фазы – твердая, жидкая и газообразная. Так как $\Phi = 3$, то $f = 3 - 3 = 0$, т. е. система в этой точке невариантна (безвариантна). Это означает, что в однокомпонентной системе три фазы («кристалл», «жидкость» и «пар») в равновесии будут находиться только при определенных значениях температуры ($T_{\text{тр.т}}$) и давления ($p_{\text{тр.т}}$). Если мы изменим хотя бы один параметр ($T_{\text{тр.т}}$ или $p_{\text{тр.т}}$), то в системе произойдет процесс, приводящий к исчезновению одной или двух фаз. Таким образом, в тройной точке мы не в состоянии изменить ни один параметр системы без изменения (уменьшения) числа фаз в системе. С другой стороны, параметры тройной точки (температура – $T_{\text{тр.т}}$, и давление – $p_{\text{тр.т}}$) зависят только от природы вещества, что позволяет использовать температуры тройных точек различных веществ (вода, аргон и др.) в качестве реперных (точек отсчета) при построении практических температурных шкал (иначе говоря, при измерении температуры). Для воды (H_2O) эти параметры составляют: $T_{\text{тр.т}} = 0,0099^\circ\text{C} = 273,1599 \text{ K}$ и $p_{\text{тр.т}} = 610 \text{ Па} \approx 0,006 \text{ атм.}$

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

Плавление ряда веществ протекает не с увеличением (что типично), а с уменьшением объема ($\Delta V_{\text{пл}} < 0$). В этом случае $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{пл}} < 0$ и линия плавления OB имеет отрицательный

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

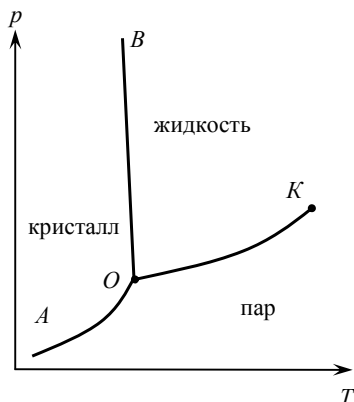


Рис. 3.4. Диаграмма состояния однокомпонентной системы в случае $\Delta V_{\text{пл}} < 0$

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

Если вещество в твердом состоянии может существовать в виде нескольких полиморфных модификаций, то вид диаграммы состояния усложняется. Область существования твердой фазы («кристалл» на рис. 3.3, 3.4) окажется разбитой на несколько фазовых полей, количество которых будет

соответствовать количеству устойчивых полиморфных модификаций вещества.

3.5. Растворы, их виды.

Способы выражения состава растворов

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух и более компонентов, состав которой можно непрерывно изменять в некоторых пределах. По *агрегатному состоянию* различают *газообразные* (смеси газов, например воздух), *жидкие* (раствор этанола или сахарозы в воде) и *твердые растворы* (сплавы, например бронзы или латуни). Различают растворы с *неограниченной* и *ограниченной* взаимной растворимостью компонентов друг в друге; среди твердых растворов выделяют растворы *замещения*, *вычитания* и *внедрения*.

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

наково и отвечает агрегатному состоянию раствора, то растворителем обычно считают то вещество, которого в растворе больше.

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

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

$$\left. \begin{aligned} x_i &= \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ или } x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%; \\ \sum x_i &= 1, \text{ или } \sum x_i(\%) = 100 \text{ мол. \%}; \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \omega_i &= \frac{m_i}{\sum m_i}, \text{ или } g_i(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%; \\ \sum g_i &= 1, \text{ или } \sum g_i(\%) = 100 \text{ мас. \%}; \end{aligned} \right\} \quad (3.39)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i &= \frac{V_i}{\sum V_i}, \text{ или } \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum V_i} 100\%; \\ \sum \varphi_i &= 1, \text{ или } \sum \varphi_i(\%) = 100 \text{ об. \%}; \end{aligned} \right\} \quad (3.40)$$

4) молярная концентрация (молярность) C_i – количество моль i -го компонента, содержащееся в 1 л (1 дм³) раствора:

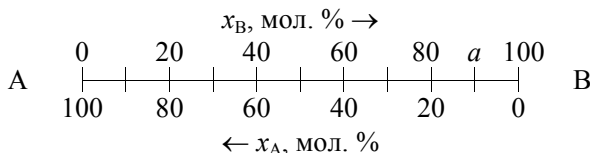
$$C_i = \frac{n_i}{V}, [C_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} = \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}; \quad (3.41)$$

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

$$\begin{aligned} m_i &= \frac{n_i}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ где } m_{\text{р-ля}} - \text{масса растворителя, кг}; \\ [m_i] &= \text{моль} \cdot (\text{кг растворителя})^{-1}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

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

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



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

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

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

Образование таких растворов происходит атермически (без теплового эффекта – теплота не выделяется и не поглощается, теплота смешения $\Delta H_{см} = 0$) и без изменения объема ($\Delta V_{см} = 0$), изменение

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

энтропии системы при образовании таких растворов такое же, как и при смешении идеальных газов:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

говорят о растворах с *отрицательными отклонениями* от идеальности (закона Рауля); образование таких растворов сопрово-

ждается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{см}} < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V_{\text{см}} < 0$).

Чем больше величина теплового эффекта процесса смешения ($\Delta H_{\text{см}}$) и изменение объема при образовании раствора ($\Delta V_{\text{см}}$), тем больше отклонение системы от идеальности. В случае, если $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta V_{\text{см}}$ невелики (по модулю), говорят о системах (растворах) с незначительными (слабыми) отклонениями от идеальности. Если же образование раствора сопровождается значительным тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{см}}$) и/или изменением объема ($\Delta V_{\text{см}}$), то говорят о значительном (сильном) отклонении раствора (системы) от идеальности.

3.6. Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля, Дальтона и Генри

Рассмотрим двухкомпонентную систему А – В, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и при любых соотношениях образуют идеальный раствор. При нагревании таких растворов в пар переходят оба компонента, поэтому пар, как и жидкость, состоит из двух веществ – А и В. Общее давление насыщенного пара над раствором (p) равно $p = p_A + p_B$, где p_A и p_B – парциальные давления насыщенного пара компонентов А и В соответственно. При этом молярные доли компонентов в паре (y_A, y_B), в соответствии с законом Дальтона, будут равны:

$$y_A = \frac{p_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p}. \quad (3.48)$$

Согласно закону Рауля, при любой заданной температуре парциальное давление насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально молярной доле этого компонента в растворе*:

$$p_A = p_{0,A} x_A, \quad p_B = p_{0,B} x_B, \quad (3.49)$$

где x_A, x_B – молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе); $p_{0,A}, p_{0,B}$ – давление насыщенного пара над чистыми жидкими компонентами А и В при данной температуре T .

* При описании равновесий «жидкость – пар» молярные доли компонентов в растворе принято обозначать x_i , а в паре – y_i .

В общем виде математическое выражение закона Рауля можно записать следующим образом:

$$p_i = p_{0,i} x_i. \quad (3.50)$$

Для идеальных растворов закон Рауля выполняется для всех компонентов при всех температурах и концентрациях. Изобразим графически, как изменяются парциальные давления насыщенного пара компонентов идеального раствора и общее давление насыщенного пара над идеальным раствором при изменении его состава.

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

$$p_A = p_{0,A} x_A, \quad p_B = p_{0,B} x_B,$$

но поскольку для двухкомпонентной системы $x_A + x_B = 1$, то $x_A = 1 - x_B$ и $p_A = p_{0,A} (1 - x_B) = p_{0,A} - p_{0,A} x_B$. Согласно закону Дальтона, $p = p_A + p_B = p_{0,A} - p_{0,A} x_B + p_{0,B} x_B$, или

$$p = p_{0,A} + (p_{0,B} - p_{0,A}) x_B, \quad (3.51)$$

т. е. общее давление пара над идеальным раствором линейно увеличивается при увеличении содержания в растворе более летучего (легкокипящего) компонента. Сравнивая (3.48) и (3.49), можно показать, что составы жидкости (x_A и x_B) и пара (y_A и y_B) связаны соотношениями:

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_{0,A}}{p}, \quad \frac{y_B}{x_B} = \frac{p_{0,B}}{p}. \quad (3.52)$$

Поскольку в данной системе более летучим является компонент В, то $p_{0,A} < p < p_{0,B}$, и из (3.52) следует, что

$$y_A < x_A, \quad y_B > x_B, \quad (3.53)$$

т. е. более летучего компонента (В) в паре больше, чем в жидкости. Таким образом, зависимость общего давления пара над раствором от состава пара (y_B) $p = f(y_B)$ проходит ниже зависимости $p = f(x_B)$ и является нелинейной (рис. 3.5).

В случае реальных растворов парциальные давления компонентов (p_A, p_B) и общее давление насыщенного пара над раствором (p) нелинейно изменяются при изменении состава раствора. При этом

сложный характер, и теоретически их предсказать трудно или вообще невозможно.

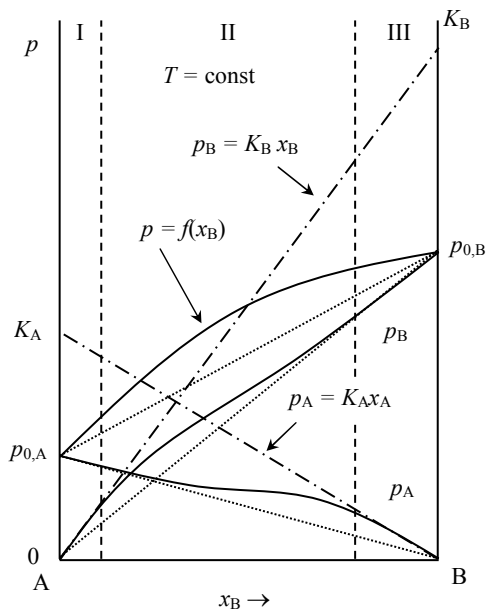


Рис. 3.6. Зависимости $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$, $p = f(x_B)$ для реальных растворов (жирные линии) с положительными отклонениями от закона Рауля при $T = \text{const}$. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для идеальных растворов (штриховые линии)

Область III – разбавленный раствор компонента A в компоненте B. В этой области, как и в области I, зависимости $p_A = f(x_B)$ и $p_B = f(x_B)$ линейны, при этом в данном случае закон Рауля ($p_B = x_B p_{0,B}$) выполняется для компонента B (растворитель), а закон Генри – для компонента A (растворенное вещество):

$$p_A = K_A x_A, \quad (3.55)$$

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

Следует отметить, что ширина областей I и III для реальных систем, как правило, не превышает 1–2 мол. %, поэтому на диаграммах состояния, построенных в реальном масштабе, эти области не всегда заметны.

Таким образом, в предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – закон Генри.

Закон Генри был установлен опытным путем на основании анализа данных о растворимости газов в жидкостях и может быть сформулирован следующим образом:

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

$$p_i = K_i x_i; \quad (3.56)$$

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

$$x_i = \frac{1}{K_i} p_i = \text{const} \cdot p_i. \quad (3.57)$$

3.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова

На рис. 3.7 приведены типичные диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» для систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии при $T = \text{const}$.

Приведенная на рис. 3.7, а диаграмма наблюдается в случае, если компоненты А и В образуют идеальный раствор. Как было показано выше, при этом зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора $p = f(x_B)$ линейна. Примерами таких систем на практике являются растворы различных стерео-изомеров, структурных изомеров (*орто*-ксилол и *пара*-ксилол), некоторых соседей в гомологических рядах (*n*-гексан C_6H_{14} и *n*-гептан C_7H_{16} , *n*-декан $C_{10}H_{22}$ и *n*-ундекан $C_{11}H_{24}$). Классическим примером идеальных растворов являются системы, содержащие различные изотопы одного и того же элемента (H_2O и D_2O , $H_2^{16}O$ и $H_2^{18}O$).

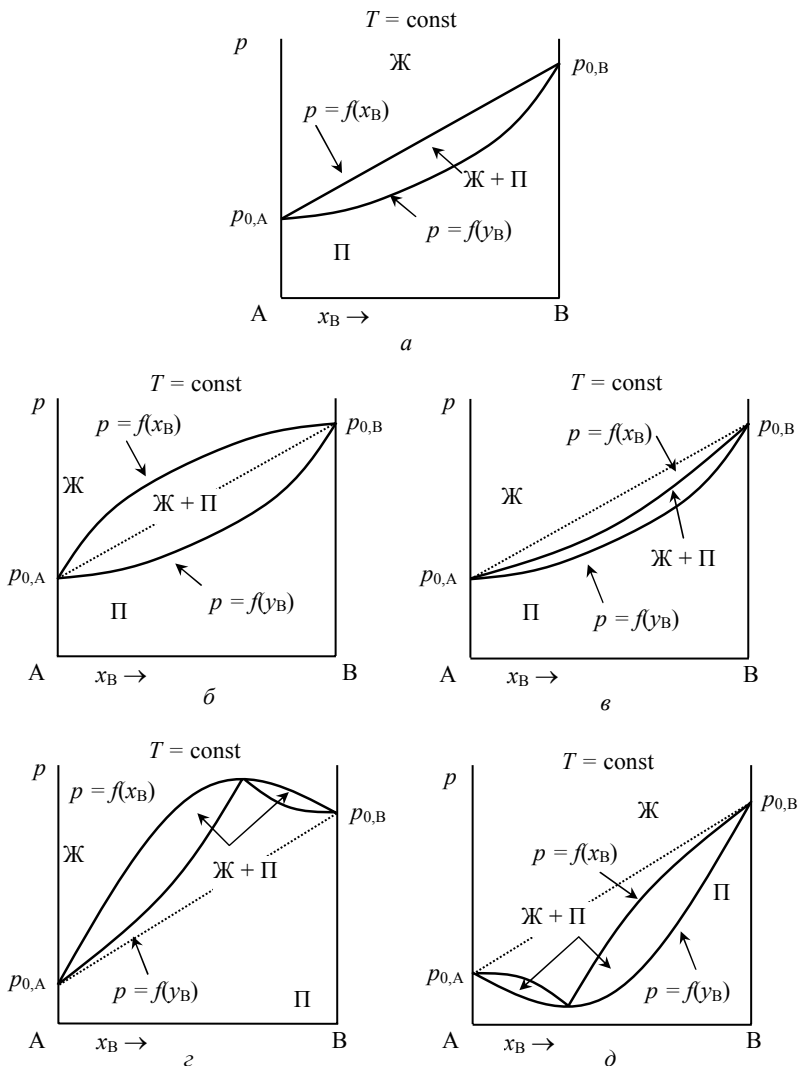


Рис. 3.7. Диаграммы состояния «жидкость – пар» (при $T = \text{const}$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием идеальных (*a*) и реальных растворов (*б–д*) с незначительными (*б, в*) и значительными (*з, д*) положительными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

Необходимо, однако, отметить, что для изотопов легких элементов при низких температурах наблюдаются значительные отклонения от идеальности (закона Рауля). Так, закону Рауля не подчиняются жидкие растворы $\text{H}_2 - \text{D}_2$, $\text{H}_2 - \text{HD}$, $^3\text{He} - ^4\text{He}$ и т. д.

Для растворов с небольшими отклонениями от идеальности диаграммы состояния имеют вид, приведенный на рис. 3.7, б, в. Если отклонения от идеальности положительны (рис. 3.7, б), то общее давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным $p > p_{\text{ид}}$ (зависимость $p_{\text{ид}} = f(x_{\text{в}})$ на рис. 3.7, б–д показана штриховой линией) и компоненты такого раствора переходят в пар легче, чем компоненты идеального раствора. Примерами систем такого рода являются системы, образованные из веществ, молекулы которых в растворе слабо взаимодействуют между собой: бензол – толуол ($\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), вода – метанол ($\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$), метанол – этанол ($\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), толуол – ацетон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$) и др.

Для систем с незначительными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля) общее давление насыщенного пара над реальным раствором меньше, чем над идеальным раствором $p < p_{\text{ид}}$ (рис. 3.7, в), перевод компонентов такого раствора в пар требует больших затрат энергии, чем перевод в пар компонентов идеального раствора.

Чем больше отклонения реального раствора от идеальности, тем больше отличается давление насыщенного пара над реальным раствором от давления насыщенного пара над идеальным раствором и тем большую кривизну имеет зависимость $p = f(x_{\text{в}})$ для реального раствора. В случае больших (значительных) отклонений растворов от идеальности (закона Рауля) на зависимости $p = f(x_{\text{в}})$ появляется экстремум: максимум (рис. 3.7, з) для растворов с сильными положительными и минимум (рис. 3.7, д) для растворов с сильными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля). Как видно из рис. 3.7, з, д, в точках экстремума зависимости $p = f(x_{\text{в}})$ (линия жидкости) и $p = f(x_{\text{в}})$ (линия пара) совпадают. Примерами систем с сильными положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля) являются системы этанол – четыреххлористый углерод ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$), вода – этилацетат ($\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), вода – этанол ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), этанол – гептан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_7\text{H}_{16}$) и др. Сильные отрицательные отклонения от идеальности (закона Рауля) проявляют системы ацетон – хлоро-

форм ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CHCl}_3$), азотная кислота – вода ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$), серная кислота – вода ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) и др.

На практике разделение жидких смесей проводят при помощи перегонки (перевод части жидкости в пар с последующей конденсацией этого пара), которую осуществляют нагреванием жидкой смеси при постоянном давлении. Учитывая это, значительный практический интерес представляют не только изотермические ($T = \text{const}$), но и изобарические ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». На рис. 3.8 показана взаимосвязь между такими диаграммами на примере систем с незначительными и значительными положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля). В приведенном примере более летучим является компонент В, давление насыщенного пара которого выше ($p_{0,B} > p_{0,A}$ при $T = \text{const}$), а температура кипения ниже ($T_B < T_A$ при $p = \text{const}$), чем у компонента А.

Верхней линии на изотермической ($T = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, а, в) соответствует нижняя линия на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, б, г). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава раствора при постоянной температуре $p = f(x_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава раствора при постоянном давлении $T = f(x_B)$ и называется *линией жидкости*.

Нижней линии на изотермической ($T = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, а, в) соответствует верхняя линия на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 3.8, б, г). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава пара при постоянной температуре $p = f(y_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава пара при постоянном давлении $T = f(y_B)$ и называется *линией пара*. Минимуму на зависимости $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ (системы с сильными отрицательными отклонениями от идеальности) отвечает максимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$, и наоборот, максимуму на зависимости давления насыщенного пара над раствором $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ (системы с сильными положительными отклонениями от идеальности) соответствует минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ (рис. 3.8, в, г). Точка экстремума на зависимостях $p = f(x_B)$ или $T = f(x_B)$ называется *azeотропной точкой* (*точкой азеотропа*), а отвечающие ей темпера-

тура и состав (при $p = \text{const}$) – температурой и составом азеотропа (азеотропным составом) соответственно. Учитывая это, системы с сильными (значительными) отклонениями от идеальности называют также *азеотропными системами* или системами с азеотропной точкой (в общем случае – точками).

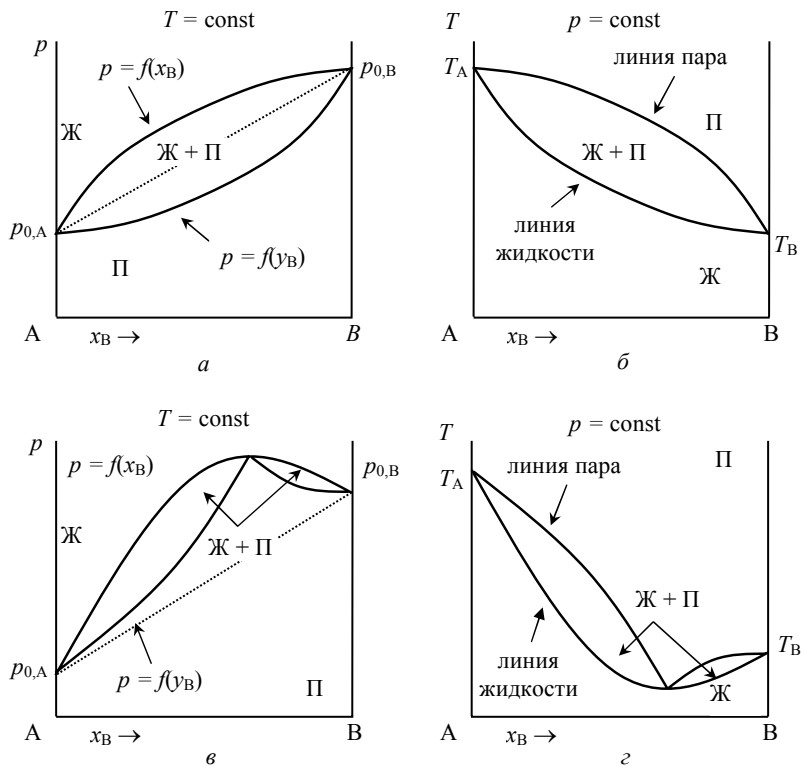


Рис. 3.8. Изотермические (а, в) и изобарические (б, г) диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а, б) и значительными (в, г) положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

Как видно из рис. 3.8, область (Ж), лежащая выше линии жидкости ($p = f(x_B)$) на изотермической ($T = \text{const}$) и ниже линии жидкости ($T = f(x_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состоя-

ния, соответствует случаю, когда устойчивой фазой является жидкость, т. е. это область существования *жидкой гомогенной системы* (Ж). При пониженном давлении (или повышенной температуре) устойчивой фазой является пар, поэтому область (П), лежащая ниже линии пара ($p = f(y_B)$) на изотермической ($T = \text{const}$) и выше линии пара ($T = f(y_B)$) на изобарической ($p = \text{const}$) диаграмме состояния – это область существования *парообразной гомогенной системы* (П). Область на диаграмме, лежащая между линиями жидкости и пара (ограниченная этими линиями), является областью существования *гетерогенных систем*, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж + П).

Рассмотрим более детально изобарическую ($p = \text{const}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы типа «жидкость – пар» с незначительными положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.9). Возьмем любую точку, лежащую в гетерогенной (двухфазной) области (Ж + П), например точку c . Эта точка является *фигуративной точкой системы*, поскольку ее положение на диаграмме определяет величину свойства системы (температуры T_c) и состав системы в целом, численно равный x_B^c . Важно отметить, что фигуративная точка гетерогенной системы *не выражает* состава фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях.

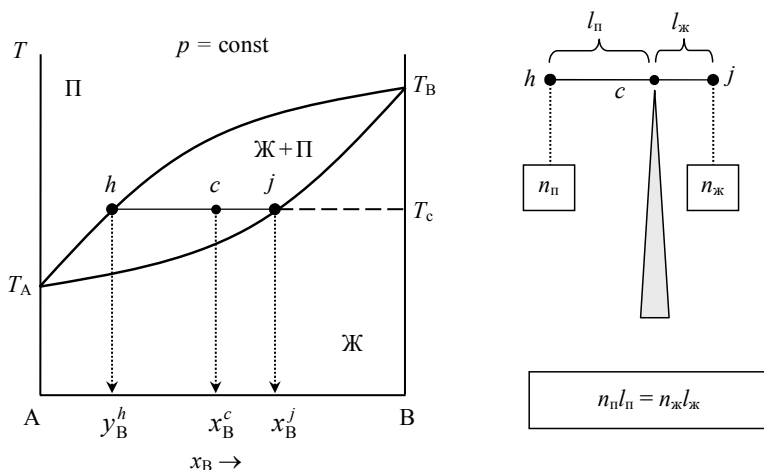


Рис. 3.9. Использование правила рычага

Для определения состава равновесных фаз гетерогенной системы через фигуративную точку c двухкомпонентной системы А – В необходимо провести отрезок hcj , параллельный оси составов, до пересечения его с граничными фазовыми линиями (линией жидкости и линией пара). Этот отрезок (hcj) называется *нодой* (или *конодой*). Точки пересечения ноды (коноды) с фазовыми (граничными) линиями выражают состав фаз, находящихся в равновесии в системе при данных условиях, и называются *фазовыми точками*. Точка h лежит на линии пара и выражает состав паровой (газовой) фазы (y_B^h), а точка j – на линии жидкости и выражает состав жидкой фазы (x_B^j). Точки h и j характеризуют свойства (параметры состояния) пара и жидкости (температуру и состав) и называются также *точками пара* и *жидкости* соответственно.

Стоит отметить, что любая точка, лежащая в областях существования гомогенных систем (Ж или П), является одновременно и фигуративной, и фазовой точкой системы, поскольку для гомогенных систем понятия система и фаза совпадают (гомогенная система состоит из одной фазы).

Учитывая вышесказанное, физический смысл линий жидкости и пара можно выразить иным образом: не через параметры системы в целом (T при $p = \text{const}$ или P при $T = \text{const}$), а через характеристики фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе. Действительно, линии жидкости ($T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$ и $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$) и пара ($T = f(y_B)$ при $p = \text{const}$ и $p = f(y_B)$ при $T = \text{const}$) выражают зависимость составов находящихся в равновесии жидкости (x_A или x_B) и пара (y_A или y_B) от температуры системы (при $p = \text{const}$) или давления в системе (при $T = \text{const}$).

Для определения количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии (сосуществующих) в гетерогенной системе, применяют *правило рычага*: *отношение количеств (масс) двух фаз, находящихся в равновесии, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы*.

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

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{ж}}} = \frac{hc}{cj}, \text{ или } n_{\text{ж}} l_{\text{ж}} = n_{\text{п}} l_{\text{п}}. \quad (3.58)$$

Это уравнение аналогично «уравнению рычага» в механике, где нода (конода) hcj отождествляется с рычагом, имеющим точку опоры в фигуративной точке c (рис. 3.9). При этом массы фаз – это аналогии грузов на концах рычага, а отрезки hc и cj – плечи рычага: hc – плечо пара ($l_{\text{п}}$), а cj – плечо жидкости ($l_{\text{ж}}$). Для вычисления масс (количеств) каждой из фаз (жидкости и пара) необходимо учесть также уравнение материального баланса (т. е. количество вещества в системе в целом n_0):

$$n_0 = n_{\text{ж}} + n_{\text{п}}. \quad (3.59)$$

Количество вещества в системе задается условиями опыта, значения плеч рычага находят из диаграммы состояния, после чего путем совместного решения системы уравнений (3.58)–(3.59) определяют массы (количества) образующих (составляющих) систему фаз.

Если состав системы выражен в молярных долях (молярных процентах), то количества сосуществующих фаз удобно выражать в молях. Если же на диаграмме состояния состав выражен в массовых долях (массовых процентах), то количества образующих систему фаз изначально удобнее выражать в единицах массы (кг, г и т. д.).

Зная координаты фазовых точек, т. е. содержание каждого из компонентов в каждой из фаз (x_A^j , x_B^j , y_A^h , y_B^h), и массы (количества) жидкой и паровой фаз ($n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{п}}$), можно определить и количество каждого из компонентов в каждой фазе ($n_{A,\text{ж}}$, $n_{B,\text{ж}}$, $n_{A,\text{п}}$, $n_{B,\text{п}}$), т. е. дать полное количественное описание гетерогенной системы (3.60):

$$\left. \begin{aligned} n_{A,\text{ж}} &= x_A^j n_{\text{ж}}, & n_{B,\text{ж}} &= x_B^j n_{\text{ж}}, \\ n_{A,\text{п}} &= y_A^h n_{\text{п}}, & n_{B,\text{п}} &= y_B^h n_{\text{п}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.60)$$

С помощью диаграмм состояния можно получить важную информацию о реальных процессах, протекающих в системе при изменении давления (при $T = \text{const}$) или температуры (при $p = \text{const}$).

Рассмотрим детально превращения, протекающие при изобарическом нагреве жидкости (двухкомпонентного раствора). Обозначим исходное состояние системы фигуративной точкой a (рис. 3.10). Исходная система имеет состав x_B^a (здесь и далее для краткости состав системы (и составляющих ее фаз) будем выражать, указывая содержание в системе одного (любого) компонента, поскольку $x_A^a = 1 - x_B^a$) и находится при температуре T_a . Поскольку точка a

лежит в гомогенной области (области жидкости), то фигуративная точка системы a является одновременно и фазовой точкой жидкости.

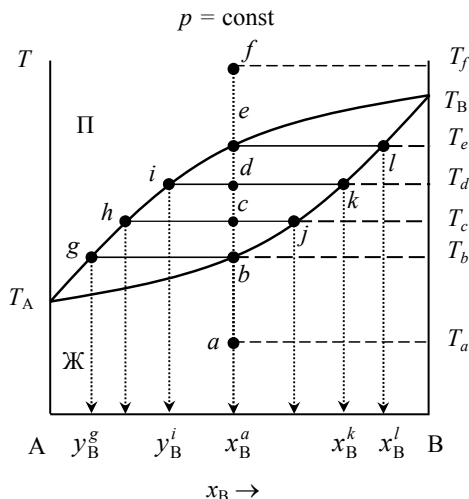


Рис. 3.10. Изобарическая диаграмма состояния двухкомпонентной системы «жидкость – пар» с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге

Изобарическому нагреванию системы соответствует, очевидно, перемещение фигуративной точки вверх по пунктирной линии af (рис. 3.10). В области температур $T < T_b$ система остается гомогенной (однофазной). При $T = T_b$ фигуративная точка системы коснется нижней кривой (линии жидкости), система при этом станет гетерогенной: в ней появится вторая фаза – пар. Поскольку фазовая точка жидкости в данном случае совпадает с фигуративной точкой системы b , состав жидкости совпадает с составом системы и равен x_B^b . Для определения состава паровой фазы проведем ноду bg до пересечения ее с линией пара. Фазовой точкой пара при $T = T_b$ является точка g , пар имеет состав y_B^g . Правило рычага для данной системы записывается в виде: $m_{\text{ж}} \cdot bb = m_{\text{п}} \cdot gb$ (поскольку плечо жидкости $bb \approx 0$), поэтому $m_{\text{п}} \approx 0$. Отсюда следует, что $m_{\text{п}} \ll m_{\text{ж}}$, т. е. при температуре T_b паровая фаза над раствором только начинает зарож-

даться (количество образующегося при $T = T_b$ пара состава y_B^g бесконечно мало). Температуру T_b называют *температурой начала кипения жидкости* (раствора) или *температурой появления первого пузырька пара* над раствором. При дальнейшем повышении температуры до $T = T_c$ фигуративная точка гетерогенной системы переместится в c , а далее в d . Состав жидкой фазы будет изменяться при этом по кривой bjk , а паровой фазы – по кривой ghi (рис. 3.10). Так, при температуре $T = T_d$ жидкость будет иметь состав x_B^k , а пар – y_B^i .

Обратим внимание на три закономерности: во-первых, пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $y_A^i > x_A^k$); во-вторых, по мере увеличения температуры пар и жидкость постепенно обогащаются менее летучим компонентом В ($T_d > T_b$, $y_B^i > y_B^g$, $x_B^j > x_B^b$); в-третьих, как видно из рис. 3.10, по мере увеличения температуры плечо жидкости увеличивается, а плечо пара уменьшается ($T_d > T_c$, $dk > cj$, $id < hc$), т. е. при повышении температуры количество жидкости, составляющей равновесную гетерогенную систему, уменьшается, а количество пара увеличивается.

Наконец, при $T = T_e$ фигуративной точкой гетерогенной системы является точка e . Фазовой точкой пара является также точка e (состав пара – $y_B^e = x_B^a$), фазовой точкой жидкости – точка l (состав жидкости – x_B^l). Нодой является отрезок el . Плечо рычага для жидкой фазы – el , плечо паровой фазы приблизительно равно нулю, поскольку в данном случае фазовая точка пара совпадает с фигуративной точкой гетерогенной системы e и количество жидкости в системе $m_{\text{ж}} \approx 0$. Отсюда следует, что $m_{\text{п}} \gg m_{\text{ж}}$, т. е. при температуре T_e жидкость практически полностью перешла в пар. Температуру T_e называют *температурой окончания кипения жидкости* (раствора) или *температурой исчезновения последней капли жидкости*. Чтобы убрать последние следы жидкости, температуру необходимо повысить на бесконечно малую величину, и тогда система полностью перейдет в пар – станет гомогенной. При дальнейшем повышении температуры, например до $T = T_f$ и выше, система будет оставаться гомогенной (однофазной) и парообразной.

Итак, при изобарическом нагревании жидкой смеси состава x_B^a от температуры T_a до T_f фигуративная точка системы перемещается по линии $abcdef$, фазовая точка раствора (жидкости) перемещается при этом по линии $abjkl$ (изменение состава раствора), а фазовая точка пара – по линии $ghief$ (изменение состава пара).

При этом происходят следующие фазовые превращения: раствор (жидкость) \rightarrow раствор + насыщенный пар \rightarrow пар.

При помощи диаграммы состояния можно решить еще одну важную проблему, связанную с *гомогенизацией гетерогенной системы*. Пусть существует гетерогенная система, характеризующаяся фигуративной точкой c (рис. 3.10). Согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), система имеет состав x_B^c , находится при температуре T_c и состоит из двух фаз (Ж + П), составы которых $- x_B^j$ (Ж) и y_B^h (П). Пусть вся система состоит из n моль вещества (из которых $n_B = nx_B^c$, $n_A = n(1 - x_B^c)$). Какими способами эту систему можно гомогенизировать, переведя полностью, например, в пар?

Указанную проблему можно решить тремя способами:

1) повысить температуру (при $p = \text{const}$): согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), чтобы систему из точки c полностью перевести в пар, ее необходимо нагреть до $T = T_e$ (точнее, до температуры, на бесконечно малую величину превышающую T_e);

2) понизить давление (при $T = \text{const}$): чтобы узнать, до какого именно предела необходимо понизить давление при $T = T_c$, чтобы система из точки c полностью перешла в пар, необходимо воспользоваться изотермической диаграммой состояния;

3) изменить состав системы (при $p, T = \text{const}$), добавив к ней тот или другой компонент: согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), чтобы систему из точки c при $T = T_c$ полностью перевести в пар, к ней необходимо добавлять компонент А, причем в таком количестве, чтобы фигуративная точка системы переместилась в точку h (точнее, в точку, отстоящую на бесконечно малую величину левее точки h). Обозначим искомое количество вещества А через x . Согласно (3.38):

$$x_B^c = \frac{n_B}{n}, \quad x_B^h = \frac{n_B}{n + x},$$

откуда

$$x = \frac{x_B^c - x_B^h}{x_B^h} n. \quad (3.61)$$

Аналогичным образом могут быть рассмотрены способы перевода системы из точки c полностью в жидкость.

В завершение следует рассмотреть применение правила фаз Гиббса к данной диаграмме (рис. 3.10). Поскольку система рассматривается при постоянстве одного из параметров ($p = \text{const}$), то правило фаз Гиббса в данном случае будет иметь вид:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.62)$$

Применим выражение (3.62) для расчета вариантности различных систем на диаграмме, приведенной на рис. 3.10.

В точке a система является гомогенной ($\Phi = 1$) и двухкомпонентной ($k = 2$), поэтому в данном случае $f_a = 2 - 1 + 1 = 2$, т. е. рассматриваемая система *бивариантна* (*дивариантна*). Это означает, что для полного описания такой системы необходимо указать два параметра: температуру и содержание любого из компонентов (А или В) в растворе. Этот же результат можно интерпретировать иначе: фигуративная точка a соответствует таким системам, у которых произвольно в некоторых пределах (в пределах нижней области (Ж) на диаграмме) можно изменять температуру и концентрацию раствора, не вызывая возникновения какой-либо новой фазы.

Аналогичным будет анализ любой фигуративной точки из области жидкости (Ж) или пара (П), в которых система однофазна.

Рассмотрим фигуративную точку d . В этом случае система гетерогенна и состоит из двух фаз: жидкости и пара ($\Phi = 2$), поэтому в данном случае $f_d = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система *моновариантна*. Это означает, что для ее описания достаточно задать лишь один из трех параметров, характеризующих систему, чтобы по диаграмме определить значения двух других. Например, указав температуру T_d , мы однозначно определяем составы сосуществующих в системе при данной температуре фаз: жидкости и пара, которым на диаграмме отвечают фазовые точки i (точка пара) и k (точка жидкости). В данном случае в качестве независимого параметра выступает температура T , а составы фаз рассматриваются как зависимые параметры: $y_B = f(T)$, $x_B = f(T)$. Поскольку $f_d = 1$, то произвольно можно изменять только один из характеризующих систему параметров, сохраняя при этом число и природу образующих систему фаз. Так, например, при понижении температуры от T_d до T_c фигуративная точка системы переместится от d к c , при этом система останется двухфазной (Ж + П), изменятся лишь составы фаз в соответствии с кривыми ih и kj . Состав раствора при температуре T_c будет выражаться фазовой точкой j , а пара – h .

Точно таким же будет рассмотрение применения правила фаз Гиббса для любой другой точки из гетерогенной области (Ж + П), а также для точек, лежащих на линии жидкости или линии пара, поскольку эти линии входят в гетерогенную область.

В заключение рассмотрим фигуративную точку, отвечающую температуре кипения чистого компонента, например T_A . В этом случае $k = 1$ (один компонент), а $\Phi = 2$ (жидкий компонент А и его насыщенный пар). При этом $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Система *инвариантна*, что означает: температура кипения чистой жидкости при заданном давлении является постоянной величиной, зависящей только от природы вещества, которая не может быть изменена.

Рассматривая двухкомпонентную систему, диаграмма состояния которой изображена на рис. 3.10, мы указывали, что для таких систем насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с раствором более летучим компонентом А ($T_A < T_B$, $p_{0,A} > p_{0,B}$, $y_A^i > x_A^k$) и что повышение температуры приводит к увеличению содержания в паре и растворе менее летучего компонента В ($T_B > T_A$ при $p = \text{const}$, $p_{0,B} < p_{0,A}$ при $T = \text{const}$). Кроме того, в гетерогенной области для таких двухкомпонентных систем всегда выполняется неравенство $x_A \neq y_A$ (различие в составах жидкости и пара, находящихся в равновесии в гетерогенных системах). Данное свойство описанных систем ($x_A \neq y_A$) положено в основу *перегонки* – метода разделения жидких смесей путем испарения части жидкости (раствора) с последующей конденсацией полученного пара.

Указанные выше закономерности не выполняются для систем с сильными (значительными) отклонениями от идеальности (закона Рауля). В качестве примера рассмотрим изотермическую ($T = \text{const}$) и изобарическую ($p = \text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» с сильными положительными отклонениями от идеальности (рис. 3.11). В этом случае более летучим является компонент В ($T_B < T_A$ при $p = \text{const}$, $p_{0,B} > p_{0,A}$ при $T = \text{const}$).

Как видно, в области, богатой менее летучим компонентом А (левая часть диаграмм), отмеченные выше закономерности выполняются: $x_B \neq y_B$ и $y_B > x_B$ ($x_A > y_A$). Для составов в правой части диаграмм (составы, богатые более летучим компонентом В) $x_B \neq y_B$, соотношение составов, находящихся в равновесии в гетерогенной области жидкости и пара, обратное: $x_B > y_B$ ($y_A > x_A$), в этом случае насыщенный пар над раствором обогащен не более, а менее летучим компонентом. В экстремальных точках (максимум на зависимости $p = f(x_B)$ при $T = \text{const}$ и минимум на зависимости $T = f(x_B)$ при $p = \text{const}$), как видно из рис. 3.11, составы находящихся в равновесии жидкости и насыщенного пара совпадают.

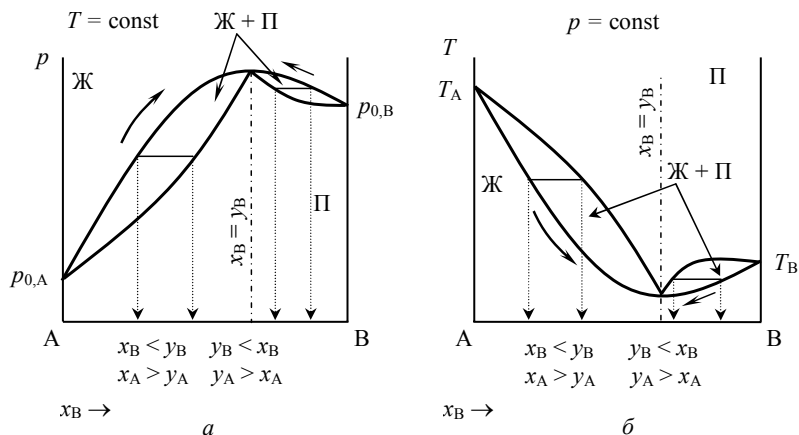


Рис. 3.11. Иллюстрация законов Коновалова на изотермической (а) и изобарической (б) диаграммах состояния «жидкость – пар» двухкомпонентной системы с положительными отклонениями от идеальности (закона Рауля)

В общем случае взаимосвязь между составами насыщенного пара и жидкости (раствора), находящихся в равновесии в гетерогенной системе, выражается при помощи *законов Коновалова*.

1-й закон Коновалова: насыщенный пар над жидким раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, увеличение содержания которого в растворе (добавление которого к раствору) приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при постоянной температуре) и уменьшению температуры кипения раствора (при постоянном давлении).

На примере диаграмм, приведенных на рис. 3.11, легко убедиться в общем характере 1-го закона Коновалова. Действительно, для составов в левой части диаграммы в гетерогенной области пар над раствором обогащен по сравнению с раствором компонентом В ($y_B > x_B$), увеличение содержания которого в растворе приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (рис. 3.11, а) и понижению температуры кипения раствора (рис. 3.11, б) (показано стрелками). Для составов же в правой части диаграммы в гетерогенной области насыщенный пар над раствором обогащен компонентом А ($y_A > x_A$), добавление которого к раствору приводит к понижению температуры кипения раствора

(при $p = \text{const}$) или увеличению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

Для азеотропных точек на диаграмме состояния справедлив 2-й закон Коновалова: в точках экстремума (максимума или минимума) общего давления насыщенного пара над жидким раствором (при $T = \text{const}$) или температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) составы находящихся в равновесии жидкой и парообразной фаз совпадают.

Математическое выражение 2-го закона Коновалова имеет вид:

$$x_B = y_B, \quad x_A = y_A. \quad (3.63)$$

Поскольку 2-й закон Коновалова, по сути, является уравнением связи, наложенным на систему в азеотропной точке, число независимых компонентов в этом случае отличается от числа составляющих систему веществ (компонентов). В данном случае число компонентов равно двум ($s = 2$, вещества А и В), число уравнений связи равно единице ($r = 1$), откуда $k = s - r = 2 - 1 = 1$, и правило фаз Гиббса имеет вид $f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. в азеотропной точке система *инвариантна*. Таким образом, в азеотропной точке нельзя изменить ни один из параметров без изменения числа фаз в системе. Иначе говоря, в азеотропной точке система ведет себя как однокомпонентная, т. е. как чистое вещество, кипящее без разложения.

Поскольку в азеотропной точке составы находящихся в равновесии насыщенного пара и жидкости одинаковы, такие смеси (называемые азеотропными) нельзя разделить при помощи перегонки (простой или фракционной).

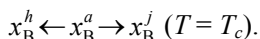
3.8. Физико-химические основы перегонки растворов. Простая перегонка. Фракционная перегонка

Различие в составах газообразной и жидкой фаз, находящихся в равновесии в двухкомпонентных (в общем случае, в многокомпонентных) системах ($x_i \neq y_i$), широко используется в лабораторной и промышленной практике для разделения жидких растворов на жидкие компоненты и для очистки загрязненных веществ методом перегонки. Различают *простую* и *фракционную перегонку*.

Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкого раствора с отводом образующегося пара и его последующей конденсацией. Жидкость, полученную путем конденсации образовавшегося в ходе перегонки пара, называют *конденсатом*, а часть исходной жидкости, не перешедшую в пар, – *кубовым остатком*. Таким образом, исходную жидкую смесь можно разделить на две жидкости, одна из которых будет обогащена компонентом А, а другая – компонентом В по сравнению с исходной жидкостью. Простая перегонка более или менее эффективна при большом различии в температурах кипения образующих систему компонентов А и В ($T_A \gg T_B$ или $T_A \ll T_B$), при очистке жидкости от небольшого количества примесей и тогда, когда не требуется высокой чистоты образующихся продуктов. Значительно более эффективным методом разделения веществ является *фракционная перегонка*, которая заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации.

Рассмотрим на конкретном примере, как осуществляется простая перегонка двухкомпонентной системы. Пусть у нас имеется жидкость состава x_B^a при температуре T_a (рис. 3.12). Для того чтобы испарить *часть* жидкости, мы должны нагреть систему до температуры T , которая является промежуточной между температурами начала и окончания кипения этой жидкости ($T_1 < T < T_2$). Пусть, например, мы нагреем систему до температуры T_c ($T_1 < T_c < T_2$), при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки *a* в точку *c*. Проведя через точку *c* ноду *hcs*, мы определим составы насыщенного пара и жидкости, находящихся в равновесии в гетерогенной системе при температуре T_c , – соответственно x_B^j и y_B^h . Охладив и сконденсировав пар состава y_B^h , мы получим *конденсат* состава x_B^h . Оставшаяся жидкость состава x_B^j представляет собой *кубовый остаток*.

Таким образом, проделав ряд операций, а именно: 1) нагрев жидкости состава x_B^a до температуры T_c (при которой часть жидкости переходит в пар); 2) отделение от системы при температуре T_c насыщенного пара состава y_B^h ; 3) конденсация этого пара с образованием жидкости состава x_B^h , мы осуществили простую перегонку жидкости (при фиксированной температуре) по схеме



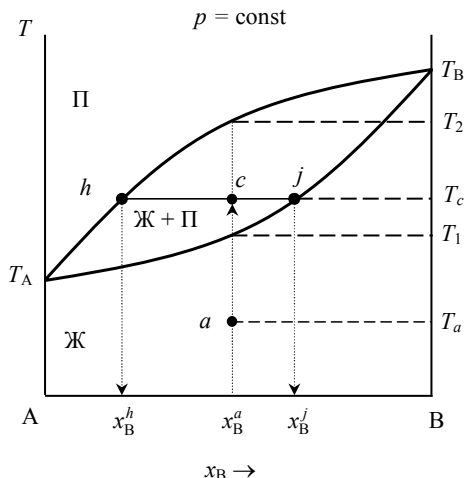


Рис. 3.12. Схематическое изображение превращений, происходящих при простой перегонке двухкомпонентной системы «жидкость – пар» при фиксированной температуре (закрытый сосуд)

Если в исходной системе содержалось всего n моль вещества (А и В), то, используя правило рычага, мы легко определим, сколько вещества (А и В) будет содержаться в конденсате (n_k) и кубовом остатке (n_o):

$$n_k = \frac{cj}{hj} n, \quad n_o = \frac{hc}{hj} n. \quad (3.64)$$

Как видно из диаграммы состояния, перегонку жидкости состава x_B^a можно производить при любой температуре T , находящейся в интервале температур между температурами начала и окончания кипения этой жидкости ($T_1 < T < T_2$) (рис. 3.12). При этом чем ближе температура перегонки (T) к температуре начала кипения жидкости (T_1), тем сильнее конденсат будет отличаться по составу от исходной жидкости, и наоборот, чем ближе температура перегонки (T) к температуре окончания кипения жидкости (T_2), тем сильнее будет отличаться по составу кубовый остаток от исходной жидкости. С другой стороны, в соответствии с правилом рычага, при $T \approx T_1$ количество конденсата, а при $T \approx T_2$ количество кубового

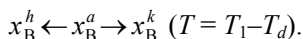
остатка будет исчезающе мало. Иными словами, при $T \approx T_2$ почти вся исходная жидкость перейдет в конденсат, состав которого будет мало отличаться от x_B^a , а при $T \approx T_1$ почти вся жидкость останется в виде кубового остатка, состав которого также будет близок к x_B^a , т. е. о практическом значении такой перегонки не может быть и речи.

Таким образом, при выборе температуры простой перегонки необходимо находить разумный компромисс между различиями в составах конденсата, кубового остатка и исходной жидкости и соотношением количеств конденсата и кубового остатка, образующихся в результате простой перегонки.

Как упоминалось в начале подраздела, простая перегонка заключается в *непрерывном* нагревании жидкого раствора с *непрерывным* отбором (и последующей конденсацией) образующегося пара. В разобранный выше примере отбор пара производился только при достижении системой определенной температуры T_c ($T_1 < T_c < T_2$) (рис. 3.12), на практике же отбор пара и перевод его в конденсат производится *во всем интервале температур*, в котором осуществляется простая перегонка.

Рассмотрим, как осуществляется простая перегонка двухкомпонентной системы на практике. Пусть имеется жидкость состава x_B^a при температуре T_a (рис. 3.13). Для простой перегонки мы нагреем эту жидкость до температуры T_d ($T_1 < T_d < T_2$), при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки a в точку d . Первый пузырек пара в этой системе образуется при температуре T_1 (температуре начала кипения), и этот пузырек пара будет иметь состав y_B^g ; соответственно, первая капля конденсата будет иметь состав x_B^g . По мере дальнейшего повышения температуры фазовая точка пара, находящегося в равновесии с жидкостью, будет перемещаться по линии ghi , а его состав будет изменяться от y_B^g до y_B^i ; соответственно, состав капель конденсата будет изменяться от x_B^g до x_B^i (в интервале температур $T_1 - T_d$), а средний состав конденсата будет промежуточным между x_B^g и $(x_B^i - x_B^h)$. Оставшийся после отделения конденсата от исходной жидкости кубовый остаток будет иметь состав x_B^k .

Таким образом, мы осуществили на практике простую перегонку жидкости (в интервале температур) по схеме



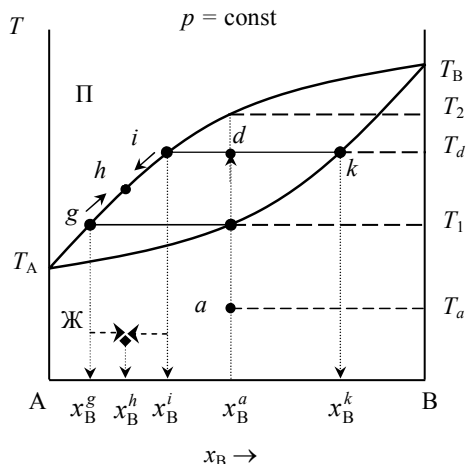


Рис. 3.13. Схематическое изображение превращений, происходящих при простой перегонке двухкомпонентной системы «жидкость – пар» в интервале температур (открытый сосуд)

Более эффективным, чем простая перегонка, способом разделения жидких растворов является фракционная перегонка, заключающаяся в многократном повторении процессов испарения части жидкости с последующей конденсацией пара. В качестве примера рассмотрим фракционную перегонку, осуществляемую в три стадии (простейший пример фракционной перегонки). Пусть исходная жидкость имеет состав x_B^a и температуру T_a (рис. 3.14). На первой стадии нагреем эту жидкость до температуры T_b , при этом фигуративная точка, характеризующая состояние системы, переместится из точки a в точку b . В соответствии с рассмотренным выше примером средний состав конденсата будет x_B^c . Кубовый остаток после первой стадии перегонки имеет состав x_B^d . На второй стадии перегонки конденсат, образовавшийся на первой стадии, нагреем до температуры T_e^* , при этом фигуративная точка,

* Температуры, при которых осуществляется перегонка на второй и третьей стадиях, специально выбираются таким образом, чтобы одна из жидкостей (конденсат или кубовый остаток), получаемая в ходе этих стадий, была максимально близка по составу к исходной жидкости.

характеризующая состояние системы, переместится в точку e . Средний состав конденсата, образовавшегося на второй стадии перегонки, будет x_B^g . Кубовый остаток после второй стадии перегонки имеет состав x_B^f , который очень близок к составу исходной жидкости x_B^a . На третьей стадии перегонки кубовый остаток состава x_B^d , оставшийся после первой стадии перегонки, нагревают до температуры T_h , при этом фигуративная точка системы переместится в точку h . Средний состав конденсата, образовавшегося на третьей стадии перегонки, будет равен x_B^i , что очень близко к составу исходной жидкости x_B^a . Кубовый остаток после третьей стадии перегонки имеет состав x_B^j .

Таким образом, в результате фракционной перегонки, осуществляемой в три стадии, из исходной жидкости состава x_B^a мы получили две жидкости, которые сильно отличаются по составу от исходной (x_B^g и x_B^j) и близки по составу к чистым компонентам А и В (рис. 3.14). Кубовый остаток состава x_B^f после второй стадии перегонки и конденсат состава x_B^i , полученный на третьей стадии перегонки, возвращают на первую стадию перегонки и перегоняют вместе с исходной жидкостью состава x_B^a .

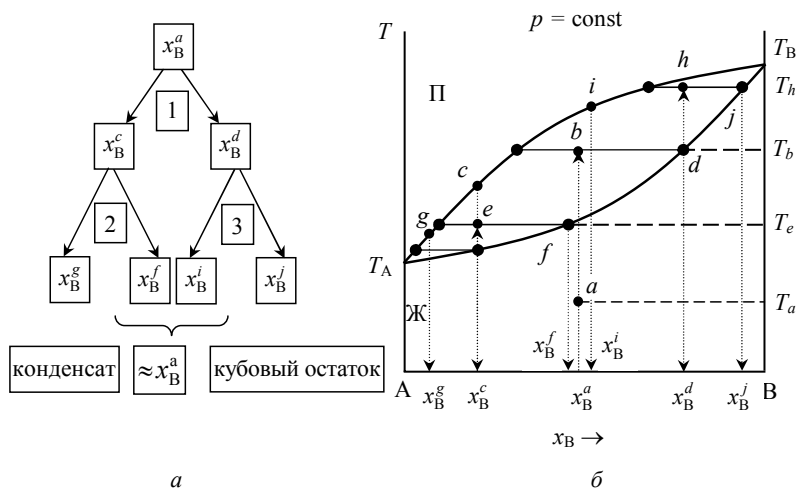


Рис. 3.14. Фракционная (трехстадийная) перегонка двухкомпонентной системы «жидкость – пар»:
 а – схема процесса; б – представление процесса на изобарической диаграмме состояния «жидкость – пар»

Перегонка систем с сильными отклонениями от идеальности (с азеотропной точкой) осуществляется таким же образом, но с небольшими отличиями. Рассмотрим, например, изобарическую диаграмму состояния «жидкость – пар» с минимумом температуры кипения (с нижней азеотропной точкой, с сильными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля)) (рис. 3.15).

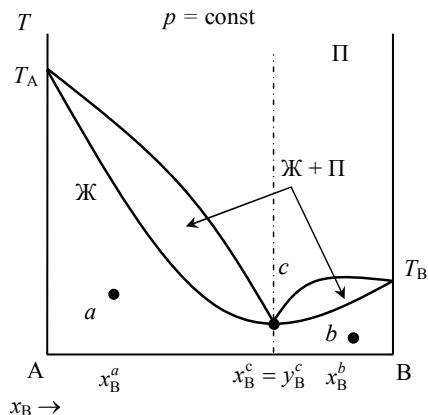


Рис. 3.15. Схематическое изображение превращений, происходящих при перегонке двухкомпонентной системы «жидкость – пар» с сильными отклонениями от идеальности (с азеотропной точкой)

Обозначим азеотропную точку буквой c , в этой точке, в соответствии со вторым законом Коновалова, $x_B^c = y_B^c$. Если исходная жидкость имеет состав x_B^a (точка a , рис. 3.15) такой, что $x_B^a < x_B^c$, то из нее путем перегонки (простой или фракционной) нельзя получить жидкость, в которой содержание компонента В будет больше, чем в жидкости азеотропного состава (x_B^c). И наоборот, если исходная жидкость имеет состав x_B^b (точка b , рис. 3.15) такой, что $x_B^b > x_B^c$, то из нее путем перегонки (простой или фракционной) нельзя получить жидкость, в которой содержание компонента В будет меньше, чем в жидкости азеотропного состава (x_B^c).

На производстве фракционную перегонку осуществляют автоматически и непрерывно и называют *ректификацией*, а аппара-

ты, в которых осуществляется ректификация, – *ректификационными колоннами*, которые бывают периодического или непрерывного действия. Ректификационные колонны могут быть тарельчатого или насадочного типа.

Рассмотрим схему и принцип действия *тарельчатой ректификационной колонны* (рис. 3.16). В ректификационной колонне жидкость, подлежащую разделению, доводят до кипения в перегонном кубе (T_k). Образующийся при кипении пар, обогащенный более легколетучим компонентом (в соответствии с 1-м законом Коновалова), поднимается на первую тарелку, проходя под колпачком. Поскольку температура на первой тарелке (T_1) меньше, чем температура в перегонном кубе ($T_1 < T_k$), то часть пара конденсируется на ней с выделением теплоты конденсации ($\Delta H_{\text{конд}} < 0$).

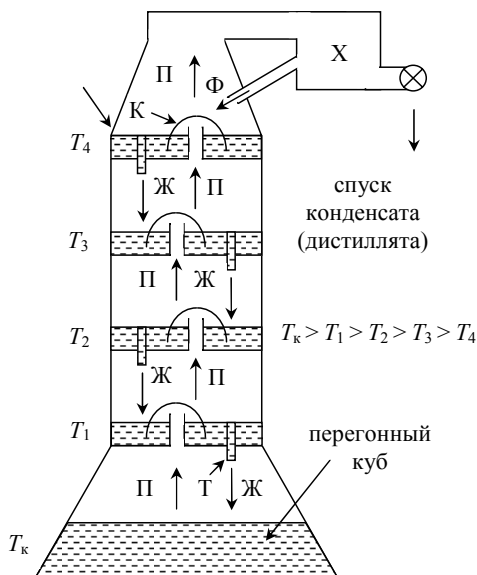


Рис. 3.16. Схема тарельчатой ректификационной колонны с четырьмя тарелками:

П – пар; Ж – жидкость; Ф – флегма;
Т – переливная трубка; К – колпачок;
Х – холодильник (конденсатор)

Эта теплота нагревает стекающую по переливным трубкам со второй тарелки, расположенной выше, и накопившуюся на первой

тарелке жидкость, часть которой вновь испаряется и поступает на следующую (вторую) тарелку через колпачок. При этом восходящий поток пара, теряя в результате контакта с жидкостью высококипящий (труднолетучий) компонент и приобретая легкокипящий (легколетучий) компонент, обогащается этим легколетучим компонентом. Жидкость же, стекающая вниз по переливным трубкам, по мере накопления ее на тарелках постепенно обогащается высококипящим (труднолетучим) компонентом. Так, от тарелки к тарелке, происходит постепенное обогащение пара легколетучим, а жидкости – труднолетучим компонентом. Пар, образующийся на последней тарелке, поступает в холодильник (конденсатор), где образует конденсат (дистиллят). Конденсат частично стекает обратно в колонну (в виде флегмы) на последнюю тарелку (для обеспечения нормального режима ее работы), а частично отбирается. При использовании ректификационной колонны с достаточным числом тарелок и при правильном режиме работы выходящий из колонны в холодильник пар представляет собой практически чистый легколетучий компонент, а оставшаяся кубовая жидкость (кубовый остаток) – практически чистый менее летучий компонент. При необходимости получения смеси определенного состава пар (или жидкость) отбирается на определенной высоте колонны (с определенной тарелки).

Тарельчатые ректификационные колонны различают по числу и конструкции тарелок, способу подачи и отбора жидкости и т. д.

Насадочные ректификационные колонны заполняют различного рода насадками (металлическими или керамическими кольцами, спиралями и др.), которые обеспечивают большую по величине и постоянно освежающуюся поверхность соприкосновения стекающей вниз жидкости с поднимающимися вверх парами. В насадочных колоннах составы жидкости и пара изменяются непрерывно по высоте колонны.

Критерием способности колонны к разделению жидкого раствора служит так называемая *эффективность колонны*, определяемая *числом теоретических тарелок* (ступеней на диаграмме состояния), необходимых для получения из жидкости состава x_i дистиллята (конденсата) состава y_i .

Ректификацию широко применяют как в промышленности, так и в лабораторной практике. Она позволяет получать в чистом или, по крайней мере, в обогащенном состоянии составные части

исходного раствора. Например, нефть или каменноугольная смола представляют собой смесь большого числа различных ценных химических соединений, причем многие выделенные в чистом виде компоненты этих смесей являются значительно более ценными продуктами, чем сами нефть или каменноугольная смола.

3.9. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – жидкость»

При смешении двух жидких веществ наблюдаются всевозможные варианты взаимной растворимости этих веществ друг в друге: от практически полной взаимной нерастворимости (например, система ртуть – вода) до неограниченной взаимной растворимости компонентов (например, система этанол – вода). Промежуточное положение занимают системы с ограниченной взаимной растворимостью, когда смесь жидкостей А и В после длительного перемешивания (взбалтывания) распадается на два слоя: насыщенный раствор А в В и насыщенный раствор В в А. Однако и в этом случае имеются области температур и составов, когда А и В образуют однородную смесь.

Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей друг в друге наблюдается в системах со значительными отклонениями от идеальности. Растворимость таких жидкостей зависит от температуры, причем в одних системах взаимная растворимость жидкостей с ростом температуры увеличивается (системы с *верхней критической температурой растворения** – ВКТР), а в других – уменьшается (системы с *нижней критической температурой растворения* – НКТР).

Для графического отображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строят диаграммы состояния в координатах $T - x$ (диаграммы состояния типа «жидкость – жидкость» или *диаграммы растворимости*). Примеры таких диаграмм для систем различных типов приведены на рис. 3.17.

* Под критической температурой растворения понимают ту температуру, при достижении которой (при нагревании (ВКТР) или охлаждении (НКТР)) составы двух находящихся в равновесии жидких фаз становятся одинаковыми, а смесь двух жидкостей становится однородной.

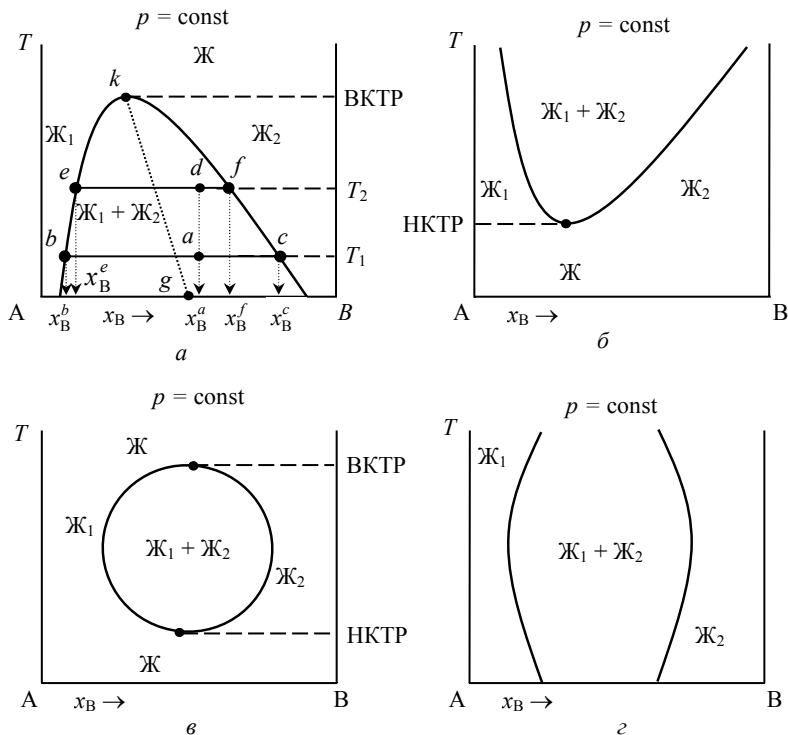


Рис. 3.17. Изобарические диаграммы состояния «жидкость – жидкость» двухкомпонентных систем с верхней (а), нижней (б) критической температурой растворения, верхней и нижней (в) критическими температурами растворения, а также систем, в которых критические температуры растворения не достигаются (г)

Диаграмма растворимости двухкомпонентной системы с ВКТР приведена на рис. 3.17, а. На этой диаграмме кривая bkc , называемая *кривой расслоения*, делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения, и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения. Фигуративные точки над кривой расслоения отвечают однофазной бивариантной системе ($f = 2 - 1 + 1 = 2$). Фигуративные точки под кривой расслоения (например, точки a или d) изображают состояние двухфазной моновариантной системы ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). Для определения составов жидких фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, через фигуратив-

ную точку системы следует провести *ноду*, которая на данной диаграмме проходит параллельно оси составов. Так, система, характеризующаяся фигуративной точкой a (и имеющая состав x_B^a), при температуре T_1 распадается на две равновесные жидкие фазы b и c , имеющие составы x_B^b и x_B^c соответственно. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что с изменением состава системы (за счет добавления к ней какого-либо компонента) при данной постоянной температуре составы находящихся в равновесии фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение (в соответствии с правилом рычага). Изменение температуры приводит к изменению состава равновесных жидких фаз. Так, при повышении температуры от T_1 до T_2 состав слоя Ж₁ изменяется по линии be (от x_B^b до x_B^e), а слоя Ж₂ – по линии cf (от x_B^c до x_B^f). При критической температуре (ВКТР) составы находящихся в равновесии жидких фаз становятся тождественными, и система, обозначенная на диаграмме точкой k , является невариантной ($f = (2 - 1) - 2 + 1 = 0$).

Положение критической точки k на диаграмме определяется по *правилу Алексеева*: середины нод, соединяющих фазовые точки равновесных жидких фаз при различных температурах, лежат на прямой линии, заканчивающейся в критической точке (линия gk на рис. 3.17, a). Линия gk проходит, как правило, не перпендикулярно оси составов.

К системам с верхней критической температурой растворения относятся системы вода – анилин ($H_2O - C_6H_5NH_2$), вода – фенол ($H_2O - C_6H_5OH$), вода – нитробензол ($H_2O - C_6H_5NO_2$) и др.

Диаграмма растворимости для системы с нижней критической температурой растворения приведена на рис. 3.17, b . Примерами таких систем являются системы вода – γ -коллоидин, вода – триэтиламин ($H_2O - N(C_2H_5)_3$), вода – 2,4,6-триметилпиридин ($H_2O - C_8H_{11}N$) и др.

В ряде случаев взаимная растворимость жидкостей повышается как при повышении, так и при понижении температуры (системы с ВКТР и НКТР). Примером такой системы (рис. 3.17, $в$) может служить система вода – никотин. В некоторых системах с расслаиванием критические температуры растворения не достигаются (рис. 3.17, $г$), так как при повышении температуры одна из жидкостей превращается в пар, а при понижении одна из жидкостей кристаллизуется. Примером такой системы служит система диэтиловый эфир – вода ($(C_2H_5)_2O - H_2O$).

Значения критических температур растворения и растворимость жидких компонентов друг в друге сильно изменяются при добавлении в систему растворимых в одном или обоих ее компонентах веществ.

Если примесь растворима только в одной жидкости, то растворимость компонентов расслаивающейся системы друг в друге уменьшается, а ВКТР возрастает. ВКТР системы фенол – вода увеличивается на ≈ 30 К при растворении в ней 3% KCl. Примеси могут вызывать расслаивание жидкости на два слоя. Неограниченно смешивающаяся пара этанол – вода распадается на два слоя из почти безводного этанола и водного раствора K_2CO_3 при насыщении спиртового раствора этой солью. Если примесь растворима в обоих слоях, то при ее добавлении взаимная растворимость жидкостей увеличивается, а ВКТР понижается, вплоть до исчезновения. Так, в присутствии достаточного количества LiI анилин и вода неограниченно смешиваются друг с другом при любых температурах.

3.10. Экстракция. Закон распределения Нернста – Шилова

Как было показано выше, смесь двух нерастворимых или ограниченно растворимых друг в друге жидкостей разделяется на два слоя, которые представляют собой в первом случае чистые вещества,

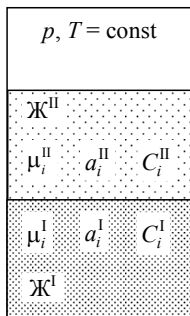


Рис. 3.18. Экстракционное равновесие между двумя жидкими растворами

а во втором – взаимно насыщенные друг другом растворы веществ, имеющие разный состав. Если в такую систему добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия третий компонент распределится между двумя слоями, образуя растворы различной концентрации (рис. 3.18). Условию химического равновесия в такой системе при $p, T = \text{const}$ отвечает равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих жидких растворах:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (3.65)$$

где верхний символ обозначает фазу, а нижний – растворенное вещество.

Химический потенциал компонента раствора (μ_i) связан с активностью этого компонента в растворе соотношением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (3.66)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента раствора; a_i – активность i -го компонента в растворе.

Подставляя выражение (3.66) в равенство (3.65), получим уравнение

$$\mu_i^{(I)} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{(II)} + RT \ln a_i^{II} \quad (3.67)$$

и преобразуем его в следующее соотношение:

$$K_i^* = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \exp\left(-\frac{\mu_i^{(II)} - \mu_i^{(I)}}{RT}\right) = e^{-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}}, \quad (3.68)$$

где K_i^* – термодинамическая константа распределения i -го компонента между фазами I и II.

Соотношение (3.68) выражает закон распределения Нернста – Шилова. Учитывая, что

$$a_i = C_i \gamma_i, \quad (3.69)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента*, запишем уравнение (3.68) в виде

$$K_i^* = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{C_i^{II} \gamma_i^{II}}{C_i^I \gamma_i^I} = K_i \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}, \quad (3.70)$$

где $K_i = \frac{C_i^{II}}{C_i^I}$ – коэффициент распределения i -го компонента между фазами (II) и (I); C_i^{II} и C_i^I – равновесные концентрации распределяющегося i -го компонента в фазах (II) и (I); γ_i^{II} и γ_i^I – коэффициенты активности i -го компонента в фазах (II) и (I).

Если фазы (I) и (II) представляют собой предельно разбавленные растворы, то $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i \rightarrow C_i$. Отсюда получаем, что отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух фазах, есть величина постоянная:

* Подробнее об активности и коэффициенте активности см. подраздел 4.2, с. 173–178.

$$K_i^* \approx K_i = \frac{C_i^{\text{II}}}{C_i^{\text{I}}} (K_i \rightarrow K_i^*). \quad (3.71)$$

В таких растворах коэффициенты распределения практически не зависят от концентрации, а значения K_i и K_i^* почти совпадают и зависят только от температуры, природы растворенного i -го вещества и природы несмешивающихся жидкостей.

Если в двухфазную равновесную систему ввести несколько веществ, то каждое из них распределяется в соответствии со своим коэффициентом распределения при данной температуре. Следует отметить, что закон распределения Нернста – Шилова в форме уравнения (3.71) применим только в случае предельно разбавленных растворов и тогда, когда распределяющееся вещество не вызывает заметного изменения взаимной растворимости жидких фаз.

Если распределившееся между двумя жидкими фазами вещество диссоциирует или образует ассоциаты молекул в одной или обеих фазах, то соотношение (3.71) изменяется. Если, например, i -й компонент CH_3COOH в фазе I диссоциирует на ионы, а в фазе II находится в виде ассоциата $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$, то закон распределения принимает вид

$$K_i = \frac{\sqrt[n]{C_i^{\text{II}}}}{C_i^{\text{I}}(1-\alpha)}, \quad (3.72)$$

где α – степень диссоциации CH_3COOH в фазе (I); n – степень ассоциации, т. е. число молекул этого вещества, объединившихся в

комплекс в фазе (II), т. е. $n = \frac{M_2}{M_1}$, где M_2 и M_1 – молярные массы

молекулярных форм CH_3COOH , существующих в фазах (II) и (I) соответственно.

Уравнение (3.72) является наиболее общим аналитическим выражением закона распределения Нернста – Шилова для предельно разбавленных растворов. Из него, как частный случай, вытекают другие аналитические формы. Так, если CH_3COOH ни в одной из фаз не диссоциирует и не ассоциирует, значит, $\alpha = 0$, $n = 1$, и равенство (3.72) принимает вид

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}}. \quad (3.73)$$

Если вещество CH_3COOH в фазе (I) не диссоциирует и не ассоциирует, а в фазе (II) ассоциирует, т. е. $\alpha = 0$, а $n > 1$, то

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\sqrt[n]{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{II}}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{I}}}. \quad (3.74)$$

При помощи закона распределения Нернста – Шилова по экспериментально найденному значению коэффициента распределения данного вещества можно определить степень его диссоциации или ассоциации в данном растворителе. Закон распределения Нернста – Шилова лежит в основе широко используемого на практике процесса экстракции.

Экстракцией называют процесс извлечения растворенного вещества из раствора при помощи второго растворителя (*экстрагента*), практически не смешивающегося с первым. Экстрагент вместе с извлеченным им веществом называют *экстрактом*, а исходный раствор, очищенный (в той или иной степени) от растворенного в нем вещества – *рафинатом*.

Часто одним растворителем является вода, другим – тот или иной органический растворитель. Как следует из закона распределения Нернста – Шилова, экстракция протекает тем эффективнее, чем сильнее коэффициент распределения K_i отличается от единицы в пользу второго растворителя (экстрагента). Так, многие органические вещества, коэффициент распределения которых между органическими растворителями и водой намного больше единицы, легко и практически полностью удаляются из водных растворов диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями.

Рассмотрим количественное описание процесса экстракции. Пусть в некотором объеме V_0 (л) исходного раствора (фаза I) растворено m (кг) вещества, подлежащего извлечению. Если после экстрагирования органическим растворителем объемом V (л) (фаза II) в водном растворе останется m_1 (кг) вещества, то при установлении равновесия в органический растворитель перейдет $(m - m_1)$ кг вещества. Тогда коэффициент распределения

$$K = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m - m_1)/V}{m_1/V_0}, \quad (3.75)$$

откуда

$$m_1 = m \frac{V_0}{V_0 + KV}. \quad (3.76)$$

После второго экстрагирования таким же объемом экстрагента (V) в водном растворе останется m_2 (кг) неизвлеченного вещества, а в экстрагент перейдет $(m_1 - m_2)$ (кг) этого вещества. Тогда при равновесии

$$K = \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} = \frac{(m_1 - m_2)/V}{m_2/V_0},$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + KV} = m \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^2.$$

После n -го экстрагирования в водном растворе останется m_n (кг) неизвлеченного вещества:

$$m_n = m \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n. \quad (3.77)$$

Так как $\frac{V_0}{V_0 + KV} < 1$, то из соотношения (3.77) следует, что чем больше n , т. е. число экстрагирований, тем меньше m_n . Таким образом, с увеличением n растворенное вещество экстрагируется полнее.

Если экстрагирование растворенного вещества производить при тех же условиях тем же суммарным ($nV = V^*$) объемом экстрагента, но однократно, то в результате однократной экстракции в исходном (водном) растворе останется m^* (кг) растворенного вещества:

$$m^* = m \frac{V_0}{V_0 + KV^*} = m \frac{V_0}{V_0 + KnV}. \quad (3.78)$$

Легко показать, что $\left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n < \frac{V_0}{V_0 + KnV}$, и, таким образом, при использовании одного и того же объема экстрагента (V) извлечение эффективнее производить при порционном (дробном) добавлении экстрагента.

Общее количество вещества, извлеченного при n -кратном экстрагировании из водного раствора, равно:

$$m - m_n = m \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n \right]. \quad (3.79)$$

Из уравнений (3.78), (3.79) следует, что данным количеством растворителя можно значительно полнее извлечь растворенное вещество из другого растворителя, если производить экстракцию не сразу всем объемом V^* (л) этого растворителя (экстрагента), а последовательно несколькими порциями $V = \frac{V^*}{n}$ (л), при этом увеличение числа последовательных стадий извлечения, или экстракций, (n) увеличивает полноту извлечения при одном и том же количестве взятого экстрагента (V).

Метод экстракции очень широко используется в химической и фармацевтической промышленности, в металлургии цветных и редких металлов, а также в аналитической химии.

3.11. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» (диаграммы плавкости)

При описании равновесий типа «твердое тело – жидкость» используют те же принципы, закономерности и правила, которые были применены выше при описании фазовых равновесий типа «жидкость – пар» и «жидкость – жидкость». Принципиальное отличие диаграмм плавкости от диаграмм кипения заключается в различной природе фаз, находящихся в равновесии в этих случаях, что приводит к появлению на диаграммах плавкости новых геометрических образов, отсутствующих на диаграммах кипения и диаграммах растворимости, а также к некоторым изменениям в терминологии. Ниже будут схематически рассмотрены основные типы изобарических диаграмм состояния типа «жидкость (расплав) – твердое тело» (диаграмм плавкости). Диаграммы плавкости реальных систем либо имеют такой же вид, либо могут быть представлены в виде комбинации основных диаграмм плавкости, рассмотренных ниже.

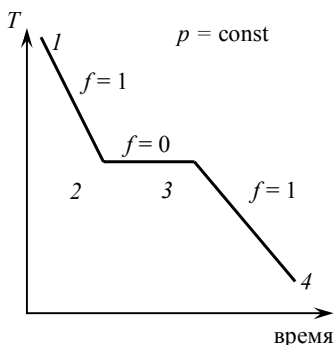


Рис. 3.19. Кривая охлаждения чистого расплавленного вещества

Диаграмму состояния равновесной системы, состоящей из жидкой и кристаллической (твердой) фаз, можно получить методами термического анализа, экспериментально изучая зависимость температуры системы от времени при медленном охлаждении этой системы. Такие графические зависимости называются *кривыми охлаждения*, на основании которых строят диаграммы плавокости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава.

В качестве примера рассмотрим кривую охлаждения чистого вещества (рис. 3.19). На участке 1–2 происходит охлаждение жидкости, здесь система однокомпонентна и однофазна. Применяя для ее описания правило фаз Гиббса, получим (учтя, что $p = \text{const}$) $f_{1-2} = k - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, т. е. система моновариантна. На участке 2–3 происходит кристаллизация (затвердевание) жидкости (напомним, что кристаллизация – экзотермический процесс: $\Delta H_{\text{крист}} < 0$), температура при этом остается постоянной: система в данном случае двухфазна (жидкость и кристаллы) и невариантна: $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердой (кристаллической) фазы. Здесь, как и на участке 1–2, система однофазна (но эта фаза – кристаллы) и моновариантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

Характер кривых охлаждения двух- и более компонентных систем может быть иным и зависит от свойств компонентов системы. При этом на кривых охлаждения могут наблюдаться изломы (точки замедления охлаждения) и площадки (точки остановки охлаждения).

Диаграмма плавокости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. Такие системы образуют вещества, которые имеют одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки: медь и никель (Cu – Ni), золото и серебро (Au – Ag), хлорид натрия и хлорид серебра (NaCl – AgCl) и др. Типичная диаграмма состояния для такой системы (называемой иногда *изоморфной смесью*) приведена на рис. 3.20.

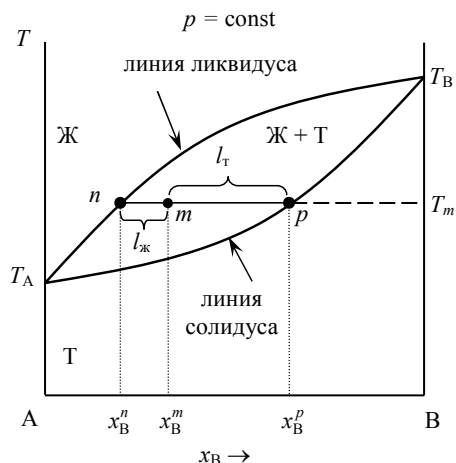


Рис. 3.20. Диаграмма плавокости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии при $p = \text{const}$

Верхняя линия на диаграмме называется *линией ликвидуса* (или просто *ликвидус*), она выражает зависимость *температуры начала кристаллизации* (затвердевания) от состава расплава. Нижняя линия – *линия солидуса* (или просто *солидус*), она выражает зависимость *температуры окончания кристаллизации* от состава расплава. Выше линии ликвидуса система находится в жидком, а ниже линии солидуса – в твердом состоянии. В области между линиями ликвидуса и солидуса система гетерогенна и состоит в случае диаграммы, изображенной на рис. 3.20, из двух фаз – твердого тела и жидкости ($T + Ж$). Твердое тело в данном случае представляет собой твердый раствор замещения, или изоморфную смесь веществ А и В в твердом состоянии. Как видно из рис. 3.20, температуры начала и окончания кристаллизации зависят от состава расплава, при этом состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом жидкости ($x_B^n \neq x_B^p$ при температуре T_m).

Для определения состава фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной области диаграммы, проводят *коноды* (конода *ntr*), а для расчета количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии, применяют правило рычага. В целом, описание системы такого

рода проводится по схеме, использованной ранее при рассмотрении системы, диаграмма состояния которой приведена выше (на рис. 3.9–3.10).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы эвтектического типа. Такие системы образуют вещества, сильно различающиеся по структуре либо по параметрам кристаллической структуры и вследствие этого практически полностью нерастворимые друг в друге в твердом состоянии: кадмий и висмут ($\text{Cd} - \text{Bi}$), алюминий и кремний ($\text{Al} - \text{Si}$) и др. На рис. 3.21 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

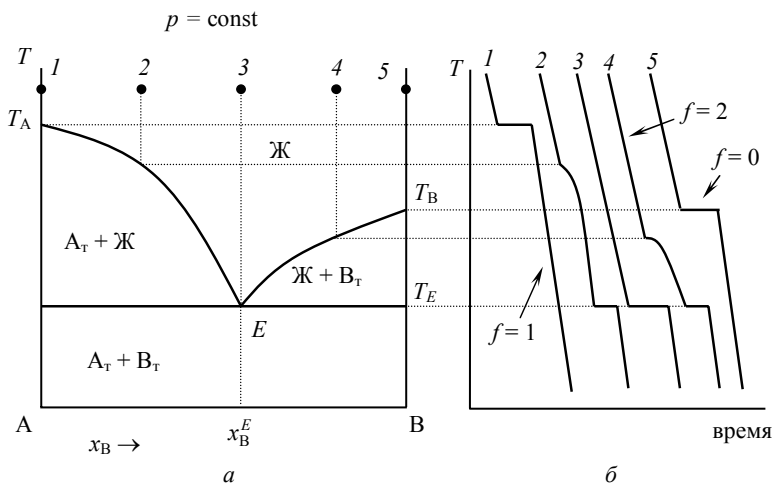


Рис. 3.21. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (а) и кривые охлаждения в системе А – В (б)

Данная диаграмма состоит из четырех фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно на диаграмме, и двух фазовых линий – ликвидуса и солидуса. Салидус для данной системы проходит горизонтально и соответствует особому трехфазному равновесию, называемому *эвтектическим* (или просто *эвтектикой*). При *температуре эвтектики* T_E в равновесии находятся три фазы: две твердые (A_T и B_T) и одна жидкая – *эвтектический расплав* ($Ж_E$ в точке E) состава x_B^E . Эвтектическое равновесие характеризуется следующими признаками: температура эвтектики ниже температуры плавления обоих чистых компонентов:

$$T_A > T_B > T_E, \quad (3.80)$$

а эвтектический расплав имеет состав, промежуточный между составами чистых компонентов. При температуре эвтектики в системе протекает так называемая эвтектическая реакция:



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

Особенностью диаграммы плавкости систем эвтектического типа является то, что кривая охлаждения смеси состава 3 (смесь эвтектического состава) такая же, как и для чистых компонентов А (кривая 1) и В (кривая 5) (рис. 3.21, б). При кристаллизации этой смеси, как было сказано выше, происходит *одновременное* выпадение кристаллов А и В. При кристаллизации смеси неэвтектического состава (точки 2 и 4) вначале выпадают кристаллы только того компонента, которого в данной смеси больше по сравнению с эвтектическим составом (в точках 2 и 4 – кристаллы А и В соответственно). При этом жидкость постепенно обогащается другим компонентом, а ее состав приближается к эвтектическому. Температура кристаллизации остающейся жидкости с изменением ее состава понижается. Когда температура достигнет эвтектической (T_E), образуется эвтектический расплав, и в системе начинает протекать эвтектическая реакция (3.81) (при охлаждении она протекает слева направо!).

Приведенная на рис. 3.21 диаграмма является предельным случаем для систем эвтектического типа. На практике образующие систему компоненты, как правило, ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии (хотя ширина области гомогенности может быть очень мала и в этом случае незаметна на фазовой диаграмме).

Так, например, ограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии висмут и свинец (Bi – Pb). Диаграмма состояния систем такого типа (рис. 3.22) отличается от диаграммы состояния системы с простой эвтектикой только тем, что на ней появляются две дополнительные фазовые области: α_T и β_T – области существования твердых растворов замещения на основе компонентов А и В

соответственно; а также сложным видом линии солидуса, средняя часть которой совпадает с линией твердофазного эвтектического равновесия. В области под горизонтальной частью солидуса в равновесии находятся две твердые фазы – упомянутые выше твердые растворы α_t и β_t . Эвтектический расплав в этой системе образуется также при температуре T_E и имеет состав x_B^E . При этом

$$T_A > T_B > T_E, x_B^\alpha < x_B^E < x_B^\beta, \quad (3.82)$$

т. е. состав эвтектического расплава является промежуточным между составами твердых растворов α_t и β_t , находящихся с ним в равновесии при эвтектической температуре T_E .

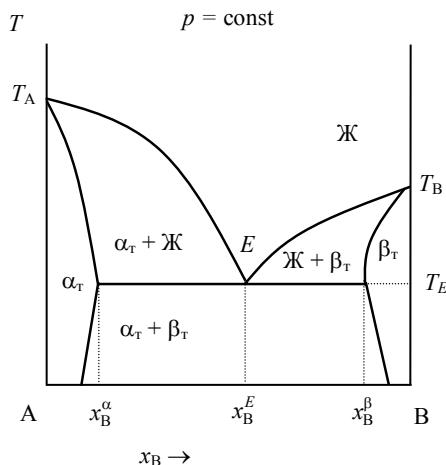


Рис. 3.22. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии эвтектического типа

При температуре эвтектики в данной системе протекает эвтектическая реакция вида



которая, как и реакция (3.81), при охлаждении системы идет в прямом, а при нагреве – в обратном направлении.

Диаграмма плавления двухкомпонентной системы перитектического типа. Другим видом трехфазного равновесия, наблюдаемого в двухкомпонентных системах, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком и ограниченно – в твердом состоянии, является так называемое *перитектическое равновесие* (или *перитектика*) (рис. 3.23).

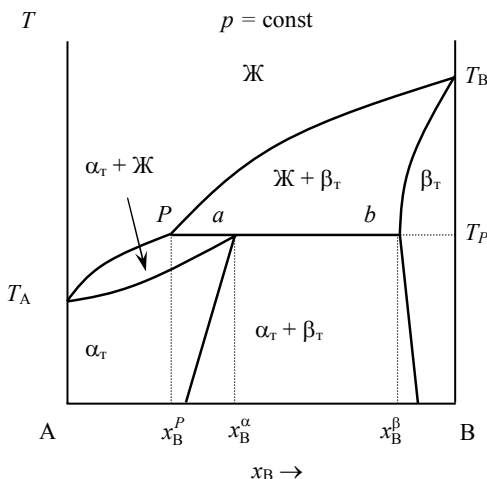


Рис. 3.23. Диаграмма плавления ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии перитектического типа

В данном случае, как и при эвтектическом равновесии, в системе в равновесии находятся две твердые фазы и одна жидкая (расплав), однако при этом температура трехфазного (перитектического) равновесия является промежуточной между температурами плавления чистых компонентов А и В, а перитектический расплав ($Ж_P$ в точке P) обогащен одним из компонентов (и обеднен другим) по сравнению с обеими твердыми фазами, находящимися с ним в равновесии при перитектической температуре T_P :

$$T_B > T_P > T_A, x_B^\beta > x_B^\alpha > x_B^P. \quad (3.84)$$

При температуре перитектики T_P в системе протекает так называемая перитектическая реакция:



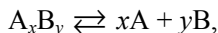
которая идет слева направо при охлаждении и справа налево при нагреве. Иначе говоря, в ходе перитектической реакции при охлаждении одна твердая фаза (β_t^b состава x_B^b) взаимодействует с жидкостью (перитектическим расплавом $Ж_P$ состава x_B^p) с образованием другой твердой фазы (α_t^a состава x_B^a), а при нагревании происходит распад твердой фазы α_t^a на перитектический расплав состава x_B^p и другую твердую фазу β_t^b . В этом отличие перитектической реакции от эвтектической, в ходе которой эвтектический расплав образуется из двух твердых фаз при их нагревании, и наоборот, при охлаждении из эвтектического расплава кристаллизуются одновременно две твердые фазы.

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

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения. На рис. 3.24 приведена типичная диаграмма плавкости системы, состоящей из двух компонентов А и В, образующих химическое соединение A_xB_y , не способное образовывать твердые растворы с этими компонентами.

Соединение A_xB_y плавится *конгруэнтно*, т. е. *без разложения в твердом состоянии*, и состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения A_xB_y . Кривая охлаждения этого химического соединения имеет вид, аналогичный кривой охлаждения чистого вещества (рис. 3.19). Диаграмма состоит из семи фазовых областей, смысл которых пояснен непосредственно в подписи к рис. 3.24.

В системе наблюдается два эвтектических равновесия при T_{E_1} и T_{E_2} с эвтектическими расплавами состава $x_B^{E_1}$ и $x_B^{E_2}$ соответственно. Как видно, эту систему можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости систем с простой эвтектикой (т. е. системы $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$), рассмотренных нами ранее. Фигуративная точка O характеризует температуру плавления (кристаллизации) химического соединения A_xB_y . Если химическое соединение при температуре плавления частично диссоциирует в жидком состоянии по схеме



то кривая E_1OE_2 становится более пологой в окрестностях точки O , причем чем больше степень диссоциации, тем более пологим будет максимум (и наоборот, чем менее диссоциировано химическое соединение A_xB_y в расплаве, тем более острым будет максимум).

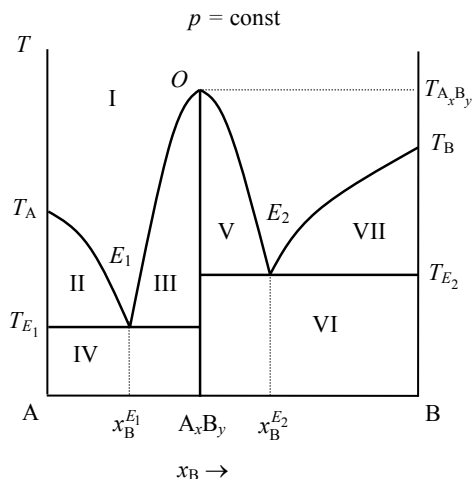


Рис. 3.24. Диаграмма плавкости
($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы
с образованием в ней химического соединения,
плавящегося конгруэнтно (без разложения).
Области: I – Ж; II – A_T + Ж; III – Ж + $A_xB_{y,T}$;
IV – A_T + $A_xB_{y,T}$; V – $A_xB_{y,T}$ + Ж;
VI – $A_xB_{y,T}$ + B_T ; VII – Ж + B_T

Само химическое соединение A_xB_y обозначается на диаграмме вертикальной линией. В системе может образовываться не одно, а несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений, тогда каждому такому соединению на диаграмме состояния будет соответствовать свой максимум.

Если образующие систему компоненты ограниченно растворимы друг в друге и в химическом соединении в твердом состоянии, то вид диаграммы несколько усложняется. Как видно из рис. 3.25, такая диаграмма состоит из десяти областей, смысл которых дан в подписи к рисунку.

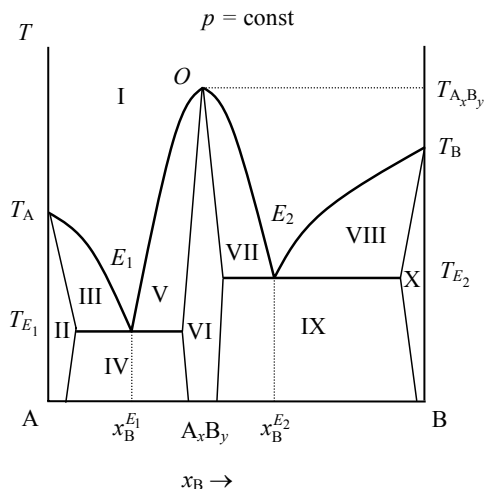


Рис. 3.25. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$)

двухкомпонентной системы
с образованием в ней химического
соединения, плавящегося конгруэнтно
(без разложения) с ограниченной
растворимостью компонентов друг в друге
и в химическом соединении. Области:

I – Ж; II – α_t ; III – $\alpha_t + \text{Ж}$; IV – $\alpha_t + A_xB_{y,t}$;
V – Ж + $A_xB_{y,t}$; VI – $A_xB_{y,t}$; VII – $A_xB_{y,t} + \text{Ж}$;
VIII – $\beta_t + \text{Ж}$; IX – $\beta_t + A_xB_{y,t}$; X – β_t

Принципиальное отличие данной диаграммы состояния от предыдущей заключается в том, что соединение A_xB_y , в соответствии с рис. 3.25, может образовываться не только при строго определенном соотношении компонентов А и В (целочисленном, в случае соединения на рис. 3.24), но и при некотором избытке (недостатке) одного из компонентов (А или В). В данном случае говорят, что соединение A_xB_y характеризуется некоторой ненулевой *областью гомогенности* по компонентам А или В; на диаграмме состояние такое соединение изображается в виде поля (область VI на рис. 3.25), а не в виде линии (как для соединения A_xB_y на рис. 3.24, обладающего нулевой областью гомогенности). Следует отметить, что растворимость компонентов друг в друге и в химическом соединении максимальна при эвтектической температуре.

Легко заметить, что последнюю из анализируемых диаграмм можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости систем эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии (рис. 3.22) (т. е. диаграмм плавкости систем $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием инконгруэнтно плавящегося химического соединения. Неустойчивые химические соединения плавятся *инконгруэнтно*, т. е. *с разложением (в твердом состоянии)*. В этом случае состав расплава не совпадает с составом твердого химического соединения A_xB_y , из которого этот расплав получают нагреванием. На рис. 3.26 приведена диаграмма плавкости системы, в которой компоненты A и B образуют химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно, в случае, когда компоненты системы в твердом состоянии практически нерастворимы друг в друге и в химическом соединении.

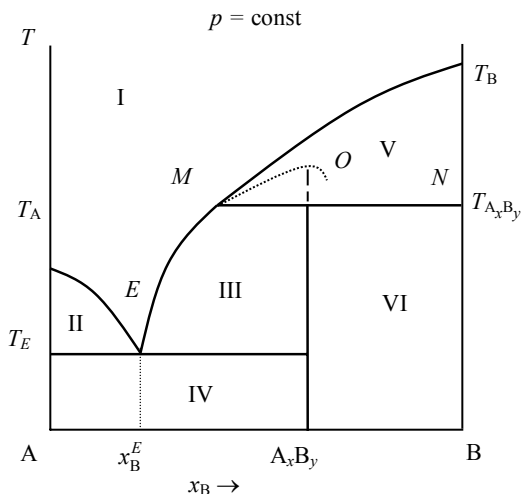


Рис. 3.26. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением).

Области: I – Ж; II – $A_T + Ж$;
 III – Ж + $A_xB_{y,T}$; IV – $A_T + A_xB_{y,T}$;
 V – Ж + B_T ; VI – $A_xB_{y,T} + B_T$

Так как неустойчивое химическое соединение A_xB_y полностью разлагается (на расплав, состав которого отвечает фазовой точке M , и твердое вещество B) при температуре T_{AB} , которая ниже его температуры плавления, то максимум, отвечающий температуре плавления (точка O), не реализуется, а попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса. Такой максимум называется *скрытым*.

При температуре T_{AB} химическое соединение A_xB_y распадается на расплав, изображенный на диаграмме точкой M , и кристаллы компонента B – точка N . Видно, что состав расплава не соответствует составу твердого соединения (A_xB_y). Точку M называют *переходной* или *перитектической точкой*, поскольку по характеру взаимодействия фаз данное взаимодействие напоминает перитектическое (схема (3.85)). В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами: кристаллами химического соединения A_xB_y и кристаллами компонента B , поэтому система инвариантна, так как $f = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

Физический смысл фазовых областей на диаграмме состояния указан непосредственно в подписи к рис. 3.26.

Если образующие систему компоненты A и B в твердом состоянии частично (ограниченно) растворимы друг в друге и в химическом соединении A_xB_y , то вид диаграммы состояния усложняется, и вместо шести фазовых областей (полей) она содержит девять, смысл которых пояснен в подписи к рис. 3.27. Принципиальные различия систем, диаграммы состояния которых приведены на рис. 3.26, 3.27, заключаются в том, что, во-первых, изображенное на рис. 3.27 химическое соединение A_xB_y обладает ненулевой областью гомогенности по компонентам A и B , вследствие чего может образовываться не только при целочисленном соотношении количеств веществ A и B в его составе, но и при избытке (недостатке) каждого из компонентов. Ширина области гомогенности соединения A_xB_y зависит от температуры (рис. 3.27) и, как и в случае системы, диаграмма состояния которой дана на рис. 3.25, максимальна при эвтектической температуре. Во-вторых, в эвтектической и перитектической реакциях в данном случае принимают участие не чистые вещества A_T и B_T , а твердые растворы (α_T и β_T) на их основе, а сами реакции имеют вид:



Как упоминалось выше, диаграммы плавкости реальных систем могут иметь (и, как правило, имеют) более сложный вид, чем диаграммы, приведенные на рис. 3.20–3.27.

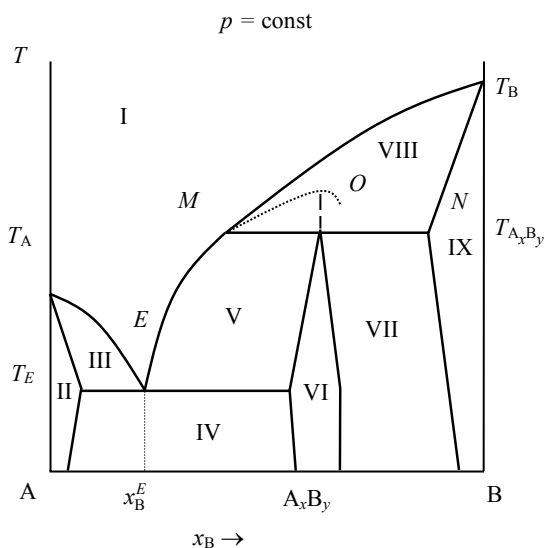


Рис. 3.27. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием в ней химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением) в случае ограниченной растворимости компонентов друг в друге и в химическом соединении.

Области: I – Ж; II – α_t ; III – $\alpha_t + \mathcal{J}$;

IV – $\alpha_t + A_x B_{y,t}$; V – Ж + $A_x B_{y,t}$;

VI – $A_x B_{y,t}$; VII – $A_x B_{y,t} + \beta_t$;

VIII – Ж + β_t ; IX – β_t .

В реальной системе может образовываться несколько конгруэнтно или инконгруэнтно плавящихся химических соединений, причем компоненты системы могут быть как практически нерас-

творимы, так и ограниченно растворимы друг в друге и в образующихся химических соединениях (см. диаграммы на рис. 3.28, 3.29). Образующие систему компоненты и/или образующиеся в системе химические соединения могут проявлять полиморфизм (т. е. существовать в различных полиморфных модификациях в зависимости от температуры), компоненты системы могут быть ограниченно растворимы друг в друге не только в твердом, но и в жидком состоянии и т. д.

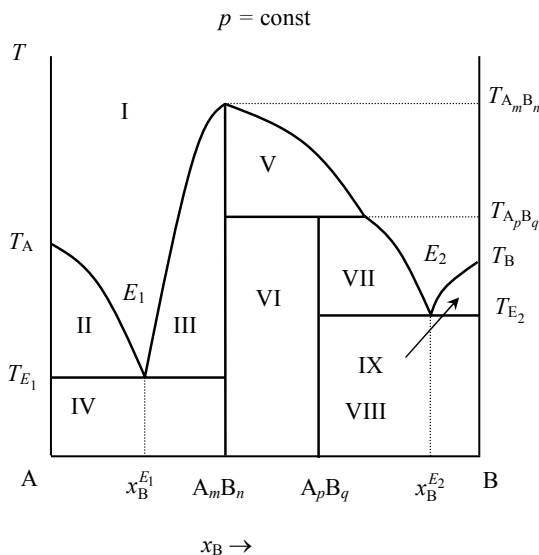


Рис. 3.28. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием двух химических соединений:

A_mB_n , плавящегося конгруэнтно,
и A_pB_q , плавящегося инконгруэнтно,
в случае, если компоненты А и В
практически нерастворимы друг в друге
и в химических соединениях A_mB_n и A_pB_q .

Области: I – Ж; II – $A_T + Ж$;

III – $Ж + A_mB_{n,T}$; IV – $A_T + A_mB_{n,T}$;

V – $A_mB_{n,T} + Ж$; VI – $A_mB_{n,T} + A_pB_{q,T}$;

VII – $A_pB_{q,T} + Ж$; VIII – $A_pB_{q,T} + B_T$;

IX – $B_T + Ж$

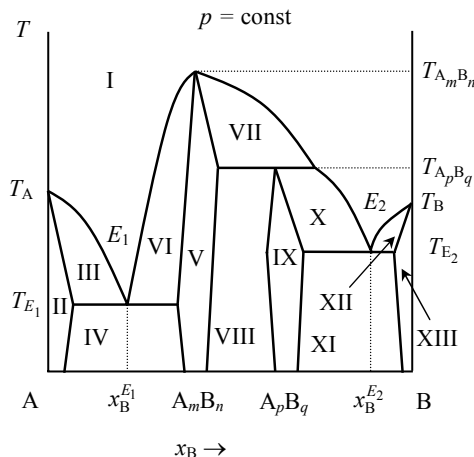


Рис. 3.29. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием двух химических соединений: A_mB_n , плавящегося конгруэнтно, и A_pB_q , плавящегося инконгруэнтно, в случае ограниченной растворимости компонентов A и B друг в друге и в химических соединениях A_mB_n и A_pB_q .

Области: I – Ж; II – α ; III – $\alpha + \text{Ж}$;
 IV – $\alpha + A_mB_{n,t}$; V – $A_mB_{n,t}$; VI – $A_mB_{n,t} + \text{Ж}$;
 VII – $A_mB_{n,t} + \text{Ж}$; VIII – $A_mB_{n,t} + A_pB_{q,t}$;
 IX – $A_pB_{q,t}$; X – $A_pB_{q,t} + \text{Ж}$;
 XI – $A_pB_{q,t} + \beta$; XII – $\beta + \text{Ж}$; XIII – β

Вместе с тем знание основных геометрических образов, а также основных, простейших, типов диаграмм состояния (в том числе диаграмм плавкости), данных выше, позволяет легко разобратся в достаточно сложных диаграммах состояния реальных систем, научиться читать эти диаграммы, а также проводить с их помощью необходимые расчеты.

3.12. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы необходима четырехмерная система координат для отображения на ней внешних условий (p и T) и состава (мольных

долей x_1 и x_2 двух из трех компонентов). В случае описания фазовых равновесий в конденсированных системах давление можно считать постоянным, пар отсутствующим, а диаграмму состояния построить в виде объемной модели в трехмерном пространстве (при $p = \text{const}$). Состав такой системы обычно изображают на плоскости, а в направлении, перпендикулярном ей, откладывают температуру (при построении изобарических диаграмм состояния) либо давление (для изотермических диаграмм состояния).

Если два компонента системы сильно отличаются по своим свойствам от третьего, то диаграмму состояния такой системы можно построить в прямоугольных координатах (при $p, T = \text{const}$). Этот способ часто применяют при построении диаграмм растворимости в воде двух солей с общим ионом. При этом состав выражают не в мольных (или массовых) долях, как это обычно делается при построении диаграмм состояния, а числом молей (или граммов) соли, приходящихся на 100 моль (граммов) растворителя (воды). Пример такой диаграммы приведен на рис. 3.30.

По оси абсцисс этой диаграммы отложено содержание одной соли (AX), по оси ординат – содержание другой соли (AY). Начало координат отвечает чистому растворителю (H_2O). Чистым солям соответствуют на осях абсцисс и ординат точки, бесконечно удаленные от начала координат.

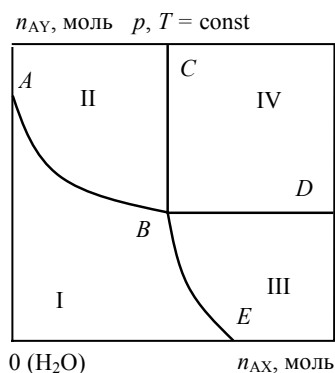


Рис. 3.30. Прямоугольная диаграмма растворимости двух солей с общим ионом (AX и AY) в воде (диаграмма растворимости в системе AX – AY – H_2O)

Область I отвечает ненасыщенным растворам солей AX и AY в воде, область II – растворам, пересыщенным относительно соли AY, область III – растворам, пересыщенным относительно соли AX, область IV – растворам, пересыщенным относительно обеих солей (AX и AY). Линии ABD и CBE отвечают насыщенным (равновесным) растворам в воде соответственно солей AY и AX.

Если свойства всех трех компонентов различаются не очень сильно, то при описании таких систем удобнее пользоваться равносторонним треугольником, или *треугольником Гиббса – Розебома* (рис. 3.31). В таком треугольнике вершины отвечают

чистым веществам А, В и С. Стороны треугольника соответствуют двухкомпонентным системам А – В, В – С и С – А, и на них откладываются составы (в мольных или массовых долях, или процентах) соответствующих двухкомпонентных систем.

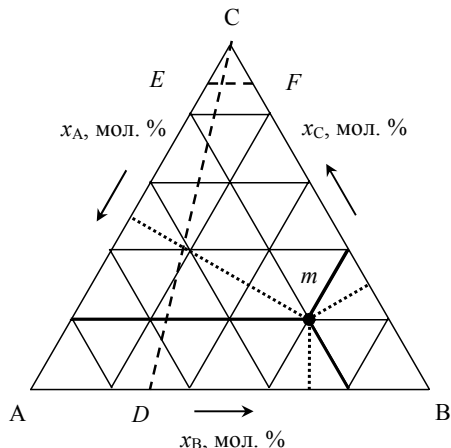


Рис. 3.31. Треугольная диаграмма Гиббса – Розебома для выражения состава трехкомпонентной системы (А – В – С). Пунктирные линии – перпендикуляры Гиббса, сплошные линии – отрезки Розебома

Точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Содержание каждого компонента в системе тем больше, чем ближе данная точка расположена к соответствующей вершине. На практике оказалось более удобным определение содержания компонента не по близости точки к вершине, а по ее удаленности от стороны, противолежащей вершине, в которой содержание компонента равно единице.

Гиббс для определения состава трехкомпонентных систем предложил пользоваться перпендикулярами, опущенными из фигуративной точки системы на каждую из сторон треугольника. Метод Гиббса основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, есть величина постоянная и равная высоте этого треугольника. Если разделить каждую из высот треугольника на

несколько частей и провести через эти деления линии, параллельные сторонам треугольника, то вся площадь треугольника окажется разбитой масштабной сеткой, при помощи которой можно легко определить длины соответствующих перпендикуляров. Так, система, которой на рис. 3.31 отвечает фигуративная точка m , содержит 20 мол. % вещества А ($x_A = 0,20$), 60 мол. % вещества В ($x_B = 0,60$) и 20 мол. % вещества С ($x_C = 0,20$).

Розебом вместо перпендикуляров предложил пользоваться линиями, параллельными сторонам треугольника, и рассматривать отрезки этих линий, проходящих от данной точки m до пересечения с каждой из сторон треугольника. Сумма этих отрезков есть величина постоянная, равная стороне треугольника. Если каждую из сторон разделить на несколько частей, то длины отрезков сразу дают содержание каждого компонента в долях (%) от общей суммы. Поскольку из подобия треугольников следует, что отрезки Розебома пропорциональны перпендикулярам Гиббса, то состав системы в одной и той же точке внутри треугольника по Гиббсу и Розебому оказывается одинаковым.

При чтении треугольников Гиббса – Розебома большую помощь оказывают две следующие теоремы, касающиеся равносторонних треугольников. Первая гласит, что *прямая, проведенная из вершины треугольника на противоположную сторону, представляет состав смесей, в которых соотношение двух компонентов остается неизменным*. Так, например, для всех систем, фигуративные точки которых лежат на линии CD , соотношение компонентов А и В остается постоянным ($n_A : n_B = 7 : 3$). Вторая теорема заключается в следующем: *линии, параллельные одной из сторон треугольника, отвечают ряду смесей с постоянным содержанием того компонента, который располагается в вершине, лежащей напротив этой стороны треугольника*. Так, для всех точек на линии EF содержание компонента С постоянно ($x_C = 0,90$).

При помощи треугольников Гиббса – Розебома изображают и исследуют диаграммы, отражающие равновесия между различными конденсированными фазами (равновесия «жидкость – жидкость», «жидкость – твердое тело» и «твердое тело – твердое тело») в трехкомпонентных системах.

Так, диаграмма растворимости двух солей с общим ионом, представленная на рис. 3.30 в прямоугольных координатах, в виде треугольника Гиббса – Розебома имеет вид, изображенный на рис. 3.32.

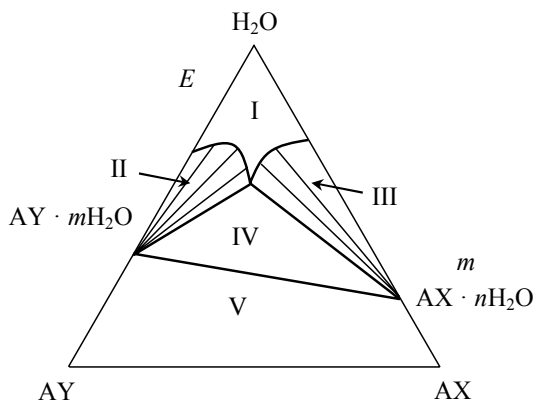


Рис. 3.32. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом (AX и AY) в воде (диаграмма растворимости в системе AX – AY – H₂O)

Смысл областей на этой диаграмме тот же, что и на диаграмме, приведенной на рис. 3.30: область I отвечает ненасыщенным растворам солей AX и AY в воде; область II – растворам, пересыщенным относительно соли AY, которые находятся в равновесии с кристаллогидратом AY · mH₂O; область III – растворам, пересыщенным относительно соли AX, которые находятся в равновесии с кристаллогидратом AX · nH₂O; область IV – раствору, пересыщенному относительно обеих солей (AX и AY) и находящемуся в равновесии с двумя твердыми фазами – кристаллогидратами AY · mH₂O и AX · nH₂O; область V отвечает полностью закристаллизовавшимся системам, в которых сосуществуют кристаллогидраты (AY · mH₂O и AX · nH₂O) и безводные соли (AY и AX).

Треугольники Гиббса – Розебома удобно использовать при описании взаимной растворимости жидкостей в трехкомпонентных системах. В зависимости от природы образующих систему веществ и температуры возможны различные варианты диаграмм состояния, наиболее характерные из которых и чаще встречающиеся на практике приведены на рис. 3.33.

1. Образующие систему компоненты попарно смешиваются в любых соотношениях. В трехкомпонентных системах жидкости могут либо смешиваться во всех соотношениях (например, система

вода – этанол – ацетон, рис. 3.33, а), либо в некоторой области концентраций может наблюдаться расслаивание системы на две жидкие фазы (например, система вода – фенол – ацетон при 340–363 К, рис. 3.33, б).

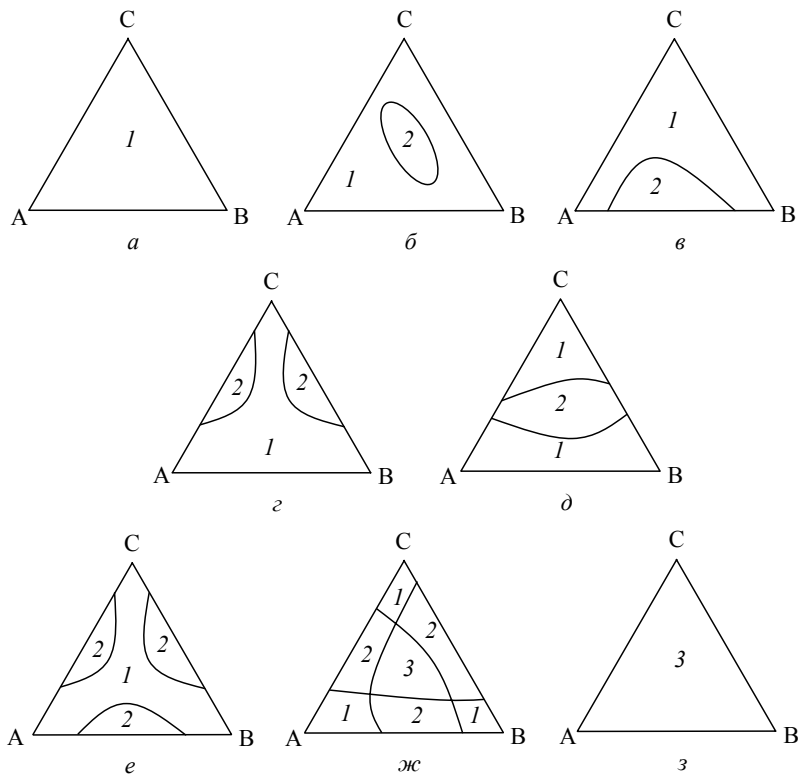


Рис. 3.33. Основные типы диаграмм взаимной растворимости трех жидкостей (цифры на фазовых полях указывают число сосуществующих (находящихся в равновесии) жидких фаз)

2. Два компонента системы (А и В) ограниченно взаимно растворимы друг в друге, а остальные пары компонентов обнаруживают неограниченную взаимную растворимость (например, система вода – хлороформ – уксусная кислота, рис. 3.33, в).

3. Два компонента (А и В) неограниченно растворимы друг в друге, а остальные пары компонентов (А – С, В – С) обнаружива-

ют ограниченную взаимную растворимость (пример: система анилин – фенол – вода). Добавление к двухкомпонентной двухфазной системе третьего компонента может как увеличить взаимную растворимость жидкостей и привести к образованию однофазной системы (рис. 3.33, *г*), так и уменьшить (либо вообще не изменить) взаимную растворимость. Возможна реализация непрерывного перехода от двухфазной смеси компонентов А и С к двухфазной смеси компонентов В и С (рис. 3.33, *д*).

4. Для любых пар компонентов системы наблюдается ограниченная взаимная растворимость (пример: система вода – анилин – гексан). Добавление к системе третьего компонента может либо резко увеличить взаимную растворимость двух компонентов и привести к образованию однофазной системы (рис. 3.33, *е*), либо слабо влиять на нее, в результате чего в некоторой области состава образуется трехфазная система (рис. 3.33, *ж*).

5. Все три компонента практически не растворимы друг в друге (например, система вода – ртуть – бензол), в результате при любых соотношениях компонентов система представляет собой смесь трех жидкостей (рис. 3.33, *з*).

Рассмотрим более подробно треугольную диаграмму взаимной растворимости системы вода (А) – хлороформ (В) – ацетон (С) при $T, p = \text{const}$ (рис. 3.34). Состояние такой системы является функцией четырех параметров: температуры, давления и концентраций двух компонентов. Поскольку $T, p = \text{const}$, то, не изменяя число фаз в системе, можно произвольно задавать в некоторых пределах значения двух параметров – концентраций. Это означает, что в треугольнике Гиббса – Розебома область существования однофазных систем должна быть двумерной, занимая часть треугольника (область I).

Для двухфазной системы, состоящей из двух *сопряженных* (находящихся в равновесии) фаз (область II), число степеней свободы уменьшится на единицу, т. е. при постоянных температуре и давлении произвольно можно задавать значение концентрации только одного из компонентов в одной из фаз (концентрации остальных компонентов однозначно определяются). Таким образом, состав каждой из сопряженных фаз двухфазной трехкомпонентной системы является функцией только одного параметра, и область существования каждой из таких фаз должна на треугольной диаграмме выражаться некоторой линией.

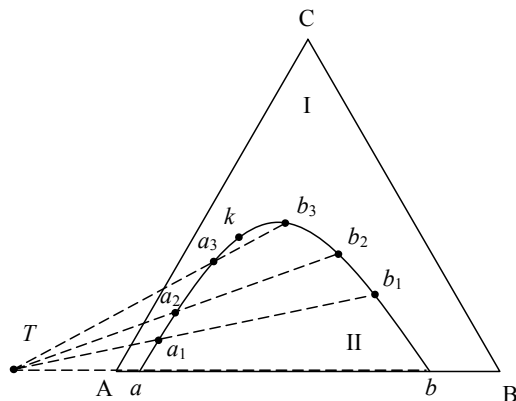


Рис. 3.34. Диаграмма растворимости трехкомпонентной системы А – В – С при постоянных температуре и давлении

Так, на рис. 3.34 ветвь ak отвечает растворам ацетона в водном слое (слое, обогащенном водой), а ветвь bk – растворам ацетона в слое, богатом хлороформом. Коноды a_1b_1 , a_2b_2 , a_3b_3 на рис. 3.34 соединяют фазовые точки сопряженных растворов, обогащенных водой (a_1 , a_2 , a_3) и хлороформом (b_1 , b_2 , b_3). Как видно, увеличение содержания ацетона в двухфазной системе приводит к уменьшению длины конод и увеличению их наклона. В области составов системы, близкой к критической точке (k), направление конод можно определить при помощи эмпирического *правила Тарасенкова*, согласно которому продолжения всех конод для данной области расслаивания пересекаются в одной точке (точка T на рис. 3.34).



Задачи

Задача 3.1. Рассчитать число степеней свободы трехкомпонентной системы, в которой в равновесии находятся три фазы (две твердых и одна жидкая) ($p \neq \text{const}$, $T \neq \text{const}$). Пояснить полученный результат.

Решение. В соответствии с правилом фаз Гиббса (3.15):

$$f = k - \Phi + 2.$$

По условию задачи $k = 3$, $\Phi = 3$. Подставляя эти значения в формулу (3.15), получаем

$$f = 3 - 3 + 2 = 2,$$

т. е. система является бивариантной (имеет две степени свободы).

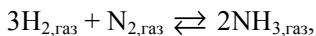
Это означает, что, с одной стороны, для полного ее описания необходимо указать всего два параметра (например, температуру и давление или температуру и состав одной из сосуществующих фаз), чтобы иметь возможность полностью описать систему. С другой стороны, не изменяя число и природу находящихся в равновесии фаз, в некоторых пределах независимо друг от друга можно изменять два параметра, характеризующих систему (например, температуру и давление).

Задача 3.2. В закрытом сосуде при постоянных температуре и давлении в равновесии находится смесь трех газов: водорода, азота и аммиака. Определите вариантность системы.

Решение. Число степеней свободы системы (ее вариантность) можно рассчитать при помощи правила фаз Гиббса, которое в данном случае (при p , $T = \text{const}$) записывается в виде (3.21):

$$f = k - \Phi.$$

Фаза по условию задачи одна – газ ($\Phi = 1$), число веществ, из которых состоит система, равно трем ($s = 3$), а для расчета числа независимых компонентов необходимо принять во внимание тот факт, что между H_2 , N_2 и NH_3 в газовой фазе установилось химическое равновесие:



которое характеризуется следующим уравнением связи:

$$K_C = \frac{C_{\text{NH}_3}^{*2}}{C_{\text{H}_2}^{*3} C_{\text{N}_2}^{*}} \quad (\text{или} \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^{*2}}{P_{\text{H}_2}^{*3} P_{\text{N}_2}^{*}}).$$

Таким образом, $r = 1$, поэтому $k = s - r = 3 - 1 = 2$ и $\Phi = 2 - 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система является моновариантной. Это означает, что для ее полного описания необходимо указать только один параметр (парциальное давление любого компонента газовой смеси, например водорода). С другой стороны, изменение парциального давления одного из компонентов равновесной газовой смеси повле-

чет за собой изменения парциальных давлений двух других компонентов (например, увеличение парциального давления азота (при p , $T = \text{const}$) приведет к смещению химического равновесия реакции в сторону образования аммиака, в результате чего парциальное давление водорода уменьшится, а аммиака – увеличится).

Задача 3.3. Нормальная точка плавления льда равна 0°C ($T_{\text{н.пл}} = 273,15 \text{ K}$ при $p = 1 \text{ атм}$). Молярная теплота плавления льда при этой температуре составляет $6,0024 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, молярные объемы льда и жидкой воды при этих условиях равны $19,6344 \cdot 10^{-6}$ и $18,0036 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитать давление, при котором температура плавления льда составит $268,15 \text{ K}$ (-5°C).

Решение. Вначале определим изменение молярного объема при плавлении льда:

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = (18,0036 \cdot 10^{-6} - 19,6344 \cdot 10^{-6}) \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = -1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса в виде (3.27), рассчитаем величину температурного коэффициента давления при плавлении (dP/dT):

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{6\,002,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{273,15 \cdot (-1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})} = \\ &= -13,47 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &= (-13,47 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{K}^{-1}) / (1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{атм}^{-1}) = \\ &= -133 \text{ атм} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, для *понижения* точки плавления льда на 1 K (1°C) необходимо *увеличить* давление на 133 атм . Если мы хотим понизить температуру плавления льда на 5 K ($273,15 \text{ K} - 268,15 \text{ K} = 5 \text{ K}$), то, очевидно, давление в системе необходимо увеличить на 665 атм ($5 \cdot 133 \text{ атм} = 665 \text{ атм}$).

Задача 3.4. Нормальная температура кипения воды составляет 100°C ($T_{\text{н.кип}} = 373,15 \text{ K}$ при $p = 1 \text{ атм}$). Рассчитайте температуру, при которой вода закипит под давлением 630 мм рт. ст. При $p = 1 \text{ атм}$ и $T_{\text{н.кип}} = 373,15 \text{ K}$ молярная теплота испарения воды составляет $40,646 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, молярные объемы

жидкой воды ($V_{\text{ж}}$) и водяного парам ($V_{\text{пар}}$) равны соответственно $18,78 \cdot 10^{-6}$ и $30,199 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Величину температурного коэффициента давления для процесса испарения воды в рассматриваемом диапазоне температур и давлений считать постоянной.

Решение. Определим изменение молярного объема в результате испарения воды ($\Delta V_{\text{исп}}$):

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{исп}} &= V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}} = (30,199 \cdot 10^{-3} - 18,78 \cdot 10^{-6}) \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

При помощи уравнения (3.27) найдем величину dP/dT :

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T \Delta V_{\text{исп}}} = \frac{40\,646 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{373,15 \cdot 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} = \\ &= 3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = \\ &= (3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}) / (133,3 \text{ Па} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}) = \\ &= 27,07 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Обратная величина

$$dT/dp = 1/(27,07 \text{ К} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}) = 0,037 \text{ К} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$$

Таким образом, понижение давления на 1 мм рт. ст. приводит к уменьшению температуры кипения воды на 0,037 К, значит, понижение давления на 130 мм рт. ст. (760 мм рт. ст. – 630 мм рт. ст. = 130 мм рт. ст.) приведет к уменьшению температуры кипения воды на 4,81 К ($0,037 \text{ К} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1} \cdot 130 \text{ мм рт. ст.} = 4,81 \text{ К}$). Под давлением 630 мм рт. ст. вода закипит при температуре 368,34 К ($373,15 \text{ К} - 4,81 \text{ К} = 368,34 \text{ К}$), или 95,19°C.

Задача 3.5. Давление насыщенного пара над жидкой уксусной кислотой (CH_3COOH) при температуре 316 К составляет 4,22 кПа. Рассчитать нормальную температуру кипения CH_3COOH ($T_{\text{н.кип}}$), если теплоту ее испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) можно считать не зависящей от температуры и равной 34,26 кДж/моль.

Решение. Воспользуемся интегральной формой уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процесса испарения (3.31):

$$\ln \frac{p^\circ}{p} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{н.кип}}} \right),$$

выразив из нее искомую величину ($T_{\text{н.кип}}$):

$$T_{\text{н.кип}} = \frac{T}{1 - \frac{RT}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{p^\circ}{p}} =$$

$$= \frac{316 \text{ К}}{1 - \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 316 \text{ К}}{34\,260 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}} \ln \frac{101\,325 \text{ Па}}{4\,220 \text{ Па}}} = 417,85 \text{ К} = 144,7^\circ \text{С}.$$

Задача 3.6. Давление насыщенного пара над кристаллическим бензолом (C_6H_6) при температурах 257 и 270 К составляет соответственно 990 и 2650 Па, а над жидким бензолом при 285 и 295 К – 6480 и 10 600 Па соответственно. Рассчитайте теплоты (энтальпии) сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$), испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) и плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) бензола.

Решение. Для нахождения теплот сублимации и испарения бензола воспользуемся интегральной формой уравнения Клапейрона – Клаузиуса в виде (3.32):

$$\Delta H_{\text{субл}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 257 \text{ К} \cdot 270 \text{ К} \ln \frac{2650 \text{ Па}}{990 \text{ Па}}}{270 \text{ К} - 257 \text{ К}} =$$

$$= 43\,695 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 43,695 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 295 \text{ К} \cdot 285 \text{ К} \ln \frac{10\,600 \text{ Па}}{6480 \text{ Па}}}{295 \text{ К} - 285 \text{ К}} =$$

$$= 34\,400 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 34,400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Теплоту плавления бензола можно определить по закону Гесса при помощи формулы (3.36):

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}} = 43,695 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - 34,400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} =$$

$$= 9,295 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 3.7. Используя изобарическую ($p = 1 \text{ атм}$) диаграмму состояния двухкомпонентной системы А – В типа «жидкость – пар» (рис. 3.35), необходимо:

1. Нанести на диаграмму состояния фигуративную точку, отвечающую системе, состоящей из 4 моль вещества А и 16 моль вещества В, нагретой до температуры 350 К.
2. Определить: а) число фаз, находящихся в равновесии в системе при указанных условиях, составы этих фаз и их количества (в молях); б) количество вещества А (в молях), которое находится в каждой из фаз при заданных условиях; в) число степеней свободы системы.

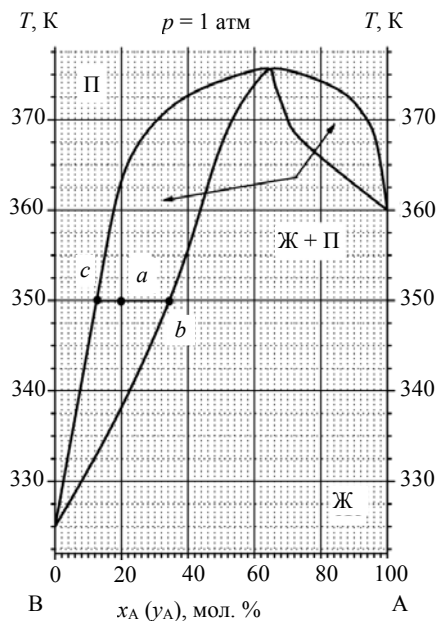


Рис. 3.35. Изобарическая диаграмма состояния типа «жидкость – пар» двухкомпонентной системы А – В с максимумом температуры кипения

Решение. 1. Для того чтобы нанести фигуративную точку системы на диаграмму состояния, при помощи формулы (3.38) рассчитываем состав системы:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} 100\% = \frac{4 \text{ моль}}{4 \text{ моль} + 16 \text{ моль}} 100\% = 20 \text{ мол. \%}.$$

Находим на диаграмме положение фигуративной точки системы по точке пересечения изотермы $T = 350$ К и перпендикуляра к оси составов, проведенного из точки, соответствующей 20 мол. % А. Обозначаем фигуративную точку буквой a (рис. 3.35).

2. Так как фигуративная точка a лежит в области Ж + П, то система является гетерогенной и состоит из двух фаз – жидкого раствора и насыщенного пара. Для определения составов сосуществующих фаз через точку a параллельно оси составов проводим отрезок до пересечения с линиями жидкости и пара. Получаем ноду cab (рис. 3.35). Точки пересечения ноды с линиями пара и жидкости являются фазовыми точками соответственно пара (точка c) и жидкости (точка b). По точкам c и b определяем составы находящихся в равновесии фаз: пара – 13 мол. % А и 87 мол. % В, жидкости – 34 мол. % А и 66 мол. % В.

Для нахождения количеств фаз (в молях), находящихся в равновесии, используем правило рычага (3.58). Сначала находим длины плеч рычага: плечо пара $l_{\text{П}} = ca = 20 - 13 = 7$ мол. %, плечо жидкости $l_{\text{Ж}} = ab = 34 - 20 = 14$ мол. %. Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{cases} n_{\text{Ж}}l_{\text{Ж}} = n_{\text{П}}l_{\text{П}}; \\ n_{\text{Ж}} + n_{\text{П}} = n_0; \\ n_{\text{Ж}} \cdot 14 = n_{\text{П}} \cdot 7; \\ n_{\text{Ж}} + n_{\text{П}} = 20; \end{cases}$$

$$n_{\text{Ж}} = 6,67 \text{ моль}, n_{\text{П}} = 13,33 \text{ моль}.$$

Вычисляем количества компонентов А и В в каждой из фаз:

$$n_{\text{А,Ж}} = x_{\text{А,Ж}}n_{\text{Ж}} = 0,34 \cdot 6,67 \text{ моль} = 2,27 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,Ж}} = x_{\text{В,Ж}}n_{\text{Ж}} = 0,66 \cdot 6,67 \text{ моль} = 4,40 \text{ моль};$$

$$n_{\text{А,П}} = y_{\text{А,П}}n_{\text{П}} = 0,13 \cdot 13,33 \text{ моль} = 1,73 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,П}} = y_{\text{В,П}}n_{\text{П}} = 0,87 \cdot 13,33 \text{ моль} = 11,60 \text{ моль}.$$

Проверим полученные результаты. Поскольку общее содержание компонента А в системе составляет 4 моль, то суммарное количество вещества А в жидкости и паре должно также быть равно 4 моль. Действительно, $n_{\text{А,Ж}} + n_{\text{А,П}} = 2,27 \text{ моль} + 1,73 \text{ моль} = 4 \text{ моль}$.

Для расчета числа степеней свободы системы в точке a воспользуемся правилом фаз Гиббса в виде уравнения (3.20) (при $p = \text{const}$ $n = 1$). Система состоит из двух фаз ($\Phi = 2$; Ж + П) и для

полного описания ее свойств, в принципе, необходимо указать три параметра: температуру гетерогенного (двухфазного) равновесия (при заданном давлении), а также содержание одного из компонентов (например, А) в жидкости (x_A) и в паре (y_A). Отметим, что молярную долю другого компонента В в этих фазах дополнительно указывать нет необходимости, поскольку она может быть легко определена из соотношений $x_A + x_B = 1$ ($y_A + y_B = 1$). Обсуждаемая система является двухкомпонентной ($k = 2$; компоненты А и В), поэтому

$$f_a = k - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. система является моновариантной. Это означает, что для полного описания системы в точке a необходимо указать только один параметр, чтобы по известной диаграмме состояния определить значения двух других. Например, если известно содержание компонента А в жидкости (x_A) в двухфазной системе (Ж + П), то тем самым однозначно определяется содержание компонента А в паре (y_A), а также температура, при которой эти фазы находятся в равновесии.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «фаза», «компонент», «число независимых компонентов», «число степеней свободы (вариантность)», «диаграмма состояния», «фазовая точка», «фигуративная точка»?
2. Сформулируйте условия термического, механического и химического равновесий для гетерогенной системы.
3. Приведите словесную формулировку правила фаз Гиббса и его математическое выражение. Для чего в физической химии может использоваться это правило?
4. Какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в трехкомпонентной системе, внешними переменными параметрами которой являются температура и давление? Ответ дайте с помощью правила фаз Гиббса.
5. Может ли в двухкомпонентной системе в равновесии находиться пять фаз? Ответ объясните, используя правило фаз Гиббса.
6. Запишите уравнение Клапейрона – Клаузиуса в дифференциальных и интегральных формах (в общем случае и для процессов парообразования: испарения и сублимации).

7. Как при помощи уравнения Клапейрона – Клаузиуса, используя зависимость давлений насыщенного пара над конденсированной фазой (жидкой или твердой), можно определить тепловые эффекты процессов испарения и сублимации?

8. При помощи уравнения Клапейрона – Клаузиуса объясните соотношения между наклонами линий сублимации, испарения и плавления на фазовой диаграмме однокомпонентной системы.

9. Изобразите схематически фазовую диаграмму однокомпонентной системы и дайте ее подробное описание.

10. Что такое «тройная точка»? Сколько тройных точек может быть на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

11. Что такое «критическая точка», «критические параметры» и «критическое состояние»?

12. Что называется раствором? Какие вы знаете виды растворов? Чем идеальные растворы отличаются от реальных?

13. Какими способами можно выразить состав раствора (например, двухкомпонентного)? Приведите соответствующие выражения.

14. Сформулируйте законы Рауля, Дальтона и Генри. Как при помощи законов Рауля и Дальтона можно построить изотермическую диаграмму состояния типа «жидкость – пар» для двухкомпонентной системы?

15. Изобразите схематически известные вам диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Что такое «линия жидкости», «линия пара», «азеотропная точка»?

16. Приведите словесную формулировку правила рычага и его математическую запись. Для чего может быть использовано правило рычага?

17. Сформулируйте законы Коновалова и приведите примеры их практического использования.

18. Что такое «перегонка»? На чем основано явление перегонки? Какие вы знаете виды перегонки?

19. Чем простая перегонка отличается от фракционной? Опишите простую и фракционную (трехстадийную) перегонку жидкого двухкомпонентного раствора.

20. Что такое «конденсат», «кубовый остаток», «ректификация», «ректификационная колонна»?

21. Приведите примеры диаграмм растворимости двухкомпонентных систем различных типов (с ВКТР, с НКТР, с ВКТР и НКТР одновременно, без критических точек), опишите эти диаграммы.

22. В чем заключается правило Алексеева и для чего оно может применяться на практике?

23. Что такое «экстракция», «экстрагент», «рафинат», «экстракт»?

24. На чем основано явление экстракции? Сформулируйте и объясните закон распределения Нернста – Шилова.

25. Что такое «кривая охлаждения»? Как с помощью таких кривых строят диаграммы плавкости двухкомпонентных систем?

26. Изобразите схематически диаграммы плавкости двухкомпонентных систем различных типов (с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии, эвтектического и перитектического типа, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящегося химического соединения). Опишите эти диаграммы.

27. Что такое эвтектическое равновесие? Опишите его. В каких системах оно может наблюдаться?

28. Опишите перитектическое равновесие, а также диаграмму плавкости перитектического типа.

29. Что такое «область гомогенности химического соединения»?

30. Изобразите и опишите прямоугольную диаграмму растворимости двух солей с общим ионом.

31. Что такое «треугольник Гиббса – Розебома»? Для чего он используется?

32. Как определяют состав трехкомпонентной системы в треугольнике Гиббса – Розебома: а) по методу Гиббса; б) по методу Розебома?

33. Изобразите схематически различные виды диаграмм взаимной растворимости трех жидкостей. Кратко опишите эти диаграммы.

34. Сформулируйте правило Тарасенкова и расскажите, для чего оно может применяться на практике.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

4.1. Предмет электрохимии.

Сильные и слабые электролиты.

Закон разбавления Оствальда

Электрохимия представляет собой раздел физической химии, в котором рассматриваются процессы, связанные с *переносом заряда* в различных физико-химических системах (растворы, расплавы, твердые электролиты), а также явления, возникающие при переносе заряда через границу раздела двух фаз. Другими словами, электрохимию можно определить как науку, изучающую физико-химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или происходящие под действием электрического тока.

В конце XIX в. шведским физико-химиком С. Аррениусом была разработана *теория электролитической диссоциации*, согласно которой некоторые вещества, получившие название *электролитов**, при растворении в воде распадаются на положительно («+») и отрицательно («-») заряженные ионы, называемые соответственно *катионами* и *анионами*. Суммы зарядов положительно и отрицательно заряженных частиц (ионов), образующихся при диссоциации вещества, одинаковы, поэтому раствор в целом остается электронейтральным. Различают сильные и слабые электролиты.

Сильными электролитами называют вещества, которые при растворении в воде *полностью* диссоциируют на ионы (NaCl , H_2SO_4 , NaOH и др.). *Слабые электролиты* представляют собой вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы лишь частично (CH_3COOH , NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), H_2CO_3 , H_2S и др.).

* Более общим является определение электролитов (ионных проводников, или проводников II рода) как веществ, в которых перенос электрического тока осуществляется ионами. Различают твердые электролиты, растворы электролитов и ионные расплавы.

Для описания свойств растворов слабых электролитов используют понятие *степени диссоциации* α :

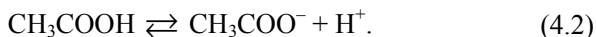
$$\alpha = \frac{n}{n_0}, \quad (4.1)$$

где n – количество молей (молекул) растворенного вещества (электролита), распавшегося на ионы; n_0 – исходное количество молей (молекул) растворенного вещества.

Степень диссоциации (α) слабого электролита зависит от природы этого электролита, природы растворителя, температуры и концентрации растворенного вещества. Так как $n < n_0$, то для слабых электролитов $\alpha < 1$.

Не следует смешивать понятия растворимости электролита и его силы (способности к диссоциации). Вещество может быть плохо растворимо в воде и являться сильным электролитом (например, сульфат бария BaSO_4 в воде), и наоборот, хорошо растворяться, но при этом практически не диссоциировать (распадаться на ионы) в растворителе (например, этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде).

В растворах слабых электролитов между ионами и непродиссоциировавшими молекулами устанавливается равновесие. Рассмотрим это равновесие на примере процесса диссоциации уксусной кислоты:



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

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (4.3)$$

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

Как видно из уравнения (4.3), K_d , по сути, является концентрационной константой равновесия ($K_C = K_d$) процесса диссоциации слабого электролита, величина которой зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и не за-

висит от концентрации слабого электролита в растворе (строго говоря, только при малых концентрациях растворов, при больших концентрациях при описании диссоциации следует применять понятие активности – см. подраздел 4.3).

Выведем уравнение, связывающее степень (α) и константу диссоциации (K_d) слабого электролита (на примере CH_3COOH). Из (4.1), с учетом (4.2), следует, что $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha C_0$ (C_0 – исходная концентрация CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$), тогда $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha)C_0$. Подставляя эти соотношения в уравнение (4.3), получим формулу (4.4):

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

где $V = \frac{1}{C_0}$ – разведение раствора (величина, обратная концентрации раствора), л \cdot моль $^{-1}$.

Уравнение (4.4) представляет собой закон разведения (или разбавления) *Оствальда*. Если степень диссоциации слабого электролита в растворе невелика ($\alpha \ll 1$), то, учитывая, что при малых α ($\alpha \ll 1$) знаменатель дроби в (4.4) близок к единице ($(1 - \alpha) \approx 1$), уравнение (4.4) можно записать в более простом виде:

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

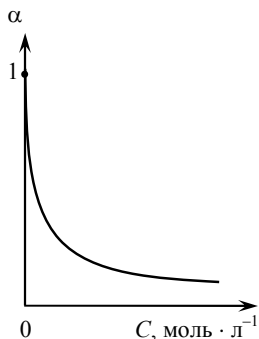


Рис. 4.1. Зависимость степени диссоциации слабого электролита (α) от его концентрации в растворе (C)

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

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

Как следует из уравнения (4.6), степень диссоциации слабого электролита (α) тем больше, чем больше разведение раствора (V); по этой причине уравнение (4.4) получило название закона *разведения* Оствальда. Зависимость $\alpha = f(C)$ имеет вид, изображенный на рис. 4.1. Как видно из формулы (4.6) и рис. 4.1, степень дис-

социации слабого электролита (α) уменьшается при увеличении концентрации этого электролита в растворе. Используя (4.6), легко показать, что степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от 0 до 1:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \alpha = 1, \quad \lim_{C \rightarrow \infty} \alpha = 0.$$

При помощи теории электролитической диссоциации Аррениуса можно качественно объяснить важнейшие свойства растворов электролитов, однако эта теория имеет ряд недостатков: в ней не учитывается взаимодействие между ионами (вследствие этого теория применима только для разбавленных растворов, в которых этими взаимодействиями можно пренебречь), взаимодействие ионов с молекулами растворителя (сольватация (в водных растворах – гидратация) ионов), а также не объясняются причины, вызывающие диссоциацию.

Эти и другие недостатки были устранены при разработке теории сильных электролитов другими исследователями (Бьеррум, Бренстед, Алексеев, Семенченко, Дебай, Гюккель, Онзагер и др.).

4.2. Активность, средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора

Концентрация заряженных частиц (катионов и анионов) в растворах сильных электролитов велика (по сравнению с растворами слабых электролитов той же концентрации), поэтому при описании их свойств необходимо учитывать электростатическое взаимодействие (притяжение или отталкивание) между ионами (даже в области сильно разбавленных растворов)*. Для учета этого взаи-

* В растворах электролитов между ионами существует электростатическое взаимодействие, приводящее к тому, что вокруг катионов выше вероятность нахождения анионов, а вокруг анионов – катионов, причем в целом раствор остается электронейтральным. Суммарный заряд сферы, описанной из центра, где находится произвольный ион, имеет избыточный заряд, противоположен по знаку заряду центрального иона, но равен ему по величине. Сфера, в которой преобладает заряд, противоположный по знаку центральному иону, называется *ионной атмосферой*. Плотность ионной атмосферы максимальна у центрального иона и уменьшается по мере удаления от него, причем характер распределения ионов в ионной атмосфере постоянно изменяется вследствие их участия в тепловом движении.

модействия при описании растворов сильных электролитов используют понятие *активности*:

$$a = \gamma_C C, \quad a = \gamma_m m, \quad a = \gamma_x x, \quad (4.7)$$

где a – активность, т. е. та концентрация, которую бы имел раствор, если бы он вел себя как идеальный; γ_C , γ_m и γ_x – выраженные через молярность, моляльность и молярную долю коэффициенты активности; C , m и x – молярная и моляльная концентрации раствора, а также молярная доля растворенного вещества в растворе.

Коэффициент активности (γ) характеризует силы межионного взаимодействия, он показывает, насколько свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

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

$$a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m, \quad a_- = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m, \quad (4.8)$$

где γ_+ и γ_- – моляльные коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ и m_- – моляльные концентрации катиона и аниона; ν_+ и ν_- – ионные стехиометрические коэффициенты катиона и аниона, показывающие, какое количество ионов образуется при диссоциации одной «молекулы» электролита (какое количество молей катионов и анионов образуется при диссоциации одного моля электролита).

Экспериментально невозможно определить активности (a_+ и a_-) или коэффициенты активности (γ_+ и γ_-) отдельных ионов, поскольку невозможно получить растворы, содержащие только положительные или только отрицательные ионы. Для того чтобы обойти это затруднение, вводят понятие *средней ионной активности* (a_{\pm}), которую рассчитывают как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}. \quad (4.9)$$

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

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

где m_{\pm} – средняя ионная моляльность ($m_{\pm} = \nu_{\pm} m$); γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности; ν_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент, который можно рассчитать по формуле (4.11):

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (4.11)$$

Так, например, для сульфата натрия (Na_2SO_4) и хлорида натрия (NaCl), диссоциирующих в воде по уравнениям:



величины среднего ионного стехиометрического коэффициента составят:

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

и

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

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

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

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

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

$A = 0,509$ для водных растворов при $T = 298 \text{ K}$; z_+ и z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле

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

где m_i и z_i – моляльная концентрация и заряд i -го иона, $m_i = v_i m$ ($m_+ = v_+ m$, $m_- = v_- m$).

Так, ионная сила 0,002-моляльного раствора фосфата калия (K_3PO_4) ($m_{\text{K}_3\text{PO}_4} = m = 0,002 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) рассчитывается по формуле

$$I_{\text{K}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{PO}_4^{3-}} z_{\text{PO}_4^{3-}}^2),$$

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

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2}(3 \cdot m \cdot 1^2 + m \cdot 3^2) = 6m = 0,012.$$

Следует отметить, что выражение (4.12), или предельный закон Дебая – Гюккеля, представляет собой математическое выражение *первого приближения теории Дебая – Гюккеля*, в котором не учитывается размер центрального иона; данное приближение удовлетворительно описывает свойства растворов, ионная сила которых невелика ($I < 0,02$). При описании свойств более концентрированных растворов сильных электролитов ($I > 0,02$) приходится учитывать размеры ионов; величина γ_{\pm} рассчитывается по уравнению (4.15):

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (4.15)$$

где a – средний эффективный диаметр иона, или среднее расстояние, на которое сближаются ионы; B – коэффициент, значение которого при температуре 298 К для водных растворов составляет $3,3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$.

Для многих ионов величина $a \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, поэтому $aB \approx 1$; вследствие этого уравнение (4.13) обычно записывают в виде формулы (4.16)

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4.16)$$

применимой для описания свойств растворов сильных электролитов, ионная сила которых лежит в пределах $0,02 < I < 0,10$.

Выражения (4.15), (4.16) представляют собой математическую запись *второго приближения теории Дебая – Гюккеля*.

Если ионная сила раствора превышает 0,10 ($I > 0,10$), то величину среднего ионного коэффициента активности сильного электролита рассчитывают по *третьему приближению теории Дебая – Гюккеля* (4.17), которое учитывает уменьшение диэлектрической проницаемости среды (раствора) в области, непосредственно приближенной к центральному иону:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C', \quad (4.17)$$

где C' – коэффициент, определяемый экспериментально из зависимостей среднего ионного коэффициента активности от концентрации (ионной силы) раствора сильного электролита.

При разбавлении раствора силы межионного взаимодействия по причине увеличения расстояния между ионами уменьшаются, и в бесконечно разбавленном растворе, когда ионы находятся на больших расстояниях друг от друга, энергия взаимодействия между ионами приближается к нулю, тогда

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

В растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, и энергия взаимодействия между ионами невелика. Вследствие этого при описании свойств растворов слабых электролитов можно использовать понятие не активности, а концентрации. Так, например, расчет водородного показателя (pH) растворов слабых кислот (CH_3COOH и др.) и оснований (NH_4OH и др.) проводят по формулам:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha C_0); \quad (4.18)$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(\alpha C_0), \quad (4.19)$$

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

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

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (4.20)$$

где a_{H^+} , $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ и $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – равновесные активности ионов H^+ , CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , и равновесная активность непродиссоциировавших молекул CH_3COOH .

Термодинамическая константа равновесия K_a зависит только от природы участников реакции и температуры и не зависит от

активностей участников реакции диссоциации (при любых концентрациях растворов). Если концентрация раствора слабого электролита невелика, то можно принять, что $K_a \approx K_C$, и применять для описания этого процесса $K_C = K_d$ (см. подраздел 4.1).

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

$$a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}, \quad (4.21)$$

т. е. выражают активность отдельных ионов через среднюю ионную активность. Так, например, расчет водородного показателя растворов сильных кислот (HCl, H₂SO₄ и др.) и оснований (NaOH и др.) проводят по формулам:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} v_{\pm} m); \quad (4.22)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} v_{\pm} m). \quad (4.23)$$

Напомним, что для водных растворов при температурах, близких к комнатной, выполняется соотношение

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (4.24)$$

4.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости. Закон Кольрауша. Эмпирическое уравнение Кольрауша

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

$$\sigma = \frac{1}{R}, \quad [\sigma] = \text{См (сименс) или } \text{Ом}^{-1}. \quad (4.25)$$

Удельная электрическая проводимость (κ) представляет собой проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга и имеющими площадь по 1 м²; κ – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (4.26)$$

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

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (4.27)$$

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

Подставляя (4.25) и (4.27) в (4.26), получим

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = \sigma \frac{l}{S}. \quad (4.28)$$

Согласно закону Ома:

$$U = IR. \quad (4.29)$$

Подставляя R из (4.29) в (4.28), получим

$$\kappa = \frac{I}{U} \frac{l}{S} = \frac{I/S}{U/l} = \frac{j}{E}. \quad (4.30)$$

Из (4.30) следует, что величина удельной электропроводности (κ) численно равна плотности тока (j , $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$), протекающего через раствор при напряженности электрического поля (E), равной $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

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

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N} = \kappa V, [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}, \quad (4.31)$$

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

Если выражать концентрацию C_N в $\text{моль экв} \cdot \text{л}^{-1}$, то, чтобы связать κ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, и λ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \times \times \text{моль экв}^{-1}$, уравнение (4.31) записывают в виде (4.32):

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 C_N}, [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \quad (4.32)$$

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

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

Предельная эквивалентная электрическая проводимость (λ_0) – это электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. Величина предельной эквивалентной электропроводности раствора электролита представляет собой сумму независимых друг от друга величин предельных эквивалентных электрических проводимостей катиона (λ_0^+) и аниона (λ_0^-):

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-. \quad (4.33)$$

Уравнение (4.33) справедливо для любых (сильных и слабых) электролитов и называется *законом Кольрауша*, который иногда формулируют следующим образом: *в бесконечно (предельно) разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга*.

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

$$\mu = \frac{\kappa}{C_m}, [\mu] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4.34)$$

Эквивалентная и молярная электрические проводимости связаны между собой простым соотношением

$$\mu = \lambda n, \quad (4.35)$$

где n – количество молей эквивалентов в одном моле вещества.

Очевидно, что для электролитов типа HCl , CH_3COOH , KCl $n = 1$ и $\mu = \lambda$ (численно).

Удельная (κ), эквивалентная (λ) и молярная (μ) электропроводности как сильных, так и слабых электролитов зависят от природы этих электролитов и их концентрации в растворе, а также от

природы растворителя и температуры. Рассмотрим более подробно влияние каждого из указанных параметров на κ и λ .

1. *Концентрация раствора электролита.* Как видно из рис. 4.2, κ , эквивалентная электропроводность растворов электролитов уменьшается с ростом концентрации растворов. Причины этой зависимости для сильных и слабых электролитов различны.

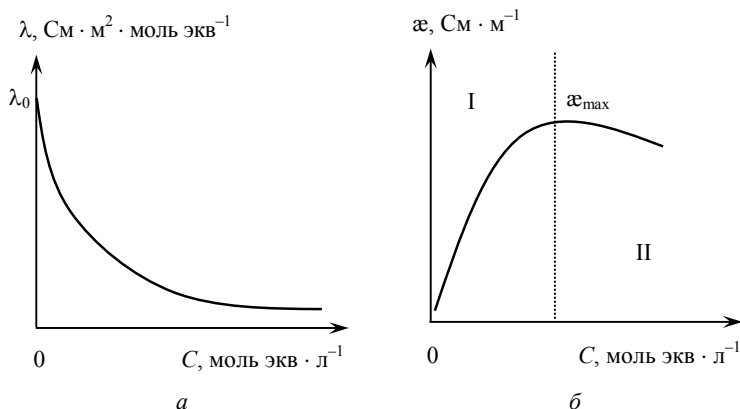


Рис. 4.2. Зависимость эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости раствора электролита от концентрации этого раствора

Увеличение концентрации сильного электролита в растворе приводит к пропорциональному увеличению концентрации в растворе ионов этого электролита (сильный электролит на ионы диссоциирует полностью). Силы электростатического взаимодействия между ионами при этом увеличиваются, вследствие чего уменьшаются подвижность (скорость движения) ионов и эквивалентная электрическая проводимость. Мерой сил электростатического взаимодействия между ионами в растворах сильных электролитов является коэффициент электропроводности f :

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \text{ или } f_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{0,i}}, \quad (4.36)$$

показывающий, во сколько раз эквивалентная электрическая проводимость i -го иона в растворе с определенной концентрацией электролита (λ_i) меньше эквивалентной электрической проводимости этого иона в бесконечно разбавленном растворе ($\lambda_{0,i}$).

Коэффициент f с ростом концентрации сильного электролита в растворе уменьшается*, хотя и медленнее, чем α слабого электролита.

Слабые электролиты в растворе диссоциируют на ионы лишь частично, причем степень их диссоциации резко уменьшается с ростом концентрации электролита (рис. 4.1, уравнение (4.6)), поэтому концентрация ионов в растворах слабых электролитов при любых их концентрациях невелика, и электростатическим взаимодействием между этими ионами можно пренебречь ($f = 1$). Уменьшение λ с ростом концентрации для растворов слабых электролитов обусловлено именно тем, что α этих веществ с ростом концентрации уменьшается:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (4.37)$$

Комбинируя уравнения (4.36) и (4.37), можно получить соотношение, связывающее λ и λ_0 для любых электролитов:

$$\lambda = \alpha f \lambda_0, \quad (4.38)$$

которое для сильных электролитов ($\alpha = 1$) превращается в формулу (4.36), а для слабых ($f = 1$) – в формулу (4.37).

Как видно из рис. 4.2, b , зависимость $\alpha = f(C)$ носит экстремальный характер, возрастает с ростом концентрации при малых C (область I), достигает максимального значения (α_{\max}) и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации (область II).

* При наложении электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера, имеющая противоположный заряд, – в обратную. Движение сольватированных ионов разных зарядов в противоположных направлениях создает дополнительное трение между слоями растворителя, уменьшающее скорость движения ионов. Этот эффект торможения называется *электрофоретическим*. При увеличении концентрации электролита плотность ионной атмосферы возрастает, вследствие чего увеличивается и тормозящий электрофоретический эффект. Кроме того, при движении под действием электрического поля ион покидает свою ионную атмосферу и непрерывно по пути движения создает новую. Процесс разрушения старой и образования новой ионной атмосферы протекает быстро, но не мгновенно, ввиду чего при движении иона нарушается симметричность ионной атмосферы, причем плотность ее выше позади движущегося иона. Таким образом, позади движущегося иона всегда находится некоторый избыток частиц с зарядом противоположного знака, что также вызывает торможение этого иона. Этот эффект получил название *релаксационного*.

Выражая κ через λ , подставим (4.38) в (4.31) и получим

$$\kappa = \lambda C = \alpha f \lambda_0 C. \quad (4.39)$$

Учитывая (4.39), увеличение удельной электропроводности с ростом концентрации электролита в области I можно объяснить тем, что в данном случае решающее влияние на величину удельной электропроводности оказывает увеличение концентрации ионов электролита, осуществляющих перенос заряда в растворе.

Во II области уменьшение эквивалентной электрической проводимости, обусловленное либо торможением ионов (для сильных электролитов), либо уменьшением степени диссоциации (для слабых электролитов), преобладает над ростом концентрации электролита в растворе, что и приводит к уменьшению удельной электрической проводимости (κ) с ростом концентрации во II области.

2. *Природа электролита.* Поскольку степень диссоциации (α) слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем коэффициент электропроводности (f) сильных электролитов, зависимость $\lambda = f(C)$ для сильных электролитов (рис. 4.3, а, кривые 1–3) более пологая, чем для слабых (рис. 4.3, а, кривая 4). Другими словами, эквивалентная электрическая проводимость для слабых электролитов с ростом концентрации уменьшается быстрее, чем для сильных.

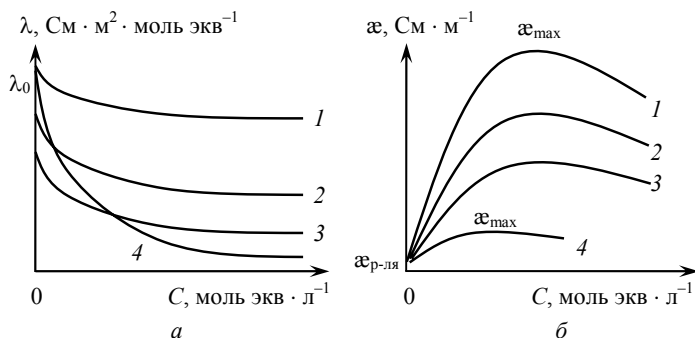


Рис. 4.3. Концентрационные зависимости эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости растворов электролитов:
1 – сильные кислоты; 2 – сильные основания (щелочи);
3 – соли; 4 – слабые кислоты

Заметим, что в области малых концентраций (при $C \rightarrow 0$) удельная электропроводность растворов электролитов равна не 0, а удельной электропроводности растворителя ($\kappa_{\text{р-ра}} \rightarrow \kappa_{\text{р-ля}}$, $\kappa \neq 0$).

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

$$\lambda_{0,\text{H}^+} > \lambda_{0,\text{OH}^-} \gg \lambda_{0,i},$$

где $\lambda_{0,i}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость любого, кроме H^+ или OH^- , иона.

Вследствие этого для различных групп соединений, как правило, наблюдается следующее соотношение величин эквивалентных электрических проводимостей (для одинаковых концентраций растворов электролитов):

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

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

Поскольку удельная (κ) и эквивалентная электрические проводимости (λ) растворов электролитов связаны соотношением (4.39), очевидно, что удельные электропроводности различных групп сильных электролитов (кислоты, основания, соли) соотносятся так же, как и их эквивалентные электрические проводимости (при равных C):

$$\kappa_{\text{кислота}} > \kappa_{\text{основание}} > \kappa_{\text{соль}},$$

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

Вследствие того что концентрация ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем в растворах сильных электролитов той же концентрации, величина κ для слабых электролитов намного меньше, чем для сильных. Как видно из рис. 4.3, б, экстремальный характер зависимости $\kappa = f(C)$ для слабых электролитов выражен менее интенсивно, чем для сильных, причем максимум удельной электропроводности для них наблюдается при меньших концентрациях электролита в растворе.

Значения предельной эквивалентной электрической проводимости ионов в растворе зависят от их радиуса и заряда.

Для ионов с одинаковым по величине зарядом подвижность тем больше, чем меньше их размер (радиус). При этом необходимо учитывать, что в водных растворах ионы гидратированы и, следовательно, речь идет о размере (радиусе) гидратированного иона. Ввиду того что маленькие ионы гидратируются сильнее, чем большие, соотношение радиусов гидратированных ионов обратно соотношению радиусов самих ионов:

$$R_{K^+} > R_{Na^+} > R_{Li^+},$$

$$\text{но } R_{K^+ (\text{гидр})} < R_{Na^+ (\text{гидр})} < R_{Li^+ (\text{гидр})},$$

вследствие чего

$$\lambda_{0,K^+} > \lambda_{0,Na^+} > \lambda_{0,Li^+}.$$

Близость размеров однозарядных органических анионов

$$R_{CH_3COO^- (\text{гидр})} \approx R_{CH_2CNCOO^- (\text{гидр})} \approx R_{HOCCOO^- (\text{гидр})}$$

обуславливает близость значений их предельной эквивалентной электрической проводимости:

$$\lambda_{0,CH_3COO^-} \approx \lambda_{0,CH_2CNCOO^-} \approx \lambda_{0,HOCCOO^-}.$$

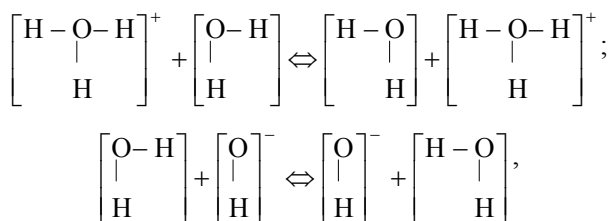
Увеличение заряда иона должно приводить к увеличению его подвижности, однако в данном случае следует учитывать тот факт, что с увеличением заряда иона увеличивается размер его гидратной оболочки. Последнее отрицательно сказывается на подвижности иона и приводит в ряде случаев к тому, что значения предельной эквивалентной электропроводности многозарядных ионов близки к величинам λ_0 однозарядных ионов, а иногда даже ниже последних:

$$\lambda_{0,Fe^{3+}} > \lambda_{0,Fe^{2+}} > \lambda_{0,Na^+},$$

$$\text{но } \lambda_{0,Al^{3+}} \approx \lambda_{0,Ag^+} \text{ и } \lambda_{0,Cu^{2+}} < \lambda_{0,Cs^+}.$$

Упомянутая уже аномально высокая подвижность ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- в водных растворах обусловлена тем, что перемещение этих ионов в растворе происходит по особому, так называемому *эстафетному*, механизму.

Между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами OH^- непрерывно происходит обмен протонами H^+ по уравнениям:



причем эти процессы происходят с огромной скоростью (среднее время жизни иона H_3O^+ составляет около 10^{-11} с).

В электрическом поле перескок протона H^+ (эстафета), например от иона гидроксония к молекуле воды, приобретает направленный характер. При такой эстафете сокращается расстояние, которое должен преодолеть катион H^+ в своем движении от положительного электрода к отрицательному.

В других растворителях аномально высокими значениями эквивалентной электропроводности будут обладать ионы, образующиеся при диссоциации этого растворителя (вследствие кооперативного механизма их переноса в растворе), например, в растворе жидкого аммиака наибольшей подвижностью будут обладать ионы NH_4^+ и NH_2^- .

3. *Природа растворителя.* Согласно эмпирическому правилу Вальдена – Писаржевского, для любого иона или электролита

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}, \quad (4.40)$$

где η_0 – вязкость чистого растворителя.

Таким образом, эквивалентная, а следовательно, и удельная электрическая проводимость растворов электролитов обратно пропорциональна вязкости растворителя η_0 , иначе говоря, увеличение вязкости растворителя η_0 приводит к уменьшению электропроводности растворов на его основе.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита (λ_0), вязкость растворителя (η_0) и его диэлектрическая проницаемость (ϵ) связаны соотношением

$$\lambda_0 \eta_0 = A e^{\frac{B}{\epsilon}}, \quad (4.41)$$

где A и B – эмпирические константы.

Как видно из соотношения (4.41), величина эквивалентной (и удельной) электрической проводимости раствора возрастает при увеличении диэлектрической проницаемости (полярности) растворителя. Уравнения (4.40), (4.41) применимы, однако, только для больших ионов в разбавленных растворах, когда электростатическое взаимодействие между ионами невелико и на практике им можно пренебречь.

4. *Влияние температуры.* Вязкость растворителя экспоненциально уменьшается с ростом температуры:

$$\eta_{0,T} = ae^{\frac{b}{T}}, \quad (4.42)$$

где $\eta_{0,T}$ – вязкость растворителя при температуре T ; a – предэкспоненциальный множитель; b – константа, зависящая от природы растворителя.

Вследствие этого при повышении температуры ионы могут перемещаться в растворе с меньшими энергетическими затруднениями, и для температурной зависимости предельной эквивалентной электропроводности выполняется соотношение

$$\lambda_{0,T} = Ae^{-\frac{E_\lambda}{RT}}, \quad (4.43)$$

где $\lambda_{0,T}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита при температуре T ; A – предэкспоненциальный множитель; E_λ – энергия активации эквивалентной электропроводности (подвижности ионов) электролита в растворе.

На практике при описании температурной зависимости λ_0 часто используют эмпирическое соотношение

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298}(1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2). \quad (4.44)$$

При температурах, близких к комнатной (298 К), слагаемым с коэффициентом β в уравнении (4.44) можно пренебречь и рассчитывать величину $\lambda_{0,T}$ по формуле

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298}(1 + \alpha(T - 298)), \quad (4.45)$$

где α – температурный коэффициент электропроводности, значение которого для водных растворов электролитов находится в пределах $0,016 \leq \alpha \leq 0,022$ и составляет обычно $\approx 0,016$, $\approx 0,019$ и $\approx 0,022$ для растворов сильных кислот, оснований и солей соответственно.

Удельная электрическая проводимость (κ) растворов электролитов, как и эквивалентная электропроводность, увеличивается с ростом температуры, причем при температурах, близких к комнатной, эта зависимость также близка к линейной:

$$\kappa_T = \kappa_{298}(1 + \alpha(T - 298)). \quad (4.46)$$

Для сильных электролитов в области малых концентраций зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

может быть линеаризована в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4.4). Величину λ_0 сильных электролитов определяют, используя *эмпирическое уравнение Кольрауша*:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C}. \quad (4.47)$$

где B – эмпирическая константа, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5} \cdot (\text{моль экв})^{-1,5}$, которая из зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4.4) определяется как $B = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta$.

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

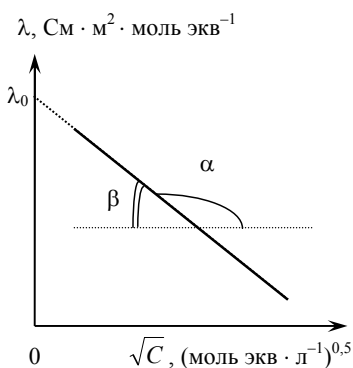


Рис. 4.4. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) сильного электролита при помощи эмпирического уравнения Кольрауша

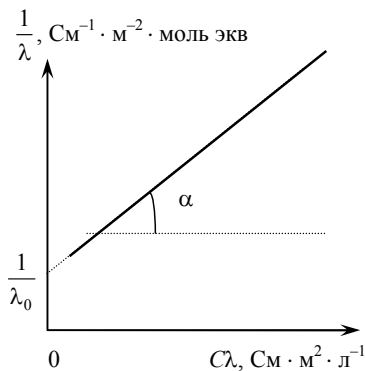


Рис. 4.5. Определение предельной эквивалентной электропроводности (λ_0) раствора слабого электролита и его константы диссоциации (K_d)

Определить предельную эквивалентную электрическую проводимость слабых электролитов по экспериментальным данным можно, используя закон разведения Оствальда. Подставив α из (4.37) в (4.4), выразим этот закон через λ и λ_0 :

$$K_d = C \frac{(\lambda/\lambda_0)^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)} = C \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \quad (4.48)$$

Преобразуем уравнение (4.48) к так называемому линейному виду (4.49):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \lambda_0^2} C\lambda. \quad (4.49)$$

Из (4.49) видно, что, построив зависимость в координатах $1/\lambda = f(C\lambda)$, величину λ_0 можно найти как обратную длине отрезка (с учетом масштаба), отсекаемого прямой линией на оси ординат. Из этого же графика (рис. 4.5), зная λ_0 , можно определить и величину константы диссоциации слабого электролита (K_d):

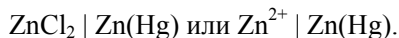
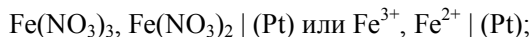
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_d \lambda_0^2},$$

откуда

$$K_d = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \lambda_0^2}.$$

4.4. Электроды. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста

Примером простейшего электрода является металл (или неметалл), опущенный в раствор электролита, содержащий ионы этого металла (или неметалла). Медный электрод представляет собой медную пластинку, опущенную в раствор сульфата (или любой другой растворимой соли) меди. При записи электроды обозначают следующим образом (*правило записи электрода*):

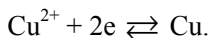


При этом вертикальная (или наклонная) черта (|) обозначает границу раздела фаз, *слева* от нее указываются вещества или ионы, находящиеся *в растворе*, *справа* – вещества, находящиеся *не в растворе* (чаще в твердой или газообразной, иногда в жидкой фазе). Запятой друг от друга отделяются ионы, находящиеся в одном растворе, или две конденсированные фазы, или газообразная и

конденсированная фаза. В скобки заключается металл (например, Pt) или неметалл (например, С_{графит}), который не участвует в электродной реакции, но выступает в роли переносчика электронов.

В зависимости от природы металла (неметалла), концентрации (активности) ионов в растворе, температуры происходит перенос ионов из твердой фазы в раствор, либо наоборот, из раствора в твердую фазу. Если из двух электродов составить гальванический элемент (ГЭ) (см. подраздел 4.6), при изменении направления тока во внешней цепи которого на электродах (и в ГЭ) протекают те же реакции, но в противоположном направлении, то такие электроды (и сам ГЭ) называются *обратимыми*.

Примером обратимого электрода является упомянутый выше медный электрод: $\text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. Если такой электрод входит в состав гальванического элемента в качестве положительного электрода (катода), то на его поверхности протекает процесс восстановления меди:



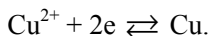
В данном случае ионы Cu^{2+} являются *окисленной*, а металлическая медь (Cu) – *восстановленной* формой вещества. При изменении направления тока во внешней цепи гальванического элемента на противоположное на электроде будет протекать процесс окисления меди:



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

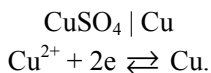


При изменении направления тока в элементе на электроде начнет протекать *процесс восстановления*, но не ионов Zn^{2+} , а ионов Cu^{2+} :



Каждый электрод характеризуют, записывая уравнение протекающей на нем электродной (или потенциалопределяющей) реакции, а также указывая величину его электродного потенциала.

Электродная реакция на отдельно взятом электроде обычно записывается как реакция восстановления, например (*правило записи электродной реакции*):



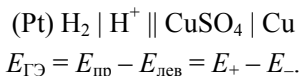
Электродным потенциалом называется разность электрических потенциалов между точками внутри различных образующих электрод фаз (например, металла и раствора), возникающая в результате перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Электродный потенциал обозначают в соответствии с электродной реакцией, например, потенциал указанного выше медного электрода записывается как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, где над чертой (слева) записывают все, относящееся к окисленной форме, а под чертой (справа) – к восстановленной (т. е. $E_{\text{ок. ф./восст. ф.}}$) (*правило записи электродного потенциала*).

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно, поэтому на практике находят относительную величину электродных потенциалов ($E_{\text{эл}}$), т. е. электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, составленного из данного электрода и электрода сравнения, при этом электрод сравнения располагается слева, а диффузионный потенциал (см. подраздел 4.7) должен быть устранен или сведен к минимуму. В настоящее время в качестве электрода сравнения выбран *стандартный водородный электрод* (СВЭ), представляющий собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, активность ионов водорода (a_{H^+}) в котором равна единице ($a_{\text{H}^+} = a_{\pm} = 1$). Через раствор пропускается газообразный водород под давлением $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Принято, что при любых температурах потенциал этого электрода ($\text{H}^+ \mid \text{H}_2 (\text{Pt})$) равен нулю: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ В.

Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{эл}}^\circ$ всех электродов получены путем измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), состоящего из СВЭ и исследуемого электрода при активностях всех участников электродного процесса, равных единице. При записи таких гальванических элементов СВЭ должен быть записан *слева*, а исследуемый электрод – *справа* (при этом диффузионный потенциал (см. ниже) должен быть устранен или сведен к минимуму)*. Например, при определении

* Двойная вертикальная черта в записи ГЭ (\parallel) означает, что диффузионный потенциал устранен или сведен к минимуму при помощи солевого мостика

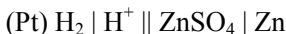
стандартного электродного потенциала медного электрода собирают следующий ГЭ:



При работе такого гальванического элемента электроны во внешней цепи перемещаются от стандартного водородного электрода к исследуемому медному электроду. Это означает, что на правом электроде протекает процесс восстановления катионов меди, а на левом – процесс окисления водорода. В этом случае электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС ГЭ) положительна, и потенциалу исследуемого электрода приписывается положительный знак:

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

При работе гальванического элемента



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

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

Значения стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{эл}}^\circ$) при температуре 298 К приведены в справочных таблицах. В этих таблицах электрод с более высоким электродным потенциалом имеет большую тенденцию к восстановлению, а с менее высоким – к окислению. Это означает, что по относительному положению двух электродов в таблице можно судить о том, будет ли один из них восстанавливать другой при стандартных условиях.

Величина электродного потенциала ($E_{\text{эл}}$) зависит от природы электрода (природы электродной или потенциалопределяющей реакции), а также от температуры и активностей (концентраций, парциальных давлений) веществ, принимающих участие в электродной реакции.

Значение электродного потенциала $E_{\text{эл}}$ можно рассчитать при помощи уравнения Нернста (4.50):

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{v_j} (\text{восст. формы})}, \quad (4.50)$$

где $E_{\text{эл}}$ – электродный потенциал, В; $E_{\text{эл}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал (т. е. потенциал электрода при активностях всех участников электродной реакции, равных единице), В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/К (как и в уравнении (2.26) и др. (см. прим. на с. 60)); T – абсолютная температура, К; z – количество моль (моль экв) электронов, поступающее во внешнюю цепь от электрода (или из внешней цепи на электрод) в результате одного пробега электродной реакции; F – число (постоянная) Фарадея (заряд, переносимый 1 моль экв заряженных частиц), $F = 96\,485$ Кл \times (моль экв) $^{-1}$; $\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$ (окисл. формы) и $\prod_{j=1}^m a_j^{v_j}$ (восст. формы) –

произведения активностей веществ, образующихся на электроде в процессе окисления и восстановления, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (v_i и v_j) в уравнении электродной реакции.

При $T = 298$ К уравнение Нернста для электродного потенциала (4.50) можно записать в виде (4.51):

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{v_j} (\text{восст. формы})}, \quad (4.51)$$

учитывая, что при этой температуре $(298 \text{ К}) (2,303RT)/F = 0,059$.

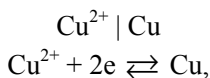
В электродных процессах могут принимать участие ионы, входящие в состав сильных и слабых электролитов, газы, твердые и жидкие вещества постоянного и переменного состава. Активности ионов (a_+ и a_-) сильного электролита, участвующего в электродном процессе, принимают равными, согласно (4.21), средней ионной активности этого электролита (a_{\pm}). В случае слабых электролитов концентрации ионов рассчитывают с учетом степени диссоциации данного электролита. Активности газообразных участников электрохимического процесса при небольших давлениях

принимают равными их парциальным давлениям ($a = p$). При этом следует помнить, что в уравнение Нернста записывается относительное давление газа, численно равное парциальному давлению этого газа, выраженному в атмосферах ($a = p / p^\circ$, где $p^\circ = 1$ атм). Активности индивидуальных твердых или жидких веществ, являющихся фазами постоянного состава, равны единице.

4.5. Классификация электродов

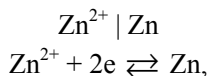
Как упоминалось выше, если при изменении направления электрического тока во внешней цепи гальванического элемента во внутренней цепи протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях, то такой гальванический элемент и входящие в его состав электроды называются обратимыми. В зависимости от природы электродной реакции (реакции, протекающей на электроде и определяющей величину потенциала этого электрода) среди обратимых электродов различают электроды I и II рода, а также окислительно-восстановительные электроды. К электродам I рода часто относят также амальгамные и газовые электроды, которые иногда рассматривают как отдельные типы электродов.

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



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

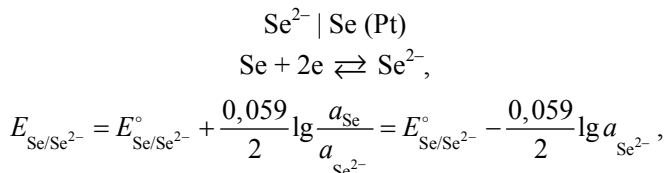
так как $a_{\text{Cu}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава);



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

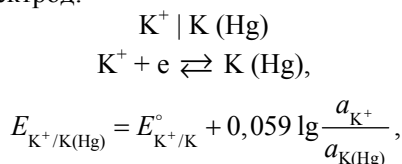
так как $a_{\text{Zn}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава).

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



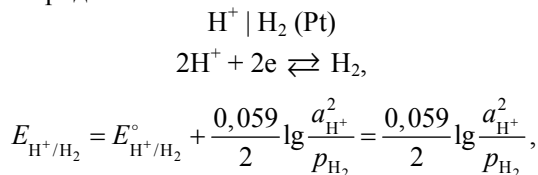
так как $a_{\text{Se}} = 1$ (конденсированная фаза постоянного состава).

К электродам I рода относят также *амальгамные электроды*, составленные из амальгамы (раствора металла в ртути), находящейся в контакте с раствором, содержащим катионы этого же металла. Примером такого электрода может выступать калиевый амальгамный электрод:

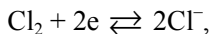
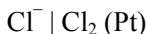


при этом обозначение электродного потенциала остается таким же, как для электрода I рода на основе соответствующего чистого металла (в соответствии с электродной реакцией), а уравнение Нернста не упрощается, как это было показано выше для электрода I рода, поскольку амальгама является фазой переменного состава, активность калия в которой зависит от состава амальгамы и не равна единице: $a_{\text{K(Hg)}} \neq 1$. С использованием амальгам удалось создать обратимые электроды, содержащие щелочные металлы, и измерить их стандартные электродные потенциалы в водных растворах.

К электродам I рода часто относят также *газовые электроды*, в качестве примеров которых рассмотрим газовые водородный и хлорный электроды:

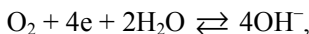


поскольку $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В}$;



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

а также газовый кислородный электрод в щелочной среде (обратимый относительно аниона гидроксила):



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

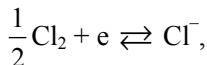
так как активность воды равна единице ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$).

Поскольку величины электродных потенциалов водородного и кислородного электродов зависят от активности в растворе ионов H^+ (OH^-), с помощью этих электродов, в принципе, можно определять рН растворов. Так как $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$, а при $T = 298 \text{ K}$ $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получаем (при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH},$$

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

Следует также отметить, что величина электродного потенциала электрода не зависит от формы записи электродной реакции (коэффициентов в этом уравнении). Например, если записать уравнение реакции, протекающей на газовом хлорном электроде в виде



то уравнение Нернста будет иметь вид

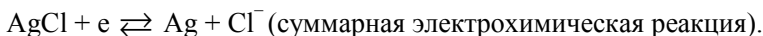
$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \sqrt{\frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}}},$$

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

Типичный *электрод II рода*, обратимый относительно аниона, представляет собой металлическую пластину, покрытую слоем

труднорастворимого соединения этого металла (например, его соли или гидроксида) и опущенную в раствор, насыщенный относительно этого труднорастворимого соединения. Раствор, кроме того, содержит хорошо растворимый электролит с одноименным анионом, т. е. анионом, входящим в состав труднорастворимого соединения.

Примером такого электрода может служить хлорсеребряный электрод II рода:



Активность катионов Ag^+ в насыщенном растворе хлорида серебра очень мала, а активность анионов Cl^- можно считать равной величине a_{\pm} сильного электролита KCl (в действительности она складывается из активности анионов Cl^- , образующихся при диссоциации KCl , и очень небольшой по величине активности анионов Cl^- , образующихся при диссоциации труднорастворимого соединения AgCl). В соответствии с уравнением Нернста выражение для электродного потенциала данного электрода при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид

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

поскольку $a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = 1$ (конденсированные (твердые) фазы постоянного состава).

Из последнего уравнения видно, что величина электродного потенциала хлорсеребряного электрода II рода зависит только от активности анионов Cl^- , т. е. определяется концентрацией хорошо растворимого электролита. В соответствии с этим уравнением данный электрод рассматривается как обратимый относительно аниона (Cl^-). Учитывая, что активности катионов Ag^+ и анионов Cl^- в насыщенном растворе хлорида серебра связаны выражением $\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$, уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода II рода можно записать в виде

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

рассматривая этот электрод как обратимый относительно катиона (Ag^+). Учитывая, что на рассматриваемом электроде происходит

процесс восстановления катионов серебра ($\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$), формально его можно описать как серебряный электрод I рода. В этом случае уравнение Нернста для данного электрода имеет вид

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

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

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

откуда получаем выражение

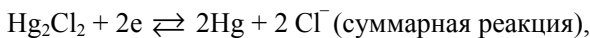
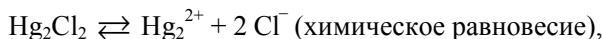
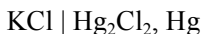
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgCl}},$$

которое в общем случае можно записать в виде

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

где E_{II}° и E_{I}° – стандартные электродные потенциалы электрода II рода и соответствующего ему электрода I рода; PP – произведение растворимости труднорастворимого соединения, входящего в состав электрода II рода.

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

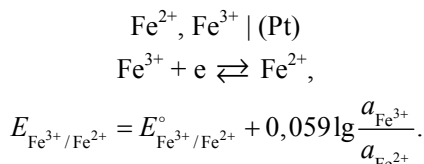


$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

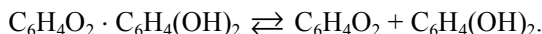
поскольку $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ (конденсированные фазы постоянного состава).

Окислительно-восстановительные электроды (или редокс (RedOx)-электроды) представляют собой пластинки из инертного металла (переносчика электронов), опущенные в раствор, содержащий обе формы (и окисленную, и восстановленную) основного

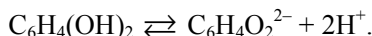
вещества. Примером такого электрода может служить «железный» окислительно-восстановительный электрод:



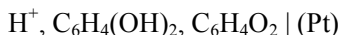
Особый интерес в связи с широким использованием на практике представляет окислительно-восстановительный хингидронный электрод – платиновая пластинка, опущенная в насыщенный раствор хингидрона. Хингидрон – сложное органическое вещество ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$),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



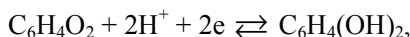
Гидрохинон, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует, образуя при этом анион, одинаковый по составу с хиноном:



Этот анион может окисляться до хинона. Ниже приведены схема электрода, электродная реакция и уравнение Нернста для расчета электродного потенциала окислительно-восстановительного хингидронного электрода:



(иногда данный электрод записывают как $\text{H}^+ | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 (\text{Pt})$)



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

Хингидрон представляет собой эквимольную смесь хинона и гидрохинона, поэтому в их насыщенном растворе (а эти соединения малорастворимы в воде) $a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}$, что позволяет упростить уравнение Нернста для данного электрода:

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

или, учитывая соотношение (5.18):

$$E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = E_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^\circ - 0,059\text{pH}.$$

Хингидронный электрод широко используется для определения pH кислых растворов, однако для определения pH щелочных сред его не применяют, поскольку в данном случае равновесие электродной реакции сильно смещается влево, активности хинона и гидрохинона уже не равны: $a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} \neq a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}$. Для определения pH раствора в этом случае необходимо дополнительное определение активностей хинона и гидрохинона, что представляет собой довольно сложную проблему.

4.6. Гальванические элементы.

Электродвижущая сила гальванического элемента

Типичный гальванический элемент представляет собой электрохимическое устройство, состоящее из двух (и более) соединенных особым образом электродов, служащее для получения электрического тока. ГЭ принято изображать в виде схемы, которая включает в себя два электрода, соединенных особым образом. При этом в гальваническом элементе различают внутреннюю цепь (состоящую из проводников II рода – ионных проводников), в которой происходит перенос вещества от одного электрода к другому, и внешнюю цепь (состоящую из проводников I рода – электронных проводников (металлов или неметаллов)), в которой осуществляется перенос электронов.

Справа в схеме ГЭ записывают электрод с большим, слева – с меньшим электродным потенциалом (*правило записи гальванического элемента*). На левом (отрицательном) электроде (аноде) протекает процесс окисления ($\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze$; выделение электронов (уходящих во внешнюю цепь)), а на правом (положительном – катоде) – процесс восстановления ($\text{Me}^{z+} + ze \rightleftharpoons \text{Me}$; присоединение электронов (приходящих на электрод из внешней цепи)). Правый электрод записывается в соответствии с правилами записи электродов, т. е. слева от вертикальной черты, означающей границу раздела фаз, записывают электролит (раствор), а справа –

вещество электрода. Левый электрод изображают по схеме зеркально-симметрично правому. Двойная вертикальная черта между электродами в записи ГЭ означает, что эти электроды соединены при помощи солевого мостика и диффузионный потенциал между электродами практически устранен.

Диффузионный потенциал возникает в связи с диффузией электролита из раствора с большей активностью (концентрацией) в раствор с меньшей активностью (концентрацией). Подвижности катионов и анионов, в общем случае, неодинаковы, поэтому ионы с большей подвижностью диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью, и в пограничном слое между растворами происходит пространственное разделение зарядов.

Возникающая в связи с этим в пограничном слое между двумя растворами дополнительная разность электрических потенциалов называется *диффузионным потенциалом*. При отсутствии диффузионного потенциала электродвижущая сила гальванического элемента ($E_{ГЭ}$) рассчитывается по формуле

$$E_{ГЭ} = E_{пр} - E_{лев} = E_{+} - E_{-}, \quad (4.52)$$

где $E_{пр} = E_{+}$ и $E_{лев} = E_{-}$ – потенциалы катода и анода соответственно.

При этом ЭДС характеризует гальванический элемент, процесс в котором протекает термодинамически обратимо. Это возможно, если электроды соединены проводником с бесконечно большим сопротивлением, т. е. если электрический ток во внешней цепи отсутствует, и химическая реакция в гальваническом элементе протекает бесконечно медленно. Если процесс в ГЭ протекает необратимо, то такой элемент может совершать работу. При наступлении равновесия в гальваническом элементе производство работы прекращается, так как значения электродных потенциалов катода и анода выравниваются ($E_{ГЭ} = 0$).

4.7. Классификация гальванических элементов

Как было упомянуто выше, гальванический элемент представляет собой устройство, состоящее из двух и более электродов, в котором происходит преобразование энергии химических процессов в электрическую (при протекании химической реакции или физико-химического процесса) и которое за счет этого способно совершать

электрическую работу. В ГЭ процессы окисления и восстановления пространственно разделены. В зависимости от природы электродов, образующих гальванический элемент, а также от конструктивных особенностей этого элемента различают *химические* и *концентрационные* ГЭ, а также ГЭ с *переносом* и *без переноса*.

Химический гальванический элемент (ХГЭ) состоит из *различных* по своей природе электродов; эти элементы совершают электрическую работу за счет того, что в них протекает химическая реакция.

Концентрационные гальванические элементы (КГЭ) состоят из электродов, одинаковых по своей природе, но различающихся активностями участников электродных реакций (активности ионов в растворе, парциальные давления газов на электродах и т. д.). В этих ГЭ работа совершается за счет выравнивания активностей участников электродных реакций на аноде и катоде.

В состав гальванического элемента *с переносом* (ГЭ СП) входят два раствора, которые разделены полупроницаемой мембраной (:) либо солевым мостиком (||). Внутри таких элементов имеется граница раздела двух жидких фаз, через которую происходит перенос ионов, т. е. под переносом понимают перенос ионов через границу раздела *двух жидких фаз*. Наличие контакта двух жидких фаз обуславливает возникновение в ГЭ диффузионного потенциала. Наличие диффузионного потенциала (E_d) в ГЭ изменяет величину его ЭДС, которая в данном случае рассчитывается по уравнению

$$E_{ГЭ} = E_{пр} - E_{лев} + E_d = E_+ - E_- + E_d. \quad (4.53)$$

Диффузионный потенциал может быть положительным ($E_d > 0$) и отрицательным ($E_d < 0$), т. е. он может увеличивать или уменьшать ЭДС гальванического элемента. Использование солевого мостика (насыщенный (или одномолярный) раствор KCl в геле агар-агара; в простейшем случае – фильтровальная бумажка, пропитанная насыщенным раствором KCl) позволяет свести к минимуму диффузионный потенциал гальванических элементов с переносом. На практике ЭДС гальванических элементов с переносом часто рассчитывают по формуле (4.46), считая, что вследствие использования солевого мостика диффузионный потенциал в них практически устранен.

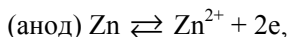
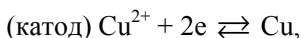
В состав гальванических элементов *без переноса* (ГЭ БП) входит только один раствор (общий для катода и анода), т. е. в таких ГЭ отсутствует контакт двух растворов, и, как следствие, нет

диффузионного потенциала. Значение ЭДС таких элементов рассчитывается по уравнению (4.52) точно.

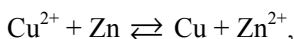
Химический гальванический элемент с переносом. Типичным примером химического гальванического элемента с переносом (ХГЭ СП) является элемент Якоби – Даниэля, составленный из двух электродов I рода – медного и цинкового. Вследствие того что стандартный электродный потенциал медного электрода ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В}$) больше, чем цинкового ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$), медный электрод является положительным (катодом), а цинковый – отрицательным (анодом):



На катоде в гальваническом элементе протекает реакция восстановления, а на аноде – реакция окисления:



при этом суммарное уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, полученное путем сложения электродных реакций, имеет вид



т. е. в гальваническом элементе Якоби – Даниэля за счет окисления цинка происходит восстановление меди.

ЭДС ГЭ Якоби – Даниэля рассчитывают по формуле (4.49):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{+} - E_{-},$$

учитывая, что уравнения Нернста для катода и анода имеют вид:

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

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

Тогда ЭДС ГЭ равна

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{+} - E_{-} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}},$$

т. е.

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

или

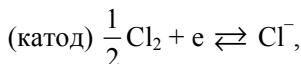
$$E_{\Gamma\Xi} = E_{\Gamma\Xi}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

где $E_{\Gamma\Xi}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ – стандартная ЭДС ГЭ, или электро-движущая сила стандартного гальванического элемента (ГЭ, активности всех участников электродных процессов в котором равны единице; в данном случае $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$).

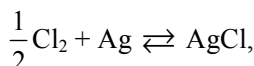
Другим примером ХГЭ СП может служить гальванический элемент, составленный из хлорсеребряного электрода II рода и газового хлорного электрода. Поскольку потенциал газового хлорного электрода ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,36$ В) больше, чем хлорсеребряного ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} = 0,222$ В), то именно газовый хлорный электрод будет катодом, а хлорсеребряный, соответственно, анодом, и гальванический элемент запишется как



На катоде и аноде в этом ГЭ протекают следующие реакции:



а уравнение химической реакции, протекающей в ГЭ, имеет вид



т. е. в данном элементе суммарно происходит окисление металлического серебра газообразным молекулярным хлором с образованием хлорида серебра. Уравнение Нернста для расчета ЭДС данного ГЭ имеет вид

$$E_{\Gamma\Xi} = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-},$$

$$E_{\Gamma\Xi} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-, \text{лев}},$$

где $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}$ и $a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$ – активности ионов Cl^- на правом (газовом хлорном) и левом (хлорсеребряном II рода) электродах.

$$E_{\Gamma\Xi} = E_{\Gamma\Xi}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}},$$

где $E_{\Gamma\Xi}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ}$ – стандартная ЭДС ГЭ.

Как видно, ЭДС данного гальванического элемента зависит от активности ионов Cl^- на правом ($a_{\text{Cl}^-, \text{пр}}$) и левом ($a_{\text{Cl}^-, \text{лев}}$) электродах, а также от давления молекулярного хлора на правом электроде (p_{Cl_2}).

Химический гальванический элемент без переноса. Как было указано выше, в состав гальванического элемента без переноса входит только один раствор (общий для катода и анода). Такой элемент можно собрать, например, из хлорсеребряного электрода II рода и газового хлорного электрода. Схема ХГЭ БП записывается следующим образом:



Электродные реакции и суммарная реакция, протекающие в данном гальваническом элементе, будут такими же, как и для рассмотренного выше ХГЭ СП, составленного из этих же электродов. Уравнение Нернста в данном случае будет иметь более простой вид, поскольку $a_{\text{Cl}^-, \text{пр}} = a_{\text{Cl}^-, \text{лев}} = a_{\text{Cl}^-}$ (общий раствор):

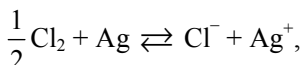
$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg p_{\text{Cl}_2}^{1/2} = E_{\text{ГЭ}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{Cl}_2},$$

т. е. электродвижущая сила данного ГЭ зависит только от давления молекулярного хлора на правом электроде (p_{Cl_2}) и не зависит от активности ионов Cl^- (a_{Cl^-}) в растворе.

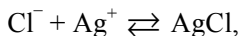
К преимуществам ХГЭ БП можно отнести тот факт, что в них отсутствует диффузионный потенциал и ЭДС таких элементов определяется только электродными потенциалами входящих в их состав электродов.

Однако стоит отметить, что количество ХГЭ БП значительно меньше, чем ХГЭ СП. Действительно, ХГЭ с переносом можно, в принципе, собрать из любой пары электродов (отличающихся по своей природе), тогда как ХГЭ без переноса может быть собран только из таких электродов, в общем растворе которых (составленном из растворов отдельных электродов) не будут протекать необратимые реакции (приводящие к образованию осадка или газа).

Так, например, из газового хлорного электрода ($\text{KCl} \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$) и серебряного электрода I рода ($\text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$) можно создать ХГЭ СП, в котором будет протекать суммарная реакция

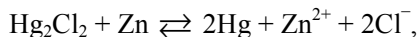
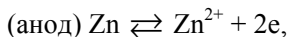
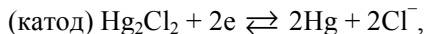


и нельзя создать ХГЭ БП, поскольку в последнем случае в объединенном растворе ($\text{KCl} + \text{AgNO}_3$) вместо приведенной выше будет необратимо протекать следующая реакция:



приводящая к выпадению осадка AgCl .

Типичным примером ХГЭ БП с одним (общим) электролитом, активность катионов которого определяет электродный потенциал одного электрода, а активность анионов – электродный потенциал второго электрода, является ГЭ, составленный из цинкового электрода I рода и каломельного электрода II рода:



$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}},$$

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right),$$

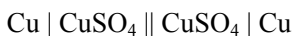
откуда, с учетом того что $E_{\text{ГЭ}}^\circ = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$,

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^\circ - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E_{\text{ГЭ}}^\circ - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \lg(a_{\pm, \text{ZnCl}_2}),$$

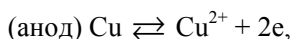
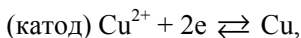
поскольку $a_{\pm, \text{ZnCl}_2} = (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}$.

Концентрационный гальванический элемент с переносом.

Простейшим примером концентрационного гальванического элемента с переносом (КГЭ СП) является элемент, составленный из двух медных электродов I рода, которые отличаются активностями катионов меди в растворах ($a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} \neq a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}$):



На катоде и аноде этого гальванического элемента протекает одна и та же реакция, но в различных направлениях:



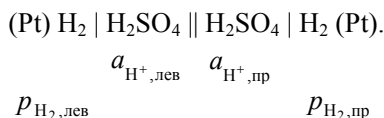
поэтому суммарная химическая реакция отсутствует. В ходе работы данного ГЭ равные количества Cu переходят в раствор на левом электроде и выделяются из раствора на правом, при этом концентрация Cu^{2+} на левом электроде возрастает, а на правом уменьшается. Таким образом, суммарный процесс заключается в переносе электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

Уравнение Нернста для рассматриваемого ГЭ имеет вид

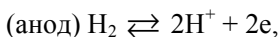
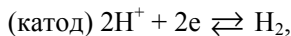
$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}}}{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}},$$

его ЭДС зависит от активностей ионов меди в растворах; при этом, для того чтобы гальванический элемент работал (чтобы его ЭДС $E_{\text{ГЭ}} > 0$), должно соблюдаться условие $a_{\text{Cu}^{2+}, \text{пр}} > a_{\text{Cu}^{2+}, \text{лев}}$, т. е. активность окисленной формы (Cu^{2+}) на катоде должна быть больше.

Как упоминалось выше, образующие КГЭ электроды могут отличаться как активностями ионов в растворах, так и давлениями газов на электродах. Рассмотрим составленный из двух газовых водородных электродов КГЭ СП:



На катоде этого ГЭ протекает восстановление, а на аноде – окисление водорода:



а уравнение Нернста для расчета ЭДС данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 p_{\text{H}_2, \text{лев}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 p_{\text{H}_2, \text{пр}}},$$

его ЭДС зависит от активностей ионов водорода в растворах ($a_{\text{H}^+, \text{лев}}$ и $a_{\text{H}^+, \text{пр}}$) и давлений водорода на электродах ($p_{\text{H}_2, \text{лев}}$ и

$p_{\text{H}_2, \text{пр}}$); при этом, для того чтобы гальванический элемент работал (чтобы его ЭДС $E_{\text{ГЭ}} > 0$), должно соблюдаться условие: $a_{\text{H}^+, \text{пр}}^2 p_{\text{H}_2, \text{лев}} > a_{\text{H}^+, \text{лев}}^2 p_{\text{H}_2, \text{пр}}$, или, в частности, $a_{\text{H}^+, \text{пр}} > a_{\text{H}^+, \text{лев}}$, $p_{\text{H}_2, \text{лев}} > p_{\text{H}_2, \text{пр}}$, т. е. активность окисленной формы (H^+) на катоде должна быть больше, чем на аноде, а восстановленной (H_2) – наоборот, на аноде больше, чем на катоде.

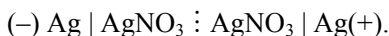
Если давления водорода на катоде и аноде равны ($p_{\text{H}_2, \text{лев}} = p_{\text{H}_2, \text{пр}}$), то уравнение Нернста для данного ГЭ имеет вид

$$E_{\text{ГЭ}} = 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{пр}}}{a_{\text{H}^+, \text{лев}}},$$

а если равны активности ионов водорода в растворах ($a_{\text{H}^+, \text{пр}} = a_{\text{H}^+, \text{лев}}$), то

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2, \text{лев}}}{p_{\text{H}_2, \text{пр}}}.$$

Еще одним примером КГЭ СП является гальванический элемент, составленный из двух серебряных электродов I рода, разделенных полупроницаемой мембраной (:):



$$a_{\text{Ag}^+, \text{лев}} < a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}$$

Расчет ЭДС данного элемента можно провести при помощи уравнения Нернста, в котором учтен диффузионный потенциал ($E_{\text{д}}$):

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}}{a_{\text{Ag}^+, \text{лев}}} + E_{\text{д}}.$$

Рассмотрим более подробно возникновение диффузионного потенциала на примере последнего ГЭ. В общем случае величина диффузионного потенциала может быть рассчитана по уравнению

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}} \quad (4.54)$$

или

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}, \quad (4.55)$$

где t_+ , t_- – числа переноса по катиону и аниону (числа переноса катиона и аниона); число переноса иона – это отношение количества электричества, перенесенного данным видом ионом (q_+ или q_-), к общему количеству электричества, перенесенному всеми ионами ($q_+ + q_-$):

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}, \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}; \quad (4.56)$$

$a_{\text{пр}}$ и $a_{\text{лев}}$ – активности участников электродных реакций на правом (катод) и левом (анод) электродах; λ^+ , λ^- – подвижности (эквивалентные электропроводности) катиона и аниона соответственно.

При температуре $T = 298 \text{ К}$ предельные эквивалентные электропроводности входящих в состав раствора AgNO_3 ионов Ag^+ и NO_3^- составляют соответственно $\lambda_{0,\text{NO}_3^-} = 71,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$ и $\lambda_{0,\text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{моль экв})^{-1}$. Активность ионов Ag^+ и NO_3^- на катоде выше, чем на аноде (для того чтобы $E_{\text{ГЭ}} > 0$, необходимо, чтобы $a_{\text{Ag}^+, \text{лев}} < a_{\text{Ag}^+, \text{пр}}$); при этом подвижность анионов в данном случае выше подвижности катионов ($\lambda_{0,\text{NO}_3^-} > \lambda_{0,\text{Ag}^+}$), поэтому они переходят из правого раствора в левый через полупроницаемую мембрану быстрее.

При этом на границе раздела растворов происходит пространственное разделение зарядов: слева от полупроницаемой мембраны преобладает отрицательный заряд, а справа – положительный. Как следует из приведенных рассуждений, а также из формулы (4.55), диффузионный потенциал в данном случае положителен ($E_d > 0$) и увеличивает величину ЭДС ГЭ (в этом случае знак E_d совпадает со знаками электродов в данном гальваническом элементе). При ином соотношении активностей ионов на катоде и аноде или подвижностей катиона и аниона в растворах диффузионный потенциал будет отрицательным ($E_d < 0$) и будет уменьшать величину ЭДС гальванического элемента.

Диффузионный потенциал относительно невелик ($E_d = 30\text{--}40 \text{ мВ}$), и при проведении приближенных расчетов его не учитывают. Замена полупроницаемой мембраны солевым мостиком приводит вследствие близости подвижностей ионов K^+ и Cl^- ($\lambda_{0,\text{Cl}^-} \approx \lambda_{0,\text{K}^+}$) к уменьшению величины E_d до нескольких милливольт: $E_d = 2\text{--}3 \text{ мВ}$.

Концентрационный гальванический элемент без переноса.

Из электродов I (металл или неметалл в растворе собственной соли) или II рода такой гальванический элемент собрать нельзя, поскольку

ку в этом случае раствор будет общим, электроды не будут отличаться ни по природе (КГЭ), ни по активностям участников электродной реакции, и ЭДС такого элемента будет равна нулю ($E_{ГЭ} = 0$). КГЭ БП можно собрать на базе амальгамных либо газовых электродов, например на основе газового водородного электрода:



$$p_{H_2, \text{лев}} > p_{H_2, \text{пр}},$$

при этом такой ГЭ будет работать за счет выравнивания давлений водорода на катоде и аноде и только в том случае, если давление газа на левом электроде будет выше, чем на правом ($p_{H_2, \text{лев}} > p_{H_2, \text{пр}}$). Его ЭДС выражается соотношением

$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{H_2, \text{лев}}}{p_{H_2, \text{пр}}}.$$

Другим примером КГЭ БП является элемент, составленный из двух цинковых амальгамных электродов:



$$a_{Zn(Hg), \text{лев}} > a_{Zn(Hg), \text{пр}}.$$

Этот гальванический элемент будет работать за счет выравнивания активностей цинка в амальгамах на катоде и аноде при условии, что $a_{Zn(Hg), \text{лев}} > a_{Zn(Hg), \text{пр}}$. ЭДС этого элемента рассчитывается по формуле

$$E_{ГЭ} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn(Hg), \text{лев}}}{a_{Zn(Hg), \text{пр}}}.$$

4.8. Химические источники тока.

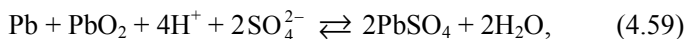
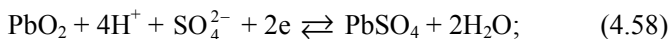
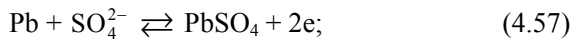
Топливные элементы

В принципе, любая электрохимическая цепь (гальванический элемент) может служить источником электрического тока, однако на практике по ряду причин (малая электрическая емкость, низкая скорость и необратимость протекающих в цепи реакций, высокая стоимость и т. д.) в *химических источниках тока* используется ограниченное количество электрохимических цепей.

Различают химические источники тока одноразового действия (*гальванические элементы*) и многоразового действия (*аккумуляторы*). При пропускании через аккумуляторы электрического тока от внешней цепи в них происходят химические изменения, и работа электрического тока аккумулируется (запасается) в форме энергии продуктов реакции. Заряженный аккумулятор при разрядке дает электрический ток, после чего вновь может быть неоднократно заряжен. На практике широко используются кислотный свинцовый, щелочной кадмиево-никелевый (железо-никелевый) и щелочной серебряно-цинковый аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой элемент

(–) Pb, PbSO₄ | раствор H₂SO₄ (32–34 мас. %) | PbO₂, PbSO₄, Pb (+), при работе которого на левом электроде, правом электроде и в аккумуляторе в целом протекают реакции соответственно (4.57), (4.58) и (4.59):



которые при работе (разрядке) аккумулятора протекают слева направо, а при зарядке аккумулятора – справа налево.

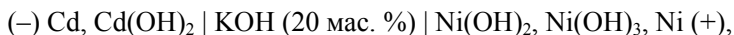
ЭДС аккумулятора определяется выражением (4.60):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot 4m^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.60)$$

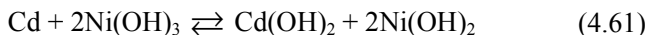
где γ_{\pm} и m – соответственно средний ионный коэффициент активности и моляльность серной кислоты в растворе.

Как видно из выражения (4.60), ЭДС свинцового аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты в растворе, которая уменьшается в процессе разрядки аккумулятора, а при зарядке аккумулятора раствор становится более концентрированным.

Щелочной кадмиево-никелевый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой следующий электрохимический элемент:



суммарная реакция в котором имеет вид



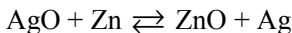
и протекает при работе аккумулятора (разрядке) слева направо, а при его зарядке – справа налево.

Как следует из уравнения (4.61), ЭДС кадмиево-никелевого аккумулятора не зависит от концентрации щелочи, поскольку в суммарной реакции принимают участие только твердые вещества. Величина ЭДС этого аккумулятора составляет приблизительно 1,3 В. Используются также щелочные аккумуляторы, в которых кадмий и гидроксид кадмия заменены железом и гидроксидом железа (*щелочные железо-никелевые аккумуляторы*).

В *щелочном серебряно-цинковом аккумуляторе* анодом является пористая цинковая пластинка, катодом – оксиды серебра (Ag_2O или AgO), которые получают электролитическим окислением металлического серебра. Электролитом является концентрированный раствор KOH , насыщенный цинкатом калия $\text{Zn}(\text{OK})_2$. Схема заряженного аккумулятора может быть представлена следующим образом:



Суммарная реакция, протекающая в таком элементе, имеет вид



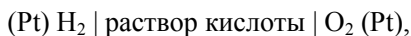
и протекает в две стадии: AgO восстанавливается вначале до Ag_2O , а потом – до металлического серебра. ЭДС аккумуляторов с катодом из AgO составляет около 1,86 В, а с катодом из Ag_2O – 1,58–1,60 В. На практике используется только вторая стадия.

В этих аккумуляторах электролит в реакциях разрядки и зарядки не участвует (в отличие от свинцовых и кадмиево-никелевых), поэтому его можно брать очень мало. Данное обстоятельство позволило создать аккумуляторы, имеющие очень эффективную конструкцию – электроды помещены вплотную друг к другу и разделены только тонким слоем целлофана, а весь электролит находится в порах электродов. Серебряно-цинковые аккумуляторы характеризуются большой емкостью и высокой удельной мощностью (мощностью на единицу массы или объема), поэтому они широко применяются там, где необходимы аккумуляторы небольшого размера (массы).

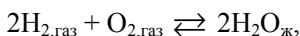
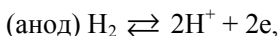
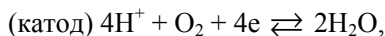
Топливными элементами называются гальванические элементы, в которых генерирование электрического тока происходит вследст-

вие окисления обычных горючих веществ (водород, углеводороды, спирты и т. д.) кислородом (в том числе кислородом воздуха).

Простейшим примером топливного элемента является ХГЭ БП, составленный из газовых водородного и кислородного электродов:



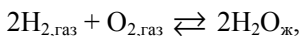
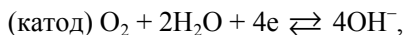
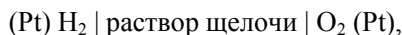
в котором протекает процесс окисления водорода кислородом



сопровождающийся выделением большого количества энергии:

$$\begin{aligned} E_{\text{ГЭ}} &= E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}) = \\ &= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}) \right) \text{В}. \end{aligned}$$

Другим примером топливного элемента является следующий:



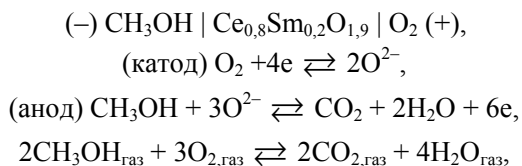
также характеризующийся высоким значением ЭДС:

$$\begin{aligned} E_{\text{ГЭ}} &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}) = \\ &= \left(1,229 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}) \right) \text{В}. \end{aligned}$$

В последнее время широкое применение находят топливные элементы, в которых в качестве топлива используется метанол (или этанол), а в качестве электролита – кислородононпроводящий оксид (твердый электролит^{*}), например, стабилизированный окси-

^{*} В твердых электролитах практически весь заряд переносится ионами ($t_{\text{ион}} \approx 1$, $t_{\text{эл}} \approx 0$), в электронных проводниках (например, в металлах) – электронами ($t_{\text{ион}} \approx 0$, $t_{\text{эл}} \approx 1$). Смешанными проводниками называют материалы, перенос заряда в которых осуществляется как ионами, так и электронами ($0 < t_{\text{ион}} < 1$, $0 < t_{\text{эл}} < 1$).

дом иттрия диоксид циркония ((Zr,Y)O₂ или YSZ) или легированный оксидом самария диоксид церия (Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}). Поскольку при комнатной температуре кислородионная проводимость твердых электролитов невелика, такие топливные элементы работают при повышенных температурах (как правило, $T > 900$ К). Примером твердоэлектролитного оксидного топливного элемента (ТОТЭ) является следующий:



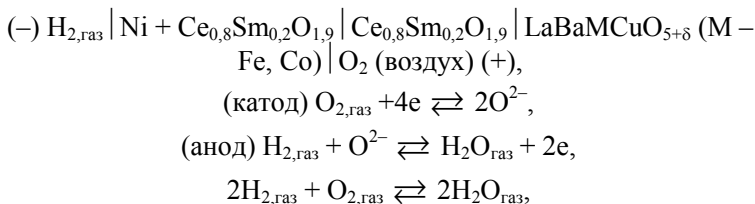
ЭДС которого выражается формулой

$$E_{\Gamma\Xi} = E_{\Gamma\Xi}^{\circ} + \frac{RT}{12F} \ln \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{CO}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

В качестве электродных материалов таких ТОТЭ выступают различные оксидные материалы, обладающие смешанной проводимостью, или смешанные проводники, примерами которых могут служить твердые растворы на основе кобальтитов или манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) – (Ln,Me)MO₃ (Ln – РЗЭ; Me – Ba, Sr; M – Co, Mn) и другие сложные оксиды.

В последнее время в качестве перспективных электродных (преимущественно катодных) материалов для высоко- и средне-температурных топливных элементов (на основе кислородионпроводящих (например, (Zr,Y)O₂ или Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}) или протонпроводящих (например, (Ba,Sr)CeO₃ или Ba₃(Ca,Nb)₂O_{9-δ}) твердых электролитов) рассматриваются двойные слоистые перовскиты типа 0112 (YBaCuFeO_{5+δ})*. Примером такого среднетемпературного ТОТЭ является следующий:

* Двойные перовскитные оксиды типа 0112 (фазы типа LnBaMe'Me''O_{5+δ} (Ln – РЗЭ; Me', Me'' – переходный металл)) представляют интерес в качестве основы для разработки не только электродных материалов для твердооксидных топливных элементов, но и химических полупроводниковых сенсоров газов, а также высокотемпературных термоэлектрогенераторов (см. Klyndyuk A. I. Layered Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties and Possible Applications // Advances in Chemistry Research. Vol. 5. Ed. J. C. Taylor. Nova Science Publishers. New York. 2010. P. 59–105).



а его ЭДС выражается формулой

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{ГЭ}}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Топливные элементы работают практически без вредных выбросов* и характеризуются высоким коэффициентом полезного действия (КПД, η)**. Так, при использовании в качестве электролита раствора фосфорной кислоты η достигает 85%, при использовании кислородионпроводящих твердых электролитов $\eta = 60\%$.

4.9. Термодинамика гальванического элемента

Если реакцию в гальваническом элементе проводить обратимо и при постоянных температуре и давлении ($p, T = \text{const}$), то убыль энергии Гиббса ($-\Delta G$) будет равна максимальной полезной работе (A') (см. подраздел 1.10, формула (1.94)). С другой стороны, электрическая работа гальванического элемента равна произведению его ЭДС ($E_{\text{ГЭ}}$) на количество перенесенного заряда (q):

$$A' = qE_{\text{ГЭ}}. \quad (4.62)$$

По закону Фарадея, в гальваническом элементе переносится заряд $q = zF$, если в окислительно-восстановительной реакции реагирует z моль экв веществ. Тогда

$$A' = -\Delta G = zFE_{\text{ГЭ}} \text{ или } \Delta G = -zFE_{\text{ГЭ}}. \quad (4.63)$$

* Продуктом реакции в описанном выше топливном элементе является обычная вода; если в качестве топлива использовать спирты или углеводороды, то, помимо воды, вторым продуктом реакции будет являться диоксид углерода.

** При прямом сжигании водорода (или другого топлива) в электрическую энергию может быть преобразовано не более четверти теплоты, выделяющейся в ходе реакции ($\eta < 25\%$).

Если гальванический элемент работает при стандартных условиях (когда активности всех участников протекающей в нем реакции равны единице), то

$$\Delta G^\circ = -zF E_{\Gamma\Xi}^\circ, \quad (4.64)$$

где $E_{\Gamma\Xi}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Учитывая, что, согласно (1.123),

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S, \quad (4.65)$$

подставим (4.63) в (4.65) и получим

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E_{\Gamma\Xi}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\Gamma\Xi}}{dT}, \quad (4.66)$$

а для стандартных условий

$$\Delta S^\circ = zF \left(\frac{\partial E_{\Gamma\Xi}^\circ}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\Gamma\Xi}^\circ}{dT}, \quad (4.67)$$

где $\left(\frac{\partial E_{\Gamma\Xi}}{\partial T} \right)_p$ (или $\frac{dE_{\Gamma\Xi}}{dT}$) и $\left(\frac{\partial E_{\Gamma\Xi}^\circ}{\partial T} \right)_p$ (или $\frac{dE_{\Gamma\Xi}^\circ}{dT}$) – температур-

ный коэффициент ЭДС ГЭ и стандартной ЭДС ГЭ соответственно, показывающий, на сколько вольт изменяется ЭДС и стандартная ЭДС ГЭ при изменении температуры на 1 К. В зависимости от природы ГЭ эта величина может быть положительной или отрицательной.

Используя соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (для стандартных условий $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$), легко получить выражение для расчета теплового эффекта химической реакции, протекающей в гальваническом элементе ΔH° (ΔH):

$$\Delta H^\circ = -zF E_{\Gamma\Xi}^\circ + TzF \left(\frac{dE_{\Gamma\Xi}^\circ}{dT} \right) = zF \left(T \frac{dE_{\Gamma\Xi}^\circ}{dT} - E_{\Gamma\Xi}^\circ \right); \quad (4.68)$$

$$\Delta H = -zF E_{\Gamma\Xi} + TzF \left(\frac{dE_{\Gamma\Xi}}{dT} \right) = zF \left(T \frac{dE_{\Gamma\Xi}}{dT} - E_{\Gamma\Xi} \right). \quad (4.69)$$

Учтем, что ΔH° (ΔH) – это тепловой эффект реакции, протекающей необратимо. В этом случае полезная работа не совершается.

Количество теплоты, которая выделяется или поглощается в ходе реакции, обратимо и изотермически протекающей в гальваническом элементе, рассчитывается в соответствии со *вторым законом термодинамики*:

$$Q_{\text{обр}} = T\Delta S. \quad (4.70)$$

Подставляя (4.64) в (4.63), с учетом уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, получим:

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H = Q_{\text{обр}} - \Delta H, \quad (4.71)$$

откуда следует, что чем больше теплоты поглощается из окружающей среды ($Q_{\text{обр}} > 0$) и выделяется в результате химической реакции (ΔH), тем больше будет величина полезной работы, совершаемой ГЭ.

Для расчета термодинамической константы равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, используем уравнение изотермы химической реакции в виде формулы

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a, \quad (4.72)$$

откуда, учитывая соотношение (4.64), получим формулы (4.73), (4.74):

$$\ln K_a = \frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^\circ; \quad (4.73)$$

$$K_a = \exp\left(\frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^\circ\right), \quad (4.74)$$

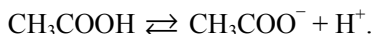
где $E_{\text{ГЭ}}^\circ$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.



Задачи

Задача 4.1. Используя справочные данные (K_d и λ_0), определить эквивалентную (λ) и удельную (κ) электропроводности раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) с концентрацией $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитать pH этого раствора. $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Закон разведения Оствальда для этого процесса имеет вид (4.4):

$$K_d = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha},$$

где $K_d = 1,754 \cdot 10^{-5}$ (моль \cdot л $^{-1}$) (табл. 75 справочника [9]), а $C_0 = 0,05$ моль \cdot л $^{-1}$ (по условию задачи).

Преобразуем закон разведения Оствальда к виду

$$\alpha^2 + \frac{K_d}{C_0} \alpha - \frac{K_d}{C_0} = 0,$$

подставим в него значения K_d и C_0 и, решив квадратное уравнение

$$\alpha^2 + 3,508 \cdot 10^{-4} \alpha - 3,508 \cdot 10^{-4} = 0,$$

найдем, что $\alpha = 0,0186$.

Выписав из табл. 65 справочника [9] значения предельных эквивалентных электропроводностей ионов CH_3COO^- и H^+ ($\lambda_{0,\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м 2 \cdot моль экв $^{-1}$ и $\lambda_{0,\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м 2 \cdot моль экв $^{-1}$) и подставив их в выражение для закона Кольрауша (4.33), найдем предельную эквивалентную электропроводность уксусной кислоты:

$$\begin{aligned} \lambda_{0,\text{CH}_3\text{COOH}} &= \lambda_{0,\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{CH}_3\text{COO}^-} = \\ &= (349,8 + 40,9) \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя уравнения (4.37) и (4.32), найдем эквивалентную (λ) и удельную электропроводности (κ) раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,05 моль \cdot л $^{-1}$ (0,05 моль экв \cdot л $^{-1}$ – уксусная кислота является одноосновной, и ее молярная концентрация равна нормальной):

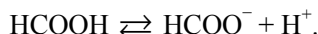
$$\begin{aligned} \lambda &= \alpha \lambda_{0,\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0186 \cdot 390,7 \cdot 10^{-4} = \\ &= 7,267 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \\ \kappa &= 10^3 \lambda C_0 = 10^3 \text{ л} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 7,267 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1} \times \\ &\times 0,05 \text{ моль экв} \cdot \text{л}^{-1} = 0,0135 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}. \end{aligned}$$

Для расчета pH раствора воспользуемся соотношением (4.18):

$$\text{pH} = -\lg(\alpha C_0) = -\lg(0,0186 \cdot 0,05) = 3,03.$$

Задача 4.2. Определить константу диссоциации муравьиной кислоты (HCOOH), если эквивалентная электропроводность ее раствора с концентрацией $3,125 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ при температуре 298 К составляет $31,2 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м 2 \cdot моль экв $^{-1}$. Рассчитать pH раствора.

Решение. Запишем уравнение диссоциации HCOOH :



Выписав из табл. 65 справочника [9] значения предельных эквивалентных электропроводностей ионов HCOO^- и H^+ ($\lambda_{0,\text{HCOO}^-} = 54,6 \times 10^{-4}$ См \cdot м 2 \cdot моль экв $^{-1}$ и $\lambda_{0,\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м 2 \cdot моль экв $^{-1}$), подставим их в уравнение Кольрауша (4.33) и рассчитаем предельную эквивалентную электропроводность муравьиной кислоты:

$$\begin{aligned}\lambda_{0,\text{HCOOH}} &= \lambda_{0,\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{HCOO}^-} = \\ &= (349,8 + 54,6) \cdot 10^{-4} = 404,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}.\end{aligned}$$

По уравнению (4.37) рассчитаем степень диссоциации муравьиной кислоты:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{31,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}}{404,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}} = 0,0772,$$

и, подставив полученное значение в формулу (4.4), найдем значение константы диссоциации HCOOH :

$$K_d = C_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 3,125 \cdot 10^{-2} \frac{0,0772^2}{1 - 0,0772} = 2,02 \cdot 10^{-4} (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}).$$

Значение pH раствора определим при помощи уравнения (4.18):

$$\text{pH} = -\lg(\alpha C_0) = -\lg(0,0772 \cdot 3,125 \cdot 10^{-2}) = 2,62.$$

Задача 4.3. Используя справочные данные, рассчитать pH водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией $m = 0,02$ моль \cdot (кг H_2O) $^{-1}$ при температуре 298 К.

Решение. Поскольку серная кислота является сильным электролитом, значение pH ее раствора нужно рассчитывать по формуле (4.25):

$$\text{pH} = -\lg(\gamma_{\pm} v_{\pm} m),$$

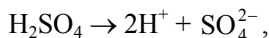
где γ_{\pm} и ν_{\pm} – соответственно средний ионный коэффициент активности и средний ионный стехиометрический коэффициент; m – моляльная концентрация раствора серной кислоты.

Моляльность раствора приведена в условии задачи ($m = 0,02$ моль \cdot (кг H_2O) $^{-1}$), значение γ_{\pm} для раствора с указанной концентрацией возьмем из табл. 72 справочника [9]: $\gamma_{\pm} = 0,453$, а величину ν_{\pm} для H_2SO_4 определим при помощи формулы (4.11):

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}},$$

где ν_+ и ν_- – соответственно число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы серной кислоты.

Запишем уравнение диссоциации серной кислоты:



откуда следует, что $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$. Поэтому

$$\nu_{\pm} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} = 1,587.$$

Подставив все полученные значения в формулу (4.25), рассчитаем pH раствора серной кислоты:

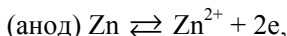
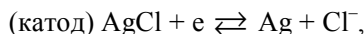
$$\text{pH} = -\lg(\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m) = -\lg(0,453 \cdot 1,587 \cdot 0,02) = 1,84.$$

Задача 4.4. Рассчитать электродвижущую силу ($E_{\Gamma\Xi}$) гальванического элемента, составленного из стандартного цинкового электрода первого рода и хлорсеребряного электрода второго рода ($m_{\text{KCl}} = 0,1$ моль \cdot (кг H_2O) $^{-1}$). Записать схему гальванического элемента ($\Gamma\Xi$), а также суммарное уравнение химической реакции, протекающей в $\Gamma\Xi$. Указать тип $\Gamma\Xi$. $T = 298$ К.

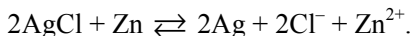
Решение. Выпишем из табл. 79 справочника [9] значения стандартных электродных потенциалов электродов: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763$ В, $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} = 0,222$ В. Поскольку $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, то в составляемом нами гальваническом элементе катодом будет выступать хлорсеребряный электрод II рода, а анодом – цинковый электрод I рода:



На катоде и аноде в этом ГЭ протекают следующие реакции:



а суммарное уравнение химической реакции, протекающей в ГЭ, имеет вид



ЭДС данного ГЭ можно рассчитать по формуле (4.52):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_-,$$

где

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

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

Поскольку цинковый электрод, по условию, является стандартным, то для него $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$.

Для нахождения величины $E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}$ нам необходимо значение a_{Cl^-} , которое можно рассчитать по формулам (4.20), (4.10):

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm} = \gamma_{\pm} v_{\pm} m,$$

где a_{\pm} , γ_{\pm} , v_{\pm} и m – соответственно средняя ионная активность, средний ионный коэффициент активности, средний ионный стехиометрический коэффициент и моляльность раствора KCl.

По условию, $m_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Из табл. 72 справочника [9] выписываем значение $\gamma_{\pm, \text{KCl}}$ для этой концентрации: $\gamma_{\pm} = 0,770$. Величину v_{\pm} для KCl найдем по формуле (4.11):

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{1+1}} = 1,$$

поскольку, в соответствии с уравнением диссоциации хлорида калия



$$v_+ = 1 \text{ и } v_- = 1.$$

* Так как металлические серебро и цинк, а также хлорид серебра являются твердыми фазами постоянного состава, то их активности равны единице ($a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{Zn}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$).

Таким образом,

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m = 0,770 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,0770.$$

Подставляя это значение в уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода II рода, определяем значение его потенциала:

$$E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \lg 0,0770 = 0,288 \text{ В},$$

и величину ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,288 - (-0,763) = 1,051 \text{ В},$$

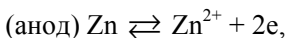
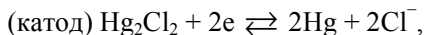
Рассматриваемый гальванический элемент является химическим ГЭ с переносом, поскольку он состоит из различных по своей природе электродов и в нем имеется граница раздела двух жидких фаз (раствора соли цинка и раствора хлорида калия)*.

Задача 4.5. Гальванический элемент состоит из насыщенного каломельного электрода II рода и цинкового электрода I рода ($m_{\text{ZnCl}_2} = 0,01 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$). Записать схему этого гальванического элемента (ГЭ) и уравнение химической реакции, протекающей в нем. Рассчитать электродвижущую силу ГЭ и константу равновесия протекающей в нем химической реакции. $T = 298 \text{ К}$. Укажите тип ГЭ.

Решение. Выпишем из табл. 79 справочника [9] значения стандартных электродных потенциалов электродов: $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^{\circ} = 0,268 \text{ В}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$. Так как $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^{\circ} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, то в гальваническом элементе катодом будет выступать каломельный электрод II рода, а анодом – цинковый электрод I рода:

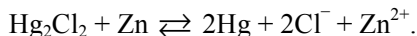


На катоде и аноде в этом ГЭ протекают следующие реакции:



* При этом диффузионный потенциал в нем устранен или сведен к минимуму за счет использования солевого мостика, на что указывают две вертикальные черты между растворами электролитов.

а суммарное уравнение протекающей в ГЭ химической реакции имеет вид



ЭДС данного ГЭ можно рассчитать по формуле (4.52):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_-,$$

где

$$\begin{aligned} E_+ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = \\ &= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}, \\ E_- &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}^*. \end{aligned}$$

По условию, каломельный электрод является насыщенным, так как в его состав входит насыщенный раствор хлорида калия. Электродный потенциал этого электрода приведен в табл. 79 справочника [9] и его нет необходимости рассчитывать: $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}_{\text{нас}} = 0,2415 \text{ В}$.

Для нахождения величины $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ нам необходимо значение $a_{\text{Zn}^{2+}}$, которое можно рассчитать по формулам (4.21), (4.10):

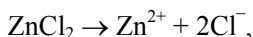
$$a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m,$$

где a_{\pm} , γ_{\pm} , ν_{\pm} и m – соответственно средняя ионная активность, средний ионный коэффициент активности, средний ионный стехиометрический коэффициент и моляльность раствора ZnCl_2 .

По условию, $m_{\text{ZnCl}_2} = 0,01 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Из табл. 72 справочника [9] выписываем значение $\gamma_{\pm, \text{ZnCl}_2}$ для этой концентрации: $\gamma_{\pm} = 0,71$. Величину ν_{\pm} для ZnCl_2 найдем по формуле (4.11):

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \left(1^1 \cdot 2^2 \right)^{\frac{1}{1+2}} = \sqrt[3]{4} = 1,587,$$

поскольку, в соответствии с уравнением диссоциации хлорида цинка



$$\nu_+ = 1 \text{ и } \nu_- = 2.$$

* Так как металлические ртуть и цинк, а также каломель (Hg_2Cl_2) являются конденсированными (твердыми и жидкими) фазами постоянного состава, то их активности равны единице ($a_{\text{Hg}} = 1$, $a_{\text{Zn}} = 1$, $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$).

Таким образом,

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m = 0,71 \cdot 1,587 \cdot 0,01 = 0,01127.$$

Подставляя это значение в уравнение Нернста для цинкового электрода I рода, определяем значение его электродного потенциала:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01127 = -0,820 \text{ В},$$

и величину ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^{-}, \text{нас}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,2415 - (-0,820) = 1,0615 \text{ В}.$$

Для расчета константы равновесия химической реакции, протекающей в ГЭ, нужно воспользоваться уравнением (4.74):

$$K_a = \exp\left(\frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^{\circ}\right),$$

где $E_{\text{ГЭ}}^{\circ}$ – стандартная ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\text{ГЭ}}^{\circ} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^{-}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,268 - (-0,763) = 1,031 \text{ В}.$$

Подставляя полученное значение в формулу (4.74), с учетом того, что $z = 2$, находим

$$K_a = \exp\left(\frac{2 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл} \cdot (\text{моль экв})^{-1} \cdot 1,031 \text{ В}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}\right) = 7,49 \cdot 10^{34}.$$

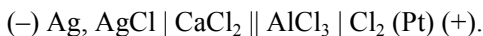
Данный гальванический элемент является химическим ГЭ с переносом, поскольку он состоит из различных по своей природе электродов (каломельного электрода II рода и цинкового электрода I рода), и в нем имеется граница раздела двух жидких фаз (раствора хлорида калия и раствора соли цинка)*.

Задача 4.6. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), состоящего из двух электродов: $\text{CaCl}_2 \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ ($m_{\text{CaCl}_2} = 0,1 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$) и $\text{AlCl}_3 \mid \text{Cl}_2 (\text{Pt})$ ($m_{\text{AlCl}_3} = 0,2 \text{ моль} \cdot (\text{кг}$

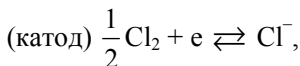
* При этом диффузионный потенциал в гальваническом элементе устранен или сведен к минимуму за счет использования солевого мостика, на что указывают две вертикальные черты между растворами электролитов.

$\text{H}_2\text{O})^{-1}$, $p_{\text{Cl}_2} = 0,1$ атм). Записать уравнения реакций, протекающих на электродах, и суммарной реакции, протекающей в ГЭ. Рассчитать величину ЭДС ГЭ при 298 К, а также ΔG и константу равновесия K_a химической реакции, протекающей в этом ГЭ. Указать тип ГЭ.

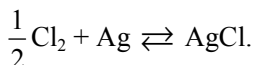
Решение. Из табл. 79 справочника [9] выпишем значения стандартных электродных потенциалов электродов: $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ = 0,222$ В, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,360$ В. Так как $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ > E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ$, то в гальваническом элементе катодом будет выступать газовый хлорный электрод, а анодом – хлорсеребряный электрод II рода:



На катоде и аноде в этом ГЭ протекают следующие реакции:



а суммарное уравнение химической реакции, протекающей в ГЭ, имеет вид



ЭДС данного ГЭ можно рассчитать по формуле (4.52):

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_-,$$

где

$$E_+ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\pm, \text{AlCl}_3}},$$

$$\begin{aligned} E_- &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a_{\pm, \text{CaCl}_2}^*. \end{aligned}$$

Для нахождения a_{\pm, AlCl_3} и a_{\pm, CaCl_2} воспользуемся уравнением (4.10):

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m.$$

* Так как металлическое серебро и хлорид серебра являются твердыми фазами постоянного состава, то их активности равны единице ($a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$).

Для CaCl_2 : $\gamma_{\pm} = 0,518$, $v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-}\right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 2^2\right)^{\frac{1}{1+2}} = \sqrt[3]{4} = 1,587$, $m_{\text{CaCl}_2} = 0,1 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$, $a_{\pm} = 0,518 \cdot 1,587 \cdot 0,1 = 0,0822$.

Для AlCl_3 : $\gamma_{\pm} = 0,305$, $v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-}\right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 3^3\right)^{\frac{1}{1+3}} = \sqrt[4]{27} = 2,280$, $m_{\text{AlCl}_3} = 0,2 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$, $a_{\pm} = 0,305 \cdot 2,280 \cdot 0,2 = 0,13908$.

Рассчитаем значения электродных потенциалов:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}{a_{\pm, \text{AlCl}_3}} = 1,360 + 0,059 \lg \frac{\sqrt{0,1}}{0,13908} = 1,381 \text{ В},$$

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\pm, \text{CaCl}_2} = \\ &= 0,222 - 0,059 \lg 0,0822 = 0,286 \text{ В}. \end{aligned}$$

Рассчитаем величину ЭДС ГЭ:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = 1,381 - 0,286 = 1,095 \text{ В}.$$

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции, протекающей в ГЭ, может быть найдено при помощи формулы (4.63):

$$\begin{aligned} \Delta G &= -zFE_{\text{ГЭ}} = -1 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль экв}^{-1} \cdot 1,095 \text{ В} = \\ &= -211\,307 \text{ Дж} = -211,307 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Величину константы равновесия химической реакции K_a , протекающей в гальваническом элементе, найдем с помощью формулы (4.74):

$$K_a = \exp\left(\frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^{\circ}\right),$$

где $E_{\text{ГЭ}}^{\circ}$ – стандартная ЭДС гальванического элемента:

$$E_{\text{ГЭ}}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} = 1,360 - 0,222 = 1,138 \text{ В}.$$

Подставляя полученное значение в формулу (4.74), с учетом того, что $z = 1$, находим

$$K_a = \exp\left(\frac{1 \text{ моль экв} \cdot 96\,485 \text{ Кл} \cdot (\text{моль экв})^{-1} \cdot 1,138 \text{ В}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}\right) = 1,77 \cdot 10^{19}.$$

Рассматриваемый гальванический элемент является химическим ГЭ с переносом, поскольку он состоит из различных по своей природе электродов (газового хлорного и хлорсеребряного II ро-

да), и в нем имеется граница раздела двух жидких фаз (раствора хлорида кальция CaCl_2 и раствора хлорида алюминия AlCl_3)*.



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется электролитом? Какие виды электролитов вы знаете?
2. Дайте определение степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита. От чего и как зависят эти величины?
3. Запишите закон разведения Оствальда, назовите каждую входящую в него величину.
4. Как рассчитать pH растворов слабой кислоты и слабого основания? Запишите соответствующие выражения.
5. Что такое ионная атмосфера? Какое строение она имеет?
6. Что представляют собой активность и коэффициент активности сильного электролита, от чего и как зависят эти величины?
7. Для чего вводят понятия средней ионной активности? Как этот параметр связан с активностями отдельных ионов в растворе?
8. Запишите формулу для расчета среднего ионного стехиометрического коэффициента сильного электролита, приведите примеры ее практического применения (для электролитов различных типов).
9. Предельный закон Дебая – Гюккеля, его применение для расчета среднего ионного коэффициента активности. Ионная сила раствора.
10. Какие приближения теории Дебая – Гюккеля вы знаете? Для растворов с какой ионной силой применяется каждое из этих приближений?
11. Как рассчитать pH растворов сильной кислоты и сильного основания (щелочи)? Запишите соответствующие формулы.
12. Что такое «удельная электрическая проводимость», «эквивалентная электрическая проводимость» и «молярная электрическая проводимость», в чем измеряются эти величины и как они связаны друг с другом?
13. От чего и как зависят удельная и эквивалентная электропроводности сильных и слабых электролитов?

* Диффузионный потенциал в данном гальваническом элементе устранен или сведен к минимуму за счет использования солевого мостика, на что указывают две вертикальные черты между растворами электролитов.

14. Что такое «предельная эквивалентная электропроводность»? Сформулируйте закон Кольрауша, дайте его математическую запись, объясните физический смысл этого закона.

15. В чем заключается сущность электрофоретического и релаксационного эффектов торможения ионов?

16. Эмпирическое уравнение Кольрауша, его практическое применение.

17. Практическое применение измерений электропроводности для определения степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита и определения pH его раствора.

18. Понятие об электроде и электродном потенциале. Правила записи электродов, электродных реакций и электродных потенциалов. Уравнение Нернста.

19. Что такое «стандартный электродный потенциал», для чего он вводится и как определяется на практике? Стандартный водородный электрод.

20. Классификация электродов. Дайте примеры записи и описания электродов I (в том числе амальгамных и газовых) и II рода, а также окислительно-восстановительных электродов.

21. Опишите насыщенный каломельный электрод. Для чего и почему он применяется на практике?

22. Хингидронный электрод, его описание и практическое применение для определения pH растворов.

23. Что такое «гальванический элемент»? Как правильно записать его схему? Как рассчитывается электродвижущая сила гальванического элемента?

24. Классификация гальванических элементов (химические и концентрационные ГЭ, ГЭ с переносом и без переноса). Приведите примеры ГЭ различных типов и опишите их.

25. Понятие о диффузионном потенциале, способы его устранения.

26. Что такое «химический источник тока»? Приведите примеры этих электрохимических устройств, расскажите, где они используются на практике.

27. Что такое «топливный элемент», каковы преимущества этих электрохимических устройств по сравнению с другими источниками энергии? Приведите примеры топливных элементов.

28. Термодинамика гальванического элемента.

29. Каким образом можно рассчитать константу равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе?

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

5.1. Предмет химической кинетики, ее основной постулат. Простые и сложные химические реакции

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, в котором химические превращения веществ изучаются как процессы, протекающие во времени, исследуются закономерности, определяющие скорости этих превращений, а также их механизмы. Одной из основных задач химической кинетики является определение условий, при которых термодинамически возможные химические реакции будут протекать с необходимой скоростью. Практическая ценность кинетических данных заключается в том, что с их помощью можно оптимизировать существующие и разрабатывать новые технологические процессы.

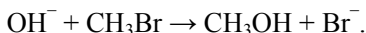
По способу описания различают *формальную (феноменологическую)* кинетику, или *макрокинетику*, в которой описание химического превращения проводится на основании экспериментальных данных о текущих концентрациях (парциальных давлениях) реагентов, и *молекулярную*, или *микрокинетику*, в которой описание процессов производится на микроуровне, с учетом свойств реагирующих частиц. В данном пособии мы ограничимся рассмотрением макрокинетики.

Различают так называемые *прямую* и *обратную* задачи химической кинетики. *Прямая задача* состоит в определении скоростей химических реакций и концентраций участников этих реакций в любой момент времени, для чего необходимо знание начальных условий (начальных концентраций участников реакции), а также вида кинетического уравнения (определяемого механизмом химической реакции). *Обратная задача* заключается в том, чтобы с использованием кинетических данных (зависимостей концентраций участников реакции от времени $C_i = f(t)$) определить вид соответствующего

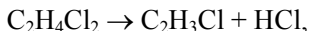
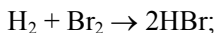
кинетического уравнения. Определение значения константы скорости химической реакции и ее порядка (см. ниже) проводится в рамках решения обратной задачи химической кинетики. Необходимо заметить, однако, что для решения обратной задачи часто недостаточно только кинетических данных (зависимостей $C_i = f(t)$), необходимы дополнительные сведения о механизме химической реакции.

В зависимости от фазового состояния системы, в которой протекает химическая реакция, различают *гомогенные* (*гомофазные*) и *гетерогенные* (*гетерофазные*) процессы (реакции). Гомогенные реакции протекают в одной фазе, их можно разделить на газофазные (протекающие внутри газовой фазы) и *жидкофазные* (протекающие внутри жидкой фазы). К гетерогенным относятся процессы (реакции), протекающие на границе раздела двух (и более) фаз, например на границах раздела фаз «газ – твердое», «жидкость – жидкость», «жидкость – твердое тело». Ниже мы ограничимся рассмотрением только гомогенных реакций (процессов).

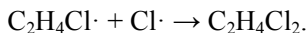
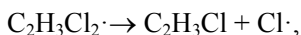
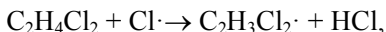
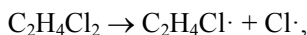
Различают *простые* (элементарные) и *сложные* реакции. Простая реакция состоит из однотипных элементарных актов, т. е. представляет собой одностадийный химический процесс превращения исходных веществ непосредственно в продукты реакции:



Сложные реакции представляют собой многостадийные процессы, состоящие из нескольких простых реакций – элементарных стадий. Последовательность элементарных стадий представляет собой *схему*, или *механизм реакции*. Примерами сложных являются следующие реакции:



последняя из которых протекает по свободнорадикальному механизму:



Для простых реакций (элементарных стадий) применимо понятие *молекулярности*, определяемой числом частиц (молекул, ато-

мов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции. Иными словами, молекулярность показывает число частиц, одновременное столкновение которых может привести к химическому превращению. Элементарные реакции с участием одной, двух и трех частиц (молекул) называют соответственно *моно-, би- и тримолекулярными*. Вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц исчезающе мала, поэтому реакции с молекулярностью большей, чем три, в природе не встречаются.

К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения и перегруппировки; кроме того, по мономолекулярному механизму протекают многие полиморфные превращения в твердых телах. К бимолекулярным (реже – к тримолекулярным) реакциям относятся реакции присоединения, замещения, обмена, протекающие как в газовой, так и в жидкой фазе (растворе). Очевидно, что для сложных реакций, протекающих в несколько элементарных стадий, понятие молекулярности реакции в целом не имеет смысла, хотя можно говорить о молекулярности каждой отдельной стадии сложной реакции.

Одним из важнейших понятий в химической кинетике является *скорость реакции*. Скорость химической реакции по i -му компоненту (w_i) определяется изменением количества молей реагирующих частиц этого компонента в единицу времени (5.1):

$$w_i = \pm \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (5.1)$$

Принято, что скорость химической реакции – положительная величина ($w_i > 0$), поэтому если за ходом реакции следят по изменению количества исходного реагента ($dn_i/dt < 0$), то в уравнении (5.1) ставится знак «–», а если по концентрации продуктов ($dn_i/dt > 0$), то знак «+».

Определяемая уравнением (5.1) скорость химической реакции является экстенсивным параметром (зависящим от размера системы), поэтому на практике для удобства скорость гомогенной реакции относят к единице объема (V) реакционной среды (5.2), а гетерогенной – к единице площади (S) поверхности раздела фаз, на которой протекает эта реакция (5.3):

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (5.2)$$

$$w_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (5.3)$$

В уравнениях (5.1)–(5.3) время выражено (в соответствии с СИ) в секундах, хотя на практике для удобства расчетов выбирают размерность времени, отвечающую реальной скорости протекания реакции (секунды, миллисекунды и наносекунды – для быстропротекающих реакций, минуты и часы – для реакций, протекающих с меньшей скоростью, дни, месяцы и годы – для медленных реакций).

Для нахождения скорости реакции на основании экспериментальных данных строят *кинетические кривые* – зависимости $C_i = f(t)$, которые для исходных реагентов имеют вид убывающих (рис. 5.1, а, кривая 1), а для продуктов реакции – возрастающих (рис. 5.1, а, кривая 2) функций.

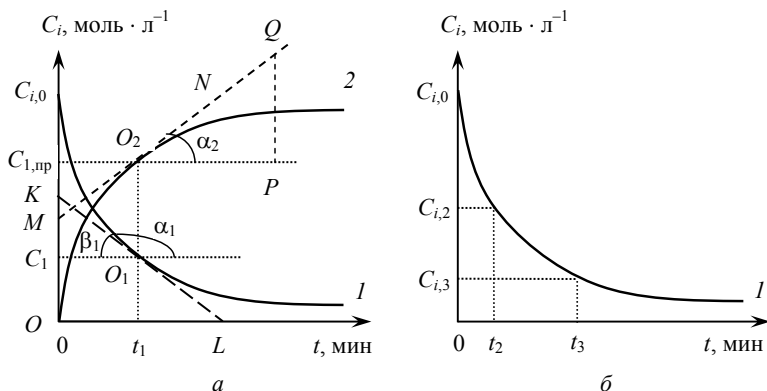


Рис. 5.1. Определение истинной (а) и средней (б) скорости химической реакции по зависимостям концентрации исходного реагента (1) и продукта реакции (2)

Различают *истинную* (w_i) и *среднюю* (\bar{w}_i) скорости реакции, а также скорость реакции по данному веществу (w_i) и скорость реакции в целом (w).

Истинная скорость реакции характеризует скорость данной реакции в конкретный момент времени и определяется формулой (5.2).

Как было сказано выше, скорость реакции можно определить с использованием концентраций либо исходных реагентов, либо продуктов реакции, что и показано на рис. 5.1, а. Для определения истинной скорости реакции в момент времени t_1 (в который кон-

центрация исходного реагента равна C_1 , а продукта – $C_{1,пр}$) проводят касательную к зависимости от времени концентрации либо исходного реагента (касательная KL к кривой 1 в точке O_1), либо продукта реакции (касательная MN к кривой 2 в точке O_2) и по тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси абсцисс определяют искомую скорость реакции:

$$w_i = -\operatorname{tg}\alpha_1 = \operatorname{tg}\beta_1 = \frac{|KO|}{|OL|} = \frac{|KC_1|}{|C_1O_1|}, \text{ или } w_i = \operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{|QP|}{|O_2P|}.$$

Из рис. 5.1 видно, что скорость реакции будет максимальной в начальный момент времени (касательные к кинетическим кривым имеют максимальный наклон при $t = 0$).

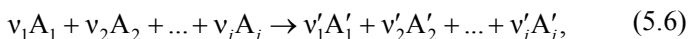
Средняя скорость реакции по веществу i (\bar{w}_i) за данный промежуток времени (Δt) равна отношению изменения концентрации вещества (ΔC_i) к конечному промежутку времени (Δt), в течение которого это изменение произошло:

$$\bar{w}_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t}. \quad (5.4)$$

Так, например, средняя скорость химической реакции по веществу i в интервале $\Delta t = t_3 - t_2$, определяемая по концентрации исходного реагента (рис. 5.1, б), равна:

$$\bar{w}_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t} = -\frac{C_{i,3} - C_{i,2}}{t_3 - t_2} = \frac{C_{i,2} - C_{i,3}}{t_3 - t_2}. \quad (5.5)$$

Для гомогенной реакции, протекающей с участием нескольких веществ:

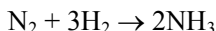


скорость реакции, определенная по изменению концентрации одного вещества, в общем случае (если стехиометрические коэффициенты участников реакции различны ($v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v'_1 \neq v'_2 \neq \dots$)) не равна скорости реакции, определенной по изменению концентрации другого реагента:

$$w_{A_1} \neq w_{A_2} \neq \dots \neq w_{A'_1} \neq w_{A'_2} \neq \dots,$$

поскольку отличаются изменения концентрации различных реагентов за один и тот же промежуток времени.

Так, например, для реакции образования аммиака



уменьшение концентрации водорода втрое превышает уменьшение концентрации азота и в полтора раза – увеличение концентрации аммиака. Чтобы обойти кажущееся несогласие, вводят *понятие скорости реакции в целом*, равной отношению скорости реакции по веществу к стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед этим веществом в уравнении химической реакции

$$w = \frac{1}{\nu_i} w_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (5.7)$$

Скорость реакции (5.6) через скорости этой же реакции по веществам выражается следующим образом:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dC_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{dC_{A'_2}}{dt} = \dots$$

или

$$w = \frac{1}{\nu_1} w_{A_1} = \frac{1}{\nu_2} w_{A_2} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} w_{A'_1} = \frac{1}{\nu'_2} w_{A'_2} = \dots$$

Для реакции синтеза аммиака получаем

$$w_{\text{N}_2} = -\frac{dC_{\text{N}_2}}{dt}, \quad w_{\text{H}_2} = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt}, \quad w_{\text{NH}_3} = \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt}$$

и, с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$w = \frac{1}{1} w_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} w_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} w_{\text{NH}_3}.$$

Скорость реакции в целом (w) не зависит от того, по какому веществу она рассчитана, и равна скорости реакции по веществу (w_i) только в случае, если соответствующий стехиометрический коэффициент равен единице ($\nu_i = 1$).

В общем случае гомогенные химические реакции являются обратимыми, т. е. протекают одновременно в двух направлениях (прямом и обратном). При этом скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Если скорость прямой реакции намного больше скорости обратной реакции (или наоборот), то на практике такие реакции можно рассматривать как

необратимые (односторонние). Разбором таких простых реакций мы и займемся в дальнейшем.

Согласно *основному постулату химической кинетики*, называемому также *законом действующих масс* или *законом Гульдберга – Вааге*, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Этот постулат вытекает из очевидного предположения, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются, число же столкновений (а следовательно, и скорость реакции) зависит от концентрации этих молекул.

Для реакции (5.6) основной постулат химической кинетики записывается в виде

$$w = kC_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (5.8)$$

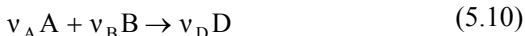
где k – константа скорости химической реакции; $C_{A_1}, C_{A_2}, \dots, C_{A_i}$ – текущие концентрации реагентов A_1, A_2, \dots, A_i ; n_1, n_2, \dots, n_i – *частные порядки реакции* по веществам A_1, A_2, \dots, A_i .

Частные порядки реакции могут быть целыми и дробными, положительными и отрицательными (а также равными нулю), в общем случае величина частного порядка по веществу не равна стехиометрическому коэффициенту перед этим веществом в уравнении реакции. Равенство $v_i = n_i$ наблюдается в том и только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярностью). Сумма частных порядков реакции называется *общим (полным) порядком* реакции (n):

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (5.9)$$

Порядок простой (элементарной) химической реакции соответствует ее молекулярности (при этом речь идет как об общем (полном), так и о частных порядках реакции). Так, порядок простых мономолекулярных реакций равен единице, бимолекулярных – двум.

Иногда говорят о *кажущемся порядке*, или *псевдопорядке*, реакции. Такой порядок формально наблюдают тогда, когда в ходе реакции концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными (или практически постоянными). Например, реакция



в общем случае ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$) имеет порядок $n = n_A + n_B$, и основной постулат химической кинетики для нее записывается как

$$w = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (5.11)$$

Если же данная реакция протекает при условиях $C_A \ll C_B$ (что на практике достигается уже в случае десятикратного избытка вещества В), то вследствие значительного избытка вещества В его концентрация в ходе реакции остается практически неизменной ($C_B \approx \text{const}$), и уравнение (5.11) превращается в соотношение

$$w = k' C_A^{n_A}, \quad (5.12)$$

где $k' = k C_B^{n_B}$ – так называемая псевдоконстанта скорости реакции.

В этом случае общий порядок реакции (5.10) оказывается равен ее частному порядку по компоненту А: $n' \approx n_A$, причем n' называют кажущимся или псевдопорядком реакции.

Выражая из (5.8) константу скорости химической реакции (k):

$$k = \frac{w}{C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}}, \quad [k] = \frac{[w]}{[C]^n}, \quad (5.13)$$

легко установить физический смысл k . Действительно, из (5.13) видно, что константа скорости химической реакции численно равна скорости этой реакции, если текущие концентрации всех участников химической реакции равны единице. Вследствие этого константу скорости иногда называют *удельной скоростью* химической реакции.

Как видно из (5.13), размерность константы скорости химической реакции связана с размерностями w и C . Если выражать время в секундах, а концентрацию реагентов в молях на литр, то оказывается, что

$$[k] = (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$$

или, в общем случае,

$$[k] = [\text{концентрация}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Как видно, размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции n , поэтому константы скоростей реакций различных порядков (имеющие различную размерность) сравнивать не имеет смысла. Скорости же реакций различного порядка имеют одинаковую размерность и их можно сопоставлять.

Если реакция протекает в газовой фазе, то скорость данной реакции можно выражать не через текущие концентрации, а через текущие парциальные давления участников реакции. В этом случае выражение для скорости реакции (5.2) примет вид

$$w_i = \pm \frac{dp_i}{dt}, [w_i] = [\text{давление}] \cdot [\text{время}]^{-1}. \quad (5.14)$$

При этом размерность скорости реакции будет зависеть от того, в каких единицах выражают парциальное давление участника реакции и время: Па · с⁻¹, атм · с⁻¹, атм · мин⁻¹ и т. д.

Основной постулат химической кинетики для газофазной реакции, протекающей по уравнению (5.6), записывается в виде

$$w = k p_{A_1}^{n_1} p_{A_2}^{n_2} \dots p_{A_i}^{n_i}, \quad (5.15)$$

$$[k] = [\text{давление}]^{1-n} \cdot [\text{время}]^{-1}.$$

Например, для $n = 2$ при $[p] = \text{Па}$ и $[t] = \text{мин}$ $[k] = \text{Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Скорость гомогенной химической реакции зависит от природы и концентраций (парциальных давлений) участников реакции, температуры, давления (для газофазных реакций; для жидкофазных эта зависимость выражена слабо ввиду того, что сжимаемость жидкостей очень мала), наличия катализатора (или ингибитора) и ряда других факторов (например, природы растворителя – для реакций, протекающих в растворах).

Катализатором называют вещество, повышающее, а *ингибитором* – понижающее скорость химической реакции. Иначе говоря, катализатор ускоряет, а ингибитор замедляет химическую реакцию, при этом ни катализатор, ни ингибитор в ходе химической реакции не изменяются и после проведения реакции могут быть извлечены из реакционной системы для дальнейшего использования.

Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций (парциальных давлений) участников реакции (см. (5.13) и ниже) и зависит от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции. Как видно из (5.11), (5.12), k' зависит от концентрации участника реакции В и именно поэтому называется псевдоконстантой скорости реакции.

Как упоминалось выше, численное значение скорости и константы скорости химической реакции зависит от того, в чем выражены время и концентрации (парциальные давления) участников реакции.

Совмещая уравнения (5.7) и (5.8), получим выражение

$$\pm \frac{1}{v_i} \frac{dC_{A_i}}{dt} = w = k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_i}^{n_i}, \quad (5.16)$$

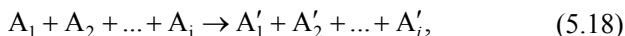
которое, в случае $v_i = 1$ и выраженное через скорость убыли концентрации исходного реагента (как чаще и проводится кинетическое описание химических реакций), имеет вид (5.17):

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = kC_{A_1}^{n_1}C_{A_2}^{n_2}\dots C_{A_i}^{n_i}. \quad (5.17)$$

Уравнение (5.17) называют *кинетическим уравнением необратимой реакции в дифференциальной форме* или *дифференциальной формой записи кинетического уравнения необратимой реакции*.

5.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям

Реакции характеризуют кинетическим уравнением, с помощью которого можно, в частности, рассчитать значение константы скорости химической реакции, а также концентрации участников реакции (как исходных реагентов, так и продуктов реакции) в любой момент времени. Ниже будет рассмотрено применение уравнения (5.17) к реакциям типа



в которых стехиометрические коэффициенты для всех реагирующих веществ равны единице. В этом случае $w_i = w$, т. е. скорости реакции по различным компонентам равны скорости реакции в целом. Кроме того, в дальнейшем мы будем рассматривать протекание реакции при условии, что

$$C_{0,A_1} = C_{0,A_2} = \dots = C_{0,A_i} = C_{0,A}, \quad (5.19)$$

т. е. в случае, когда начальные концентрации всех исходных реагентов одинаковы, и при $V = \text{const}$ (естественно, что и текущие концентрации всех исходных реагентов при этом также будут одинаковы).

Необратимые реакции 0-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции нулевого порядка ($n = 0$) типа $A \rightarrow B$ кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0C_A^0 = k_0, \quad (5.20)$$

где k_0 – константа скорости необратимой реакции 0-го порядка.

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} dC_A = \int_0^t k_0 dt = k_0 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 0-го порядка в интегральной форме:

$$C_A = C_{0,A} - k_0 t; \quad (5.21)$$

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A). \quad (5.22)$$

Как видно из (5.20), нулевой порядок реакции означает отсутствие зависимости скорости реакции ($w = -dC_A / dt$) от концентрации реагирующего вещества (C_A). Это возможно в случаях, если: а) концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной (например, в насыщенном растворе вещества, контактирующем с избытком этого нерастворившегося вещества); б) скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая очень велика и практически не изменяется (или изменяется незначительно) в ходе реакции, а иными факторами – концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при ферментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

Как видно из (5.21), значение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка можно найти из зависимости $C_A = f(t)$ (рис. 5.2); k_0 имеет размерность $[k_0] = [\text{концентрация}] \cdot [\text{время}]^{-1}$, при этом если концентрация измеряется в молях на литр, а время – в минутах, то $[k_0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является *время (период) полупревращения*

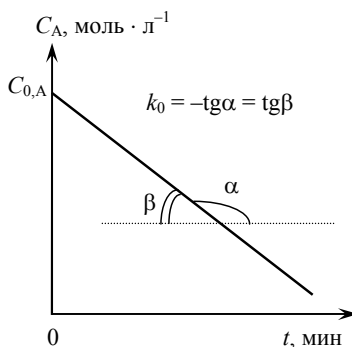


Рис. 5.2. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 0-го порядка k_0

щения, или время (период) полураспада $\tau_{1/2}$ данного исходного вещества, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза (время, за которое превращается половина исходного вещества). Таким образом, если $t = \tau_{1/2}$, то $C_A = C_{0,A} / 2$. Подставляя это в уравнение (5.21), получим формулу для расчета времени полупревращения $\tau_{1/2}$ необратимой реакции 0-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2k_0}. \quad (5.23)$$

Как видно из (5.23), для необратимой реакции 0-го порядка $\tau_{1/2}$ увеличивается при увеличении начальной концентрации ($C_{0,A}$) исходного реагента (в данном случае вещества А).

Необратимые реакции 1-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции первого порядка ($n = 1$) типа $A \rightarrow B$ имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^1 = k_1 C_A, \quad (5.24)$$

где k_1 – константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Разделяя в уравнении (5.24) переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k_1 dt = k_1 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 1-го порядка в интегральной форме:

$$\ln C_A = \ln C_{0,A} - k_1 t; \quad (5.25)$$

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = k_1 t; \quad (5.26)$$

$$\ln \frac{1}{(1 - \alpha_A)} = k_1 t, \text{ или } -\ln(1 - \alpha_A) = k_1 t; \quad (5.27)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A}, \quad (5.28)$$

где $\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$ – сте-

пень превращения исходного реагента (вещества А).

Основное удобство уравнения (5.28) состоит в том, что с его помощью можно описывать кинетику необратимой реакции 1-го порядка в случае, когда концентрация исходного реагента А неизвестна (не задана).

Как видно из (5.25), значение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка можно определить из зависимости $\ln C_A = f(t)$

(рис. 5.3); k_1 имеет размерность $[k_1] = [\text{время}^{-1}]$, при этом если время измеряется в минутах, то $[k_1] = [\text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции 1-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (5.29)$$

Как видно из (5.29), величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) для необратимой реакции 1-го порядка ($n = 1$) не зависит от начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$).

Помимо времени полупревращения ($\tau_{1/2}$), при описании кинетики химических реакций используют еще ряд так называемых *характеристических времен*, или времен частичного прореагирования τ_α , т. е. времен, за которые реакция проходит на определенную глубину (достигает определенной степени превращения исходного реагента – α_A , если исходный реагент – вещество А). В случае необратимой реакции 1-го порядка эти времена связаны с константой скорости реакции простыми соотношениями:

$$\tau_{1/4} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,25} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3};$$

$$\tau_{1/3} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-1/3} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2};$$

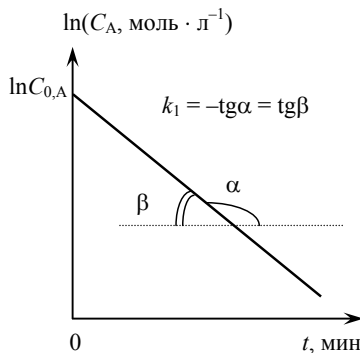


Рис. 5.3. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 1-го порядка k_1

$$\tau_{0,9} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,9} = \frac{1}{k_1} \ln 10;$$

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-0,99} = \frac{1}{k_1} \ln 100 \text{ и т. д.}$$

Необратимые реакции 2-го порядка. Для необратимой (односторонней) реакции второго порядка ($n = 2$) типа $2A \rightarrow B$ или $A + B \rightarrow D$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов А и В ($C_{0,A} = C_{0,B}$) кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2, \quad (5.30)$$

где k_2 – константа скорости необратимой реакции 2-го порядка.

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k_2 dt = k_2 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 2-го порядка в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + k_2 t; \quad (5.31)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_{0,A} - C_A}{C_A C_{0,A}}. \quad (5.32)$$

Учитывая (5.31), значение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка можно определить из зависимости $1/C_A = f(t)$ (рис. 5.4). Размерность константы скорости реакции 2-го порядка $[k_2] = [\text{концентрация}]^{-1} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрацию измеряют в молях на литр, а время – в минутах, то $[k_2] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции 2-го порядка имеет вид (5.33):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2} \quad (5.33)$$

т. е. в данном случае период полупревращения ($\tau_{1/2}$) уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$).

В случае, если при протекании необратимой (односторонней) реакции второго порядка ($n = 2$) типа $A + B \rightarrow D + E$ начальные концентрации исходных реагентов А и В различны ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то реакция имеет первый порядок по веществу А ($n_A = 1$) и первый порядок по веществу В ($n_B = 1$), а ее кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид (5.34):

$$\frac{dC_X}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (5.34)$$

где $C_X = C_{0,A} - C_A = C_{0,B} - C_B$ – концентрация любого из образовавшихся к моменту времени t продуктов реакции (D или E).

Интегрируя по частям уравнение (5.34) в соответствующих пределах, получаем кинетическое уравнение в интегральной форме (5.35) для необратимой реакции 2-го порядка при различных начальных концентрациях исходных реагентов А и В ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$k_2 t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}. \quad (5.35)$$

В данном случае также можно говорить о времени полупревращения, однако таких времен будет два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$.

Необратимые реакции 3-го порядка. Дифференциальная форма записи кинетического уравнения для необратимой (односторонней) реакции третьего порядка ($n = 3$) типа $3A \rightarrow E$ либо $A + B + D \rightarrow E + F$ при условии равенства начальных концентраций исходных реагентов ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3, \quad (5.36)$$

где k_3 – константа скорости необратимой реакции 3-го порядка.

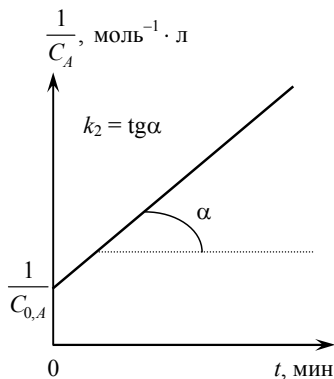


Рис. 5.4. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 2-го порядка k_2

Разделяя в уравнении (5.36) переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$ по времени (и от $C_A = C_{0,A}$ до $C_A = C_A$ по концентрации):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = \int_0^t k_3 dt = k_3 \int_0^t dt,$$

получим кинетические уравнения для необратимой реакции 3-го порядка в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2k_3 t; \quad (5.37)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right) = \frac{1}{2t} \frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2}. \quad (5.38)$$

С учетом (5.37), значение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка можно определить из зависимости $1/C_A^2 = f(t)$ (рис. 5.5). Размерность константы скорости $[k_3] = [\text{концентрация}]^{-2} \cdot [\text{время}]^{-1}$; если концентрацию измеряют в молях на литр, а время – в минутах, то $[k_3] = [\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}]$.

Выражение для периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой (односторонней) реакции 3-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 k_3}, \quad (5.39)$$

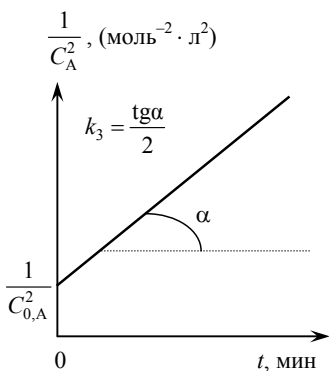


Рис. 5.5. Графическое определение константы скорости необратимой реакции 3-го порядка k_3

т. е. при $n = 3$ величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) уменьшается при увеличении начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$), причем это уменьшение выражено сильнее, чем для $n = 2$.

Необратимые реакции n -го порядка. Кинетическое уравнение необратимой реакции n -го порядка ($n \neq 1$) в дифференциальной форме при условии равенства начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_{0,A}$) имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n, \quad (5.40)$$

где k_n – константа скорости необратимой реакции n -го порядка.

Разделив переменные (C_A и t) в уравнении (5.40):

$$-\int_{C_{0,A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t k_n dt = k_n \int_0^t dt,$$

и проинтегрировав его в пределах от 0 до t (по времени) и от $C_{0,A}$ (начальная концентрация вещества А в момент времени $t = 0$) до C_A , получим для всех n (кроме $n = 1$) выражения (5.41), (5.42), являющиеся интегральными формами кинетического уравнения необратимой реакции n -го порядка:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} + (n-1)k_n t; \quad (5.41)$$

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)t} \frac{C_{0,A}^{n-1} - C_A^{n-1}}{C_A^{n-1} C_{0,A}^{n-1}}. \quad (5.42)$$

Выражение для времени полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции n -го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_{0,A}^{n-1}}. \quad (5.43)$$

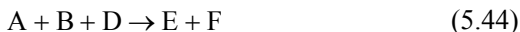
Как видно из уравнения (5.43), период полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции порядка n обратно пропорционален начальной концентрации исходного реагента ($C_{0,A}$) в степени $(n-1)$.

5.3. Методы определения порядка реакции

Порядок реакции можно определить из экспериментальных данных по изменению концентрации реагирующих веществ с течением времени при какой-либо постоянной температуре. При нахождении порядка реакции различными методами используют два подхода:

- а) метод избытков (метод изолирования Оствальда);
- б) метод равных концентраций (метод Вант-Гоффа).

Первый метод применяют при определении частных порядков реакции по различным веществам. При этом концентрации всех реагентов, кроме того, частный порядок реакции по которому определяют, берут в большом избытке (на практике часто оказывается достаточно десятикратного избытка). Например, при определении частного порядка реакции



по веществу А (n_A) начальные концентрации всех остальных реагентов (В и D) берут в большом избытке ($C_{0,B}, C_{0,D} \gg C_{0,A}$), поэтому можно считать, что текущие концентрации этих веществ в ходе реакции практически не изменяются ($C_B \approx C_{0,B}, C_D \approx C_{0,D}$), вследствие чего кинетическое уравнение в дифференциальной форме для данной реакции будет иметь вид

$$w = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} \approx k^* C_A^{n_A}, \quad (5.45)$$

где $k^* = k C_B^{n_B} C_D^{n_D}$ – псевдоконстанта скорости реакции.

Проводя эксперимент аналогичным образом, но уже при иных соотношениях концентраций: взяв в недостатке вначале вещество В ($C_{0,A}, C_{0,D} \gg C_{0,B}$), а затем вещество D ($C_{0,A}, C_{0,B} \gg C_{0,D}$), вслед за частным порядком реакции по веществу А (n_A) определяют частные порядки реакции по веществам В (n_B) и D (n_D), после чего по уравнению (5.46) рассчитывают полный (общий) порядок реакции (n):

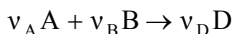
$$n = n_A + n_B + n_D. \quad (5.46)$$

Второй метод применяют при определении полного (общего) порядка реакции. При этом начальные концентрации всех исходных реагентов берут одинаковыми. Так, для реакции (5.44) при этих условиях ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,D}$) кинетическое уравнение имеет вид

$$w = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} = k C_A^{n_A + n_B + n_D} = k C_A^n. \quad (5.47)$$

Обработывая это уравнение, сразу находят общий порядок реакции (n). Иногда эти методы комбинируют. Например, определяют частные порядки реакции (5.44) по веществам А и В (n_A и n_B) и ее общий порядок (n), а затем из полученных данных находят частный порядок реакции (5.44) по веществу D (n_D).

В случае, если в уравнении реакции



стехиометрические коэффициенты $v_A \neq v_B$, при определении полного порядка реакции (n) начальные концентрации исходных реагентов (А и В) выбирают так, чтобы выполнялось соотношение $v_B C_{0,A} = v_A C_{0,B}$.

Методы определения порядка реакции можно разделить на *дифференциальные* и *интегральные*, *аналитические* и *графические*. К интегральным относятся методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений для реакций соответствующих порядков; в дифференциальных методах используются дифференциальные формы кинетических уравнений.

В аналитических методах применяется табличная (аналитическая) форма представления экспериментальных кинетических данных; при использовании графических методов экспериментальные данные представляют в графическом виде.

Интегральные и дифференциальные методы имеют свои достоинства и недостатки. Основным достоинством интегральных методов является то, что в них при определении порядка реакции используется концентрация реагента, непосредственно определяемая из опыта, тогда как в дифференциальных методах применяют значения скорости химической реакции при различных текущих концентрациях реагента (в различные моменты времени), которые дополнительно рассчитывают из экспериментально полученных зависимостей $C_i = f(t)$, графически или аналитически дифференцируя эти зависимости. Это дифференцирование значительно усложняет расчеты и приводит к существенному увеличению их погрешности.

Бесспорным преимуществом дифференциальных методов перед интегральными является то, что при их использовании порядок реакции определяется *непосредственно* из основного кинетического уравнения для исследуемой реакции:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n,$$

без каких-либо дополнительных допущений, тогда как нахождение порядка реакции при помощи большинства интегральных методов основано на предварительном выборе интегрального уравнения с последующей *проверкой* того, хорошо ли выбранное уравнение описывает экспериментальные кинетические данные.

На практике среди интегральных чаще всего применяют метод подбора (подстановки), графический метод и метод периода полу-превращения, а среди дифференциальных – метод Вант-Гоффа.

Метод подбора (подстановки) основан на том, что константа скорости химической реакции (k) не зависит от концентрации участников реакции ($k \neq f(C)$). Метод подбора заключается в подстановке экспериментальных кинетических данных по зависимости концентрации реагирующего вещества от времени $C = f(t)$ в интегральные уравнения для констант скорости реакций различных порядков (5.22, 5.28, 5.32, 5.35, 5.38). Если рассчитанные по какому-либо из указанных уравнений (например, по формуле (5.32)) значения константы скорости химической реакции остаются постоянными (в пределах погрешности эксперимента), то порядок реакции найден (в этом случае, например, $n = 2$). Если же ни одно из уравнений не подходит, то это означает, что реакция идет более сложным путем (например, суммарный порядок реакции является дробным).

Для наглядности полученные результаты иногда представляют графически в виде зависимостей $k_n = f(C)$ или $k_n = f(t)$. На рис. 5.6 представлены результаты подобных зависимостей в случае, если порядок исследуемой реакции равен $n = 2$. Как видно из рис. 5.6, в этом случае (для $n = 2$) прямыми и горизонтальными являются зависимости $k_2 = f(C)$ и $K_2 = f(t)$.

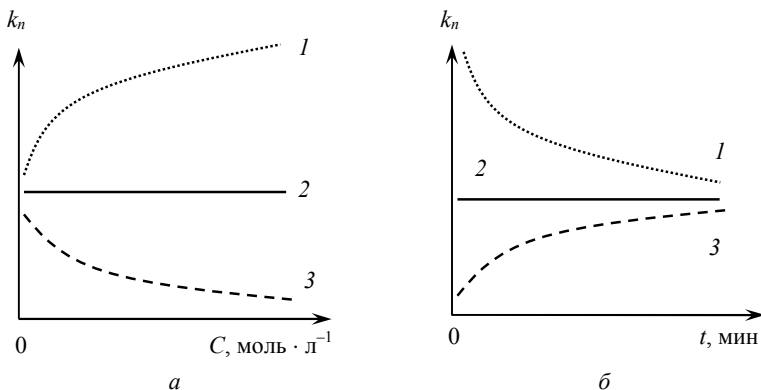


Рис. 5.6. Зависимости констант скорости реакции (k_n), рассчитанных для различных порядков (n), от текущей концентрации исходного реагента (а) и времени (б). Независимость величины k_n от C и t ($k_n \neq f(C)$ или $k_n \neq f(t)$) при $n = 2$ указывает на то, что реакция имеет второй порядок

Зависимость $k_1 = f(C)$ является возрастающей, а $k_3 = f(C)$ – убывающей (рис. 5.6, а). При рассмотрении зависимостей $k_n = f(t)$ возрастающей будет зависимость $k_3 = f(t)$, а убывающей – $k_1 = f(t)$ (рис. 5.6, б).

Построение зависимостей, аналогичных приведенным на рис. 5.6, удобно еще и тем, что при анализе реакций, имеющих в действительности дробный порядок, это позволяет хотя бы примерно оценить величину искомого порядка (по расходимости кривых $k_n = f(C)$ или $k_n = f(t)$ для различных n).

Так, например, если построенная зависимость $k_1 = f(C)$ является возрастающей, а $k_2 = f(C)$ – убывающей, то это означает, что порядок реакции дробный и находится в пределах $1 < n < 2$ (при анализе зависимостей $k_n = f(t)$ в этом случае кривая $k_1 = f(t)$ будет убывающей, а $k_2 = f(t)$ – возрастающей).

Графический метод, по существу, является разновидностью метода подбора с графической интерпретацией результатов. Основан метод на том, что для необратимых (односторонних) реакций целочисленных ($n = 0, 1, 2, 3$) порядков линейными являются различные функции концентрации:

$$\begin{aligned}C &= C_0 - k_0 t; \\ \ln C &= \ln C_0 - k_1 t; \\ \frac{1}{C} &= \frac{1}{C_0} + k_2 t; \\ \frac{1}{C^2} &= \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 t.\end{aligned}$$

Приведенные соотношения представляют собой уравнения прямых линий в координатах $C = f(t)$ ($n = 0$), $\ln C = f(t)$ ($n = 1$), $1/C = f(t)$ ($n = 2$), $1/C^2 = f(t)$ ($n = 3$). По экспериментальным данным строят графики в указанных координатах и ищут, в каком случае будет наблюдаться линейная зависимость соответствующей функции концентрации от времени. Линейность такой зависимости свидетельствует о правильности выбора порядка реакции n .

Так, на рис. 5.7 приведены указанные зависимости для случая, когда реакция имеет второй порядок ($n = 2$). Если все построенные зависимости ($C = f(t)$, $\ln C = f(t)$, $1/C = f(t)$, $1/C^2 = f(t)$) нелинейны, значит, исследуемая реакция имеет дробный (нецелочисленный) порядок.

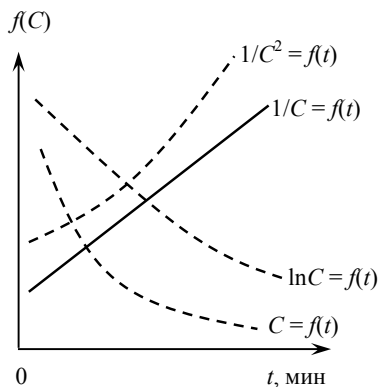


Рис. 5.7. Определение порядка реакции графическим методом. Линейность зависимости $1/C = f(t)$ указывает на то, что реакция имеет второй порядок

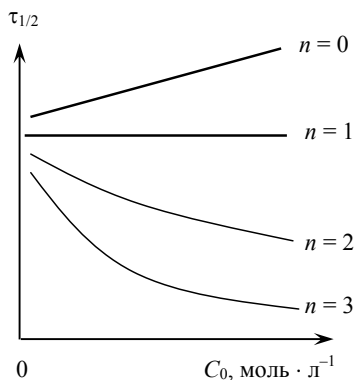


Рис. 5.8. Зависимость величины периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимых реакций различных порядков (n) от начальной концентрации исходных реагентов (C_0)

Метод периода полупревращения (или метод Оствальда – Нойеса) основан на том, что для реакций различных порядков величина периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) по-разному зависит от начальной концентрации исходных реагентов (C_0). Как следует из формул (5.23, 5.29, 5.33 и 5.39) и видно из рис. 5.8, величина $\tau_{1/2}$ для реакции нулевого порядка ($n = 0$) возрастает с ростом C_0 , для $n = 1$ – не зависит от начальной концентрации исходных реагентов, а для $n \geq 2$ уменьшается при увеличении C_0 , причем с ростом n данное уменьшение становится более выраженным. Учитывая это, оценить величину порядка реакции можно уже из зависимости $\tau_{1/2} = f(C_0)$; так, отсутствие влияния C_0 на $\tau_{1/2}$ указывает на то, что реакция имеет первый порядок.

Количественно определить порядок любой необратимой реакции (кроме $n = 1$) можно, используя уравнение (5.43), из которого видно, что:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}.$$

Логарифмируя последнее выражение, получим формулу

$$\lg \tau_{1/2} = \text{const}' - (n-1) \lg C_0,$$

из которой видно, что порядок реакции можно определить из зависимости $\lg \tau_{1/2} = f(\lg C_0)$, проведя реакцию при различных значениях начальных концентраций исходных реагентов (C_0) и экспериментально определив в каждом случае величину периода полупревращения $\tau_{1/2}$ (см. рис. 5.9).

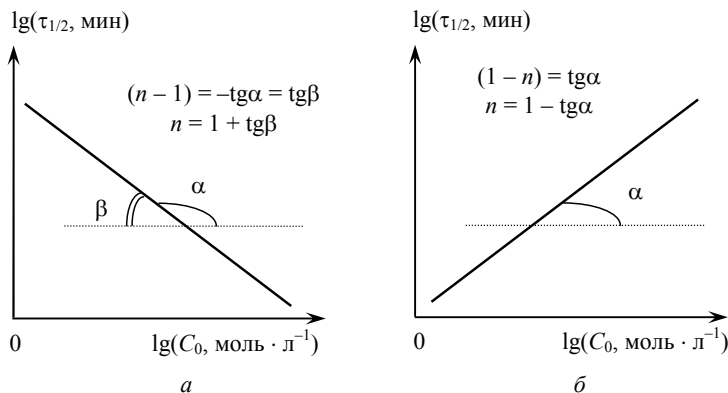


Рис. 5.9. Графическое определение порядка реакции по величинам периодов полупревращения ($\tau_{1/2}$) необратимой реакции при различных начальных концентрациях исходных реагентов (C_0): а — $n > 1$; б — $n < 1$

Иногда для определения порядка реакции по методу Оствальда — Нойеса экспериментально находят только два значения времен полупревращения ($\tau'_{1/2}$ и $\tau''_{1/2}$) при двух различных начальных концентрациях исходных реагентов (C'_0 и C''_0). В этом случае порядок реакции (n) определяют не графически, а аналитически, используя формулу

$$n = \frac{\lg(\tau'_{1/2}/\tau''_{1/2})}{\lg(C''_0/C'_0)} + 1. \quad (5.48)$$

Достоинством данного метода является то, что с его помощью можно определять любой порядок реакции — целый или дробный, положительный или отрицательный.

В дифференциальном методе Вант-Гоффа используют дифференциальную форму кинетического уравнения необратимой реакции n -го порядка при равенстве начальных концентраций всех исходных реагентов ($C_{0,i} = C_0$):

$$w = -\frac{dC}{dt} = k_n C^n.$$

Логарифмируя это уравнение, получим

$$\lg w = \lg k_n + n \lg C. \quad (5.49)$$

Таким образом, построив график зависимости логарифма скорости химической реакции от логарифма концентрации (см. рис. 5.10), порядок реакции можно определить как тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс, а константу скорости реакции – по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (при $\lg C = 0$, т. е. при $C = 1$). С другой стороны, константу скорости реакции можно найти из формулы (5.50):

$$\lg k_n = \lg w - n \lg C, \text{ или } k_n = w C^{-n}, \quad (5.50)$$

используя значение скорости реакции w при какой-либо текущей концентрации C и предварительно из графика зависимости $\lg w = f(\lg C)$ определив значение порядка исследуемой реакции (n).

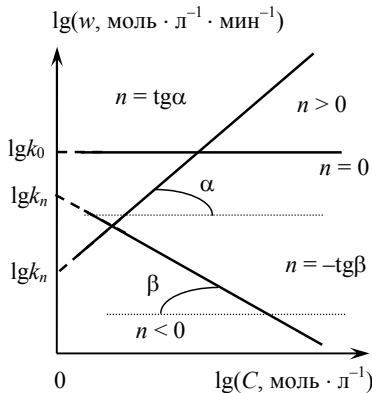


Рис. 5.10. Определение порядка (n) и константы скорости реакции (k_n) при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа

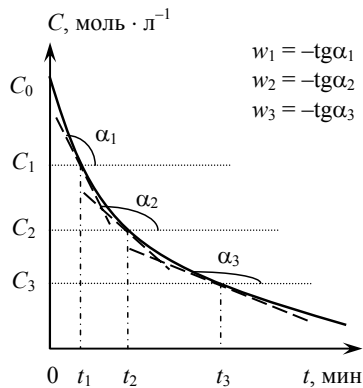


Рис. 5.11. Определение истинных скоростей химической реакции (w) при различных текущих концентрациях (C) исходного реагента

Расчеты можно производить с использованием как истинных, так и средних скоростей химической реакции. В первом случае истинные скорости реакции (w_i) при различных текущих концентра-

циях исходного реагента (C_i) определяют из зависимости $C = f(t)$ (рис. 5.11). Для этого к линии зависимости $C = f(t)$ в различных точках при t_1, t_2, t_3 проводят касательные, по тангенсам углов наклона которых к положительному направлению оси абсцисс рассчитывают значения истинных скоростей реакции в эти моменты времени (w_1, w_2, w_3 при t_1, t_2, t_3 соответственно). Как видно из рис. 5.11, эти скорости соответствуют текущим концентрациям C_1, C_2, C_3 (w_1 при C_1 и т. д.).

Используя уравнение (5.49), порядок реакции (n) можно найти также по двум значениям начальных скоростей (w'_0 и w''_0), соответствующих двум различным начальным концентрациям (C'_0 и C''_0), или двум значениям скоростей (w' и w'') при двух текущих концентрациях (C' и C'') соответственно (5.51):

$$n_1 = \frac{\lg(w'_0 / w''_0)}{\lg(C'_0 / C''_0)}, \quad n_2 = \frac{\lg(w' / w'')}{\lg(C' / C'')}. \quad (5.51)$$

При этом порядок n_1 , определенный по начальным концентрациям, называется *концентрационным (истинным) порядком* реакции, а порядок n_2 , найденный по текущим концентрациям – *временным порядком* реакции. Порядки n_1 и n_2 могут не совпадать, если продукты реакции (или промежуточные вещества – полупродукты или интермедиаты) ингибируют или катализируют процесс. Если временной порядок больше концентрационного, то скорость реакции уменьшается быстрее, чем можно ожидать из концентрационного порядка, т. е. промежуточные вещества ингибируют (замедляют) процесс. Если же временной порядок меньше концентрационного, то реакция автокатализируется промежуточными продуктами реакции.

На практике иногда при определении порядка реакции по уравнению (5.51) вместо истинных скоростей химической реакции (w) используют средние (\bar{w}), которые определяют не из зависимости $C = f(t)$, а по уравнению (5.52) (если скорость реакции находят по убывающим концентрациям исходных реагентов):

$$\bar{w} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}, \quad (5.52)$$

где C_1 и C_2 – текущие концентрации исходного реагента в моменты времени t_1 и t_2 .

Среднюю скорость (\bar{w}) относят либо к середине соответствующего временного интервала ($\bar{t} = (t_1 + t_2)/2$), либо к средней концентрации исходного реагента в этом интервале ($\bar{C} = (C_1 + C_2)/2$).

5.4. Сложные реакции

При изучении кинетики сложных реакций, состоящих из нескольких элементарных стадий, используют *принцип независимости* химических реакций: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций. Рассмотрим основные типы сложных реакций (*обратимые, параллельные, последовательные*), для упрощения полагая, что элементарные стадии этих реакций имеют 1-й порядок каждая.

Обратимые реакции. Для реакции типа



закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_+ C_A - k_- C_B, \quad (5.54)$$

где k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Решение этого уравнения (при $C_{0,B} = 0$) имеет вид

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{B,\infty}}{C_{B,\infty} - C_B}, \quad (5.55)$$

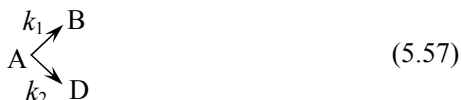
где $C_{0,A}$, C_A и $C_{A,\infty}$ – соответственно начальная, текущая (в момент времени t) и равновесная концентрации исходного реагента А; $C_{B,\infty}$ и C_B – равновесная и текущая концентрации продукта реакции В.

Состояние равновесия, в которое приходит система с течением времени, характеризуется константой равновесия (K), связанной в равновесными концентрациями участников реакции ($C_{A,\infty}$ и $C_{B,\infty}$) и константами скорости прямой (k_+) и обратной реакций (k_-) соотношением (5.56):

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{k_+}{k_-}. \quad (5.56)$$

Решая систему уравнений (5.55), (5.56), можно определить значения k_+ , k_- и K для исследуемой реакции.

Параллельные реакции. Для параллельных реакций



кинетическое уравнение, с учетом принципа независимости реакций, записывается как

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A, \quad (5.58)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций образования веществ В и D соответственно.

Решение этого уравнения имеет тот же вид, что и для необратимой реакции 1-го порядка:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}. \quad (5.59)$$

Для параллельных реакций отношение концентраций продуктов в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей соответствующих реакций:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5.60)$$

Решение системы уравнений (5.59), (5.60) позволяет найти константы скорости параллельных реакций k_1 и k_2 .

Последовательные реакции. Если образование вещества D из вещества A протекает в две стадии – через образование промежуточного продукта (полупродукта) B:



то, применяя к этой системе закон действующих масс и принцип независимости химических реакций, можно записать:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A; \quad (5.62)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad (5.63)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B, \quad (5.64)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости 1-й (образование вещества В) и 2-й стадии (образование вещества D) соответственно.

Решая систему уравнений (5.62)–(5.64) при условии, что в начальный момент времени вещества В и D в реакционной смеси отсутствуют ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$), получим:

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 t); \quad (5.65)$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]; \quad (5.66)$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]. \quad (5.67)$$

Концентрация промежуточного продукта В достигает максимума при

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (5.68)$$

Величина максимума определяется соотношением констант k_1 и k_2 : если $k_1 > k_2$, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется; если $k_2 > k_1$, то полупродукт не успевает накапливаться, и его концентрация в любой момент времени мала.

5.5. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры.

Правило Вант-Гоффа

Из экспериментальных данных известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры. Анализ уравнения (5.8) для скорости химической реакции ука-

зывает на то, что изменение скорости реакции может быть обусловлено изменением константы скорости, концентраций участников реакции либо порядка реакции. Как правило, концентрации реагентов мало изменяются при изменении температуры, изменение порядка реакции под влиянием температуры – также явление достаточно редкое. Вследствие этого в химической кинетике изменение скорости реакции под влиянием температуры связывают обычно с изменением константы скорости реакции.

Согласно *эмпирическому правилу Вант-Гоффа*, при увеличении температуры на 10 К (в области температур, близких к комнатной) скорость (и константа скорости) химической реакции увеличивается в 2–4 раза (5.69):

$$\frac{w_{T+10}}{w_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4 = \gamma, \quad (5.69)$$

где γ – температурный коэффициент скорости (или константы скорости) химической реакции, иначе называемый *температурным коэффициентом Вант-Гоффа*.

Величину γ можно найти по значениям констант скорости химической реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 (5.70):

$$\gamma^p = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ где } p = \frac{T_2 - T_1}{10}. \quad (5.70)$$

Правило Вант-Гоффа является приближенным, оно выполняется не для всех реакций и не соблюдается при высоких температурах (величина коэффициента γ уменьшается с ростом температуры).

5.6. Уравнение Аррениуса.

Энергия активации химической реакции, ее экспериментальное определение

Более точную зависимость скорости (и константы скорости) химической реакции от температуры выражает *уравнение Аррениуса*, дифференциальная форма записи которого имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (5.71)$$

откуда легко перейти к интегральным формам записи уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad (5.72)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T}; \quad (5.73)$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5.74)$$

где k – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель, имеющий ту же размерность, что и константа скорости реакции (в зависимости от порядка реакции n); E_A – энергия активации химической реакции, Дж · моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; T – абсолютная температура, К.

Энергия активации (E_A) представляет собой минимальную избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы столкновение между ними привело к химической реакции, т. е. к превращению молекул исходных реагентов в молекулы продуктов реакции*. Данное определение имеет смысл только для простых реакций. В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий, энергия активации имеет указанный смысл только для отдельных стадий.

Физический смысл энергии активации можно объяснить при помощи схем изменения энергии системы при переходе ее из начального (исходные реагенты) в конечное (продукты реакции) состояние. Примеры таких схем приведены на рис. 5.12. Согласно современным теориям химической кинетики, превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние, называемое активированным комплексом (АК). В этом состоянии энергия системы максимальна.

Рассмотрим подробнее схемы, изображенные на рис. 5.12. Для того чтобы прошла прямая реакция, молекулы реагирующих

* Следует отметить, что существуют реакции, энергия активации которых равна нулю. К таким реакциям относятся, в частности, реакции рекомбинации свободных радикалов.

веществ должны преодолеть энергетический барьер, т. е. перейти от состояния ИР к ПР через активированный комплекс (АК). Для этого молекулы должны обладать избытком энергии $E_{A,1}$, который, согласно данному выше определению, представляет собой энергию активации прямой реакции.

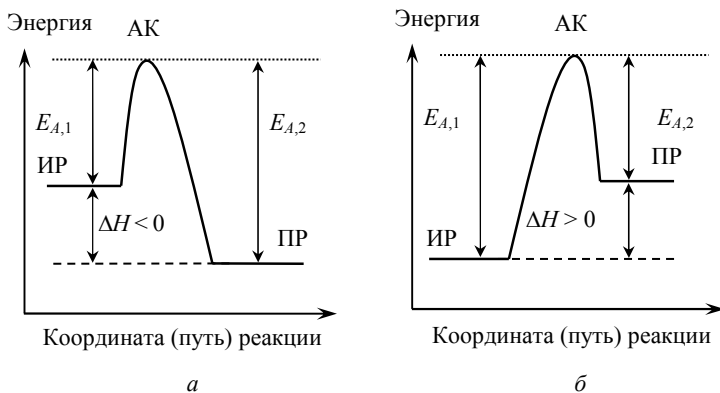


Рис. 5.12. Определение физического смысла энергии активации (E_A), а также взаимосвязь энергий активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций с тепловым эффектом (ΔH) экзо- (а) и эндотермической (б) реакции:
ИР – исходные реагенты; ПР – продукты реакции;
АК – активированный комплекс

Для протекания обратной реакции, т. е. перехода веществ из состояния ПР в ИР, молекулы ПР должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$, представляющий собой энергию активации обратной реакции.

Разность между суммой энергий продуктов реакции (ПР) и суммой энергий исходных реагентов (ИР) при $p = \text{const}$ представляет собой тепловой эффект химической реакции, которая протекает экзотермически ($\Delta H < 0$), если в ходе реакции энергия веществ уменьшается (рис. 5.12, а), или эндотермически ($\Delta H > 0$), если в ходе реакции энергия веществ увеличивается (рис. 5.12, б).

Как видно из рис. 5.12, между энергиями активации прямой ($E_{A,1}$) и обратной ($E_{A,2}$) реакций и между суммарным тепловым эффектом химической реакции (ΔH) имеется простая связь:

$$\Delta H = E_{A,1} - E_{A,2}, \quad (5.75)$$

т. е. тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между энергиями активации прямой и обратной реакций. В случае экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) $E_{A,1} < E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции меньше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с меньшими энергетическими затруднениями, нежели обратная). Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) ситуация противоположна: $E_{A,1} > E_{A,2}$, т. е. энергия активации прямой реакции больше, чем обратной (иначе говоря, прямая реакция протекает с большими, чем обратная, энергетическими затруднениями).

При кажущейся простоте уравнение (5.75) имеет глубокий физический смысл, так как связывает термодинамические параметры – тепловой эффект химической реакции ΔH – с кинетическими – энергиями активации химических реакций. Таким образом, формула (5.75) представляет собой один из многочисленных мостиков, соединяющих химическую термодинамику с химической кинетикой.

Экспериментальное определение энергии активации химической реакции проводят с использованием уравнения Аррениуса в виде (5.73) или (5.74). В первом случае E_A находят графически из зависимости $\ln k = f(1/T)$, построенной по экспериментально найденным значениям константы скорости химической реакции (k) при различных температурах (T) (рис. 5.13). С по-

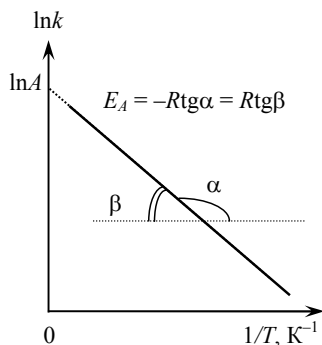


Рис. 5.13. Графическое определение энергии активации химической реакции E_A

мощью данного графика можно определить также величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса – по величине отрезка, отсекаемого прямой $\ln k = f(1/T)$ на оси ординат. В другом случае E_A определяют аналитически, подставляя в уравнение (5.74) значения констант скорости химической реакции (k_{T_1} и k_{T_2}) при двух различных температурах (T_1 и T_2). Преобразовав уравнение (5.74) к виду

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right] \quad (5.76)$$

или

$$k_{T_3} = k_{T_1} \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right], \quad (5.77)$$

с его помощью можно рассчитать константу скорости химической реакции k_{T_3} при температуре T_3 , для чего необходимо знать величину E_A , а также значение k_{T_1} при любой температуре T_1 .

5.7. Теория активных столкновений и теория активированного комплекса

На величину скорости реакции влияет не только энергия активации реакции, но и размеры, форма и взаимная ориентация молекул при их столкновении, что учитывается в рамках *теории активных столкновений* (ТАС). При невыгодной ориентации столкновение молекул с энергией, равной или большей E_A , может не привести к их химическому взаимодействию. Относительное число столкновений, при которых молекулы имеют подходящую ориентацию, определяется фактором вероятности P , который также называется *стерическим фактором* ($P < 1$). Значение константы скорости реакции в ТАС рассчитывается по выражению (5.78):

$$k = P N_A Z e^{\frac{E_A}{RT}}, \quad (5.78)$$

в котором Z – число столкновений частиц (молекул) 1 и 2 в единицу времени в единице объема, в соответствии с законами статистической механики равное

$$\begin{aligned} Z &= (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} n_1 n_2 = \\ &= (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8\pi k_B T (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right)^{1/2} n_1 n_2, \end{aligned} \quad (5.79)$$

где N_A – число Авогадро; r_1 и r_2 – радиусы сталкивающихся частиц; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; μ – приведенная масса; m_1 и m_2 – массы сталкивающихся частиц; n_1 и n_2 – число частиц (молекул) в единице объема.

Уравнение (5.78) иногда называют *уравнением Траутца – Льюиса*.

Сопоставляя формулы (5.72) и (5.79), можно увидеть, что величина предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (A) определяется числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени (Z) и стерическим фактором (P):

$$A = PN_A Z = PN_A (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8k_B T}{\mu} \right)^{1/2} n_1 n_2. \quad (5.80)$$

Теория активных столкновений изначально была разработана для газофазных реакций, однако в некоторых случаях может быть использована и при описании жидкофазных реакций. Так, для большого числа реакций второго порядка в растворах экспериментально определенные значения константы скорости оказываются близки к значениям, предсказываемым ТАС.

Другой теорией, позволяющей теоретически предсказывать значения константы скорости реакции, является *теория активированного комплекса*. В этой теории предполагается, что *активированный комплекс* (АК) представляет собой реальный промежуточный продукт, существующий, однако, очень короткое время. Также предполагается, что между активированным комплексом и исходными реагентами (А и В) устанавливается химическое равновесие:



где $(A \cdots B)$ – активированный комплекс.

Константа равновесия ($K^\#$) реакции (5.81) выражается соотношением

$$K^\# = \frac{C_{(A \cdots B)}}{C_A C_B}. \quad (5.82)$$

Образующийся по реакции (5.81) активированный комплекс быстро распадается с образованием продуктов реакции. Скорость распада АК (и, как следствие, скорость образования продуктов реакции) велика, поскольку связи в нем очень слабы. В соответствии с законом действующих масс (5.8), скорость образования продуктов реакции будет пропорциональна концентрации активированного комплекса:

$$w = k^\# C_{(A \cdots B)}, \quad (5.83)$$

где $k^\#$ – константа скорости реакции, в рамках теории активированного комплекса (ТАК) определяемая выражением

$$k^\# = \frac{k_B T}{h}, \quad (5.84)$$

в котором k_B и h – постоянные Больцмана и Планка соответственно, а T – абсолютная температура.

Подставляя (5.84) и (5.82) в формулу (5.83), получим выражение для скорости реакции

$$w = \frac{k_B T}{h} C_{(A \cdots B)} = \frac{k_B T}{h} K^\# C_A C_B. \quad (5.85)$$

В соответствии с формулой (2.29) константа равновесия $K^\#$ реакции (5.81) выражается как

$$K^\# = e^{-\Delta G^\# / RT}, \quad (5.86)$$

где $\Delta G^\#$ – изменение энергии Гиббса в ходе образования активированного комплекса.

Учитывая соотношение (1.96), $\Delta G^\#$ можно выразить как

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#, \quad (5.87)$$

где $\Delta H^\#$ и $\Delta S^\#$ – теплота и энтропия образования активированного комплекса.

Подставляя выражения (5.86), (5.87) в формулу (5.84), получим следующее выражение для закона действующих масс

$$w = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\# / R} e^{-\Delta H^\# / RT} C_A C_B. \quad (5.88)$$

Сравнивая выражения (5.8) и (5.88), можно увидеть, что, в соответствии с ТАК, константа скорости реакции может быть найдена из уравнения (5.89), называемого уравнением Эйринга:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\# / R} e^{-\Delta H^\# / RT}. \quad (5.89)$$

Используя формульный аппарат теории активированного комплекса, можно прогнозировать значения констант скорости раз-

личных реакций, а также определять термодинамические характеристики процесса образования активированного комплекса.

5.8. Катализ, его виды.

Причины каталитического действия

Катализом называется процесс, заключающийся в увеличении или уменьшении скорости химической реакции в присутствии веществ, которые в ходе реакции не изменяются и после окончания реакции остаются в реакционной системе в том же количестве, в котором они были помещены в реакционную систему изначально. Такие вещества называют *катализаторами*.

Каталитические реакции широко распространены в природе: большинство биохимических процессов катализируется *ферментами*. Многие каталитические реакции имеют промышленное применение: около 90% всей промышленной продукции получают в результате каталитических реакций (*полимеризации, крекинга* и др.). Катализаторами служат различные вещества (кислоты, соли и основания, металлы и оксиды металлов, органические соединения) в разных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном). Каталитическое действие могут оказывать примеси, продукты реакции, а также поверхность сосуда, в котором протекает реакция.

Катализ может быть положительным и отрицательным. *Отрицательный катализ* характеризуется уменьшением скорости химических реакций под действием некоторых веществ – отрицательных катализаторов, или *ингибиторов*. При *положительном катализе* скорость химической реакции возрастает. Обычно, если не оговаривают специально, под термином «катализ» подразумевают именно положительный катализ. Примерами положительного и отрицательного катализа может служить реакция разложения перекиси водорода (H_2O_2). В присутствии диоксида марганца (MnO_2) разложение перекиси водорода резко ускоряется (положительный катализ). Добавление же к перекиси водорода небольшого количества станната натрия ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) замедляет реакцию разложения, раствор перекиси водорода становится устойчивым и может храниться практически без изменений в течение длительного времени.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. *Гомогенный катализ* имеет место тогда, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. К гомогенным каталитическим реакциям можно отнести процессы окисления угарного газа (CO) до углекислого газа (CO₂) в присутствии паров воды (H₂O), а также окисление SO₂ до SO₃ в присутствии оксида азота (NO).

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах, говорят о *гетерогенном катализе*. Обычно катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состояниях, а сама реакция протекает на поверхности катализатора. Примером гетерогенного катализа является разложение перекиси водорода (H₂O₂) в присутствии платины (Pt). Иногда имеет место *микроретерогенный катализ*, его особенность заключается в каталитическом действии некоторых веществ в коллоидном (наноразмерном) состоянии.

Частным случаем каталитических реакций являются *автокаталитические реакции (автокатализ)*. В автокаталитических реакциях катализатором является один из продуктов реакции. Примеры таких реакций – восстановление окиси железа водородом, омыление этилацетата.

Существует также *ферментативный катализ*, характеризующийся тем, что катализаторами являются молекулярные и надмолекулярные структуры, состоящие из молекулы белка (*апофермента*) и *кофермента*. Кофермент имеет небелковую природу, он, соединяясь с апоферментом, образует каталитически активную структуру – *холофермент*. Если коферментом является ион металла, его называют *кофактором*. Ферментативный катализ имеет большое значение в природных биологических системах, а также в промышленности. Под действием ферментов осуществляются процессы брожения, ферменты находят применение при изготовлении аминокислот, витаминов, органических кислот.

Влияние катализаторов на скорость химических реакций заключается в том, что в присутствии катализатора энергия активации реакции существенно снижается (рис. 5.14), что приводит к увеличению скорости реакции.

Важно помнить, что катализатор изменяет только скорость термодинамически возможной реакции, но никак не влияет на положение термодинамического равновесия (т. е. не приводит к изменению константы равновесия химической реакции и равно-

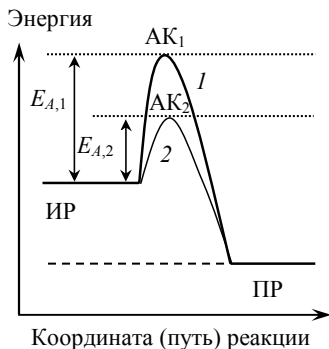


Рис. 5.14. Влияние катализатора на величину энергии активации химической реакции:
 путь 1 – реакция без катализатора ($E_{A,1}$);
 путь 2 – реакция с катализатором ($E_{A,2}$);
 ИР – исходные реагенты;
 ПР – продукты реакции;
 АК₁, АК₂ – активированные комплексы

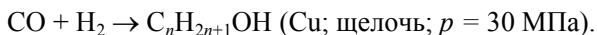
весного состава реакционной смеси). Катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Катализатор обладает *избирательностью* (*селективностью*) действия, т. е. каждый катализатор ускоряет лишь определенные реакции. Так, никель (Ni) катализирует реакции гидрирования, но не реакции окисления. Оксид ванадия (V_2O_5), наоборот, способен к катализу реакций окисления, но не гидрирования. Наиболее ярко специфичность действия проявляется у ферментов (так, фермент, действующий на сахарозу, не гидролизует крахмал). Необходимо учитывать, что применение катализатора может не только ускорять химическую реакцию, но и приводить к изменению направления процесса (к образованию других продуктов реакции).

Так, из монооксида углерода и водорода образуется метанол при условии, что в качестве катализатора выступает медь:



В присутствии щелочи из этих же исходных веществ будут образовываться высшие спирты:



Если в качестве катализатора использовать никель, то продуктами реакции будут метан и вода:



Катализатор обычно используется в очень небольших количествах, одна молекула катализатора может заставить вступить в реакцию большое количество молекул исходных веществ в единицу времени. Так, в производстве серной кислоты на одну массовую часть катализатора приходится 10^4 массовых частей реагирующих веществ. В производстве азотной кислоты на одну часть катализа-

тора в процессе окисления аммиака превращается 10^6 массовых частей исходных веществ.

В гетерогенном катализе большое значение имеет степень дисперсности катализатора. Увеличение степени дисперсности (уменьшение размера частиц) катализатора способствует повышению его каталитической активности (до определенных пределов, если размеры частиц катализатора уменьшить до субнанометровых, то изначально гетерогенная система превратится в истинный раствор).

Активность катализатора может изменяться в присутствии посторонних, не участвующих в реакции веществ. Вещества, способные усиливать действие катализатора, называют *промоторами*. В качестве промотора в реакции синтеза аммиака выступает окись калия (K_2O), катализатором же данной реакции является железо (Fe). Вещества, снижающие активность катализатора, называются *каталитическими ядами*. К таким веществам относятся соединения серы, фосфора, свинца, ртути, а также угарный газ, галогены. Яды ускоряют процесс старения катализатора, который характеризуется уменьшением количества активных центров на поверхности катализатора с течением времени.

Некоторые каталитические реакции идут с изменением объема реагирующей системы. На скорость таких реакций положительно влияет изменение давления. Так, реакции синтеза высших спиртов не могут идти при нормальном давлении, однако хорошо протекают при повышенных давлениях.

5.9. Диффузия. Законы Фика

В соответствии с законом действующих масс (уравнение (5.8)), скорость химической реакции зависит от концентраций веществ, участвующих в этой реакции. При этом на практике концентрации участников химической реакции (как исходных реагентов, так и продуктов реакции) в зоне протекания реакции могут отличаться, причем порой довольно значительно, от средней концентрации этих веществ в реакционной системе:

$$C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}} \ll C_{\text{ИР}}, C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}} \gg C_{\text{ПР}}, \quad (5.90)$$

где $C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}}$ и $C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}}$ – средние концентрации исходных реагентов (ИР) и продуктов реакции (ПР) в зоне реакции; $C_{\text{ИР}}$ и $C_{\text{ПР}}$ – средние кон-

центрации исходных реагентов (ИР) и продуктов реакции (ПР) в реакционной системе в целом.

Подобная неоднородность состава реакционной системы обусловлена, в частности, различными скоростями диффузии* реагентов.

Если скорость диффузии веществ в реакционной системе намного превышает скорость протекающей в системе химической реакции, то градиент концентраций в системе отсутствует, и концентрации участников реакции в зоне протекания реакции будут такими же, как и в системе в целом:

$$C_{\text{ИР}}^{\text{ЗР}} \approx C_{\text{ИР}}, C_{\text{ПР}}^{\text{ЗР}} \approx C_{\text{ПР}}. \quad (5.91)$$

В этом случае говорят, что реакция протекает в *кинетической области*. Если же, наоборот, скорость диффузии в реакционной системе намного меньше скорости химической реакции (диффузия затруднена), то выполняются условия (5.90), и скорость образования продуктов реакции будет определяться не столько скоростью химического превращения реагентов, сколько скоростью диффузии (массопереноса) исходных реагентов в зону реакции (а также скоростью диффузии продуктов из зоны реакции). В таких случаях говорят, что реакция в системе *лимитируется* диффузией, или что она (реакция) протекает в *диффузионной области*.

Если диффузия вещества протекает при постоянстве градиента концентраций в системе ($dC/dt = \text{const}$), то говорят о *стационарной* диффузии, если градиент концентраций реагентов изменяется с течением времени ($dC/dt \neq \text{const}$), то диффузия является *нестационарной*.

Количественно стационарная и нестационарная диффузия описываются соответственно 1-м и 2-м законами Фика, которые для одномерной диффузии имеют вид:

$$J = -D \frac{dC}{dx}; \quad (5.92)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}, \quad (5.93)$$

* Диффузия представляет собой самопроизвольный перенос вещества из области с большей в область с меньшей концентрацией этого вещества, приводящий к выравниванию концентрации вещества в системе.

где J – поток диффузии, показывающий, какое количество вещества проходит (диффундирует) через поперечное сечение площадью 1 м^2 за 1 с , $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; C – концентрация диффундирующего реагента, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Значения коэффициентов диффузии в жидкости составляют 10^{-8} (10^{-9}) $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для ионов (молекул) и могут быть найдены при помощи уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A B}, \quad (5.94)$$

где B – коэффициент трения, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$, который для сферических частиц, перемещающихся в непрерывной среде, может быть найден при помощи закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r, \quad (5.95)$$

где η – вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$; r – радиус диффундирующих частиц, м .

Подставив (5.94) в (5.93), получим уравнение Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (5.96)$$

применимое для расчета коэффициента диффузии сферических частиц в непрерывной жидкой среде.

Несмотря на то что движение молекул и ионов в растворе отличается от движения шарообразных частиц в сплошной среде, уравнение (5.96) хорошо описывает зависимость коэффициента диффузии от различных факторов, в том числе от температуры.

Вязкость жидкости экспоненциально уменьшается с ростом температуры:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (5.97)$$

где η_0 – коэффициент, который можно считать не зависящим от температуры; E_η – энергия активации вязкого течения жидкости, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Подставляя (5.97) в (5.96), получим:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (5.98)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{R} \frac{1}{T}, \quad (5.99)$$

где E_D – энергия активации диффузии, $E_D \approx E_\eta$; D_0 – предэкспоненциальный множитель:

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi\eta_0 r N_A}. \quad (5.100)$$

Экспериментальные данные подтверждают линейную зависимость $\ln D = f(1/T)$. При изменении температуры на 1 К величина коэффициента диффузии многих веществ в жидкости изменяется на 3–4%.



Задачи

Задача 5.1. Скорость образования аммиака (NH_3) в реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$. Чему равны скорость реакции в целом и скорость расходования H_2 ?

Решение. В соответствии с уравнением (5.7), скорость реакции в целом равна

$$w = \frac{1}{\nu_{\text{NH}_3}} w_{\text{NH}_3} = \frac{1}{\nu_{\text{NH}_3}} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из этого же уравнения следует, что

$$w_{\text{H}_2} = \frac{\nu_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{NH}_3}} w_{\text{NH}_3} = \frac{3}{2} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Задача 5.2. При протекании гомогенной необратимой реакции 1-го порядка $\text{A} \rightarrow \text{B}$ концентрация исходного реагента А за 10 мин уменьшилась от 0,55 до 0,35 моль \cdot л $^{-1}$. Определить значения константы скорости реакции и периода полупревращения. Через какое время после начала реакции концентрация вещества А уменьшится до 0,05 моль \cdot л $^{-1}$?

Решение. Значение константы скорости реакции определим по формуле (5.28):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,55}{0,35} = 0,0452 \text{ мин}^{-1}.$$

Величину периода полупревращения необратимой реакции 1-го порядка найдем, используя соотношение (5.29):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,0452} = 15,33 \text{ мин.}$$

Время, за которое концентрация вещества А уменьшится до $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, найдем из уравнения (5.26), преобразовав его к виду

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{0,0452} \ln \frac{0,55}{0,05} = 53,05 \text{ мин.}$$

Задача 5.3. При протекании гомогенной необратимой реакции 2-го порядка $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{НСООН} + \text{H}_2\text{O}$ образуется муравьиная кислота (НСООН). Начальные концентрации перекиси водорода (H_2O_2) и формальдегида (CH_2O) равны и составляют $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 50 мин после начала реакции прорегировало $0,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ H_2O_2 . Рассчитать константу скорости реакции (k_2), величину периода полупревращения ($\tau_{1/2}$), а также определить время, за которое реакция пройдет на 95%.

Решение. Константу скорости реакции 2-го порядка, протекающей при условии $C_{0,A} = C_{0,B}$, можно найти из уравнения (5.32) с учетом того, что $C_{0,A} = 0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а $C_A = (0,6 - 0,35) = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{50} \left(\frac{1}{0,25} - \frac{1}{0,60} \right) = 0,0467 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Величину $\tau_{1/2}$ в этом случае определяем по формуле (5.33):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_{0,A}} = \frac{1}{0,0467 \cdot 0,60} = 35,69 \text{ мин.}$$

Если реакция прошла на 95%, значит, текущая концентрация исходных реагентов будет составлять 5% от начальной: $C_A = = 0,05 C_{0,A} = 0,05 \cdot 0,60 = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для определения времени, за которое концентрации перекиси водорода и муравьиного альдегида (CH_2O) уменьшатся до этой величины, воспользуемся выражением (5.31), выразив из него время:

$$t = \frac{1}{k_2} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right) = \frac{1}{0,0467} \left(\frac{1}{0,03} - \frac{1}{0,60} \right) = 678,1 \text{ мин} = 11,3 \text{ ч.}$$

Задача 5.4. Для реакции термического разложения N_2O_5 , являющейся необратимой реакцией 1-го порядка, энергия активации составляет $103,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитать период полураспада реагента при 263 К, а также время, необходимое для протекания реакции на 99% при 323 К.

Решение. Константы скорости реакции можно рассчитать при помощи уравнения Аррениуса (5.72):

$$k_{263} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103 \cdot 500}{8,314 \cdot 263}} = 1,27 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1};$$

$$k_{323} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103 \cdot 500}{8,314 \cdot 323}} = 8,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Период полураспада при температуре 263 К находим, используя выражение (5.29):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{1,27 \cdot 10^{-7}} = 5,46 \cdot 10^6 \text{ с} = 63,2 \text{ сут.}$$

Время, за которое реакция пройдет на 99% при 323 К, рассчитываем по формуле

$$\tau_{0,99} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{0,A}}{C_{0,A} - 0,99 C_{0,A}} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1 - 0,99} = \frac{4,606}{8,40 \cdot 10^{-4}} = 5483 \text{ с} = 1,52 \text{ ч.}$$

Задача 5.5. Для гомогенной необратимой реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow C + D$ значения констант скорости при температурах $T_1 = 600 \text{ К}$ и $T_2 = 800 \text{ К}$ составляют $k_1 = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ л} \times \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $k_2 = 7,13 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно. Начальные концентрации реагентов А и В одинаковы: $C_{0,A} = C_{0,B} = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найти энергию активации E_A этой реакции, а также константу скорости реакции, период полупревращения и степень превращения вещества А (α_A) через 90 мин после начала реакции при $T_3 = 700 \text{ К}$.

Решение. Выразив из уравнения (5.76) энергию активации химической реакции E_A , по известным значениям k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 рассчитаем ее значение:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 600 \cdot 800 \cdot \ln \left(\frac{7,13 \cdot 10^{-2}}{2,13 \cdot 10^{-4}} \right)}{800 - 600} =$$

$$= 115\,900 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 115,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При помощи формулы (5.77) по известным значениям E_A и константы скорости реакции k_1 при температуре T_1 вычисляем значение константы скорости реакции k_3 при температуре $T_3 = 700 \text{ К}$:

$$k_3 = k_1 \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) \right] = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left[\frac{115\,900}{8,314} \cdot \frac{700 - 600}{600 \cdot 700} \right] =$$

$$= 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Воспользовавшись выражением (5.29), определим период полупревращения исходного вещества для реакции 2-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2} = \frac{1}{0,3 \cdot 5,89 \cdot 10^{-3}} = 566 \text{ мин} = 9,43 \text{ ч}.$$

Выразив из уравнения (5.31) текущую концентрацию вещества А к моменту времени $t = 90 \text{ мин}$ после начала реакции, рассчитаем ее значение:

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + k_3 t C_{0,A}} = \frac{0,3}{1 + 5,89 \cdot 10^{-3} \cdot 90 \cdot 0,3} = 0,259 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

После этого, зная начальную ($C_{0,A}$) и текущую (C_A) концентрации вещества А, рассчитаем величину степени превращения А (α_A) через 1,5 ч после начала исследуемой реакции при температуре 700 К:

$$\alpha_A = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,3 - 0,259}{0,3} = 0,137 = 13,7\%.$$

Задача 5.6. При изучении кинетики гомогенной реакции $A + B \rightarrow D + E$ были получены следующие экспериментальные результаты:

$t, \text{ мин}$	0	10	20	30	40	60
$C_A, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,250	0,196	0,154	0,121	0,0951	0,0585

Начальные концентрации веществ А и В одинаковы и составляют $0,250 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определить порядок реакции, константу скорости реакции и период полупревращения.

Решение. Решим данную задачу методом подбора (подстановки).

Предположим, что реакция имеет 0-й порядок. Тогда, в соответствии с уравнением (5.22):

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A).$$

Рассчитаем значения k_0 при различных концентрациях реагента А (в различные моменты времени):

$$k_{0,1} = \frac{1}{10}(0,250 - 0,196) = 0,0054 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,2} = \frac{1}{20}(0,250 - 0,154) = 0,0048 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,3} = \frac{1}{30}(0,250 - 0,121) = 0,0043 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,4} = \frac{1}{40}(0,250 - 0,0951) = 0,003875 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{0,5} = \frac{1}{60}(0,250 - 0,0585) = 0,00319 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Отсутствие постоянства значений k_0 указывает на то, что $n \neq 0$. Предположим, что реакция имеет 1-й порядок, тогда, в соответствии с формулой (5.28):

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}.$$

Рассчитаем значения k_1 при разных концентрациях реагента А (в различные моменты времени):

$$k_{1,1} = \frac{1}{10} \ln \frac{0,250}{0,196} = 0,0243 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,2} = \frac{1}{20} \ln \frac{0,250}{0,154} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,3} = \frac{1}{30} \ln \frac{0,250}{0,121} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,4} = \frac{1}{40} \ln \frac{0,250}{0,0951} = 0,0242 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,5} = \frac{1}{60} \ln \frac{0,250}{0,0585} = 0,0242 \text{ мин}^{-1}.$$

Как видно, значения k_1 при различных C_A одинаковы, следовательно, $n = 1$. Рассчитаем среднее значение константы скорости реакции:

$$k_{1,\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_{1,i} = 0,0242 \text{ мин}^{-1}.$$

Для нахождения периода полупревращения реакции ($\tau_{1/2}$) воспользуемся уравнением (5.29):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{0,0242} = 28,6 \text{ мин}.$$

Убедимся в том, что $n \neq 2$. Рассчитаем значения k_2 при различных C_A (в различные моменты времени):

$$k_{2,1} = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,196} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1102 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,2} = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0,154} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1247 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,3} = \frac{1}{30} \left(\frac{1}{0,121} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1421 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,4} = \frac{1}{40} \left(\frac{1}{0,0951} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,1631 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_{2,5} = \frac{1}{60} \left(\frac{1}{0,0585} - \frac{1}{0,250} \right) = 0,2182 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Как видно, $k_2 = f(C_A)$, следовательно, $n \neq 2$. Тот факт, что порядок реакции действительно первый, подтверждается тем, что при уменьшении C_A константы скорости реакции k_0 и k_2 изменяются в различных направлениях: k_0 уменьшается, а k_2 возрастает (см. рис. 5.6).

Задача 5.7. Обратимая реакция $A \rightleftharpoons B$ (k_+ , k_-) протекает до состояния равновесия, в котором $C_{B,\infty} = 0,3$ моль \cdot л $^{-1}$. Начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 0,9 и 0 моль \cdot л $^{-1}$. Определить константы скорости прямой (k_+) и обратной реакции (k_-), а также величину константы равновесия (K) и степень превращения вещества А через 30 мин после начала реакции (α_A), если известно, что через 5 мин после начала реакции концентрация вещества А составила 0,8 моль \cdot л $^{-1}$.

Решение. Из уравнения реакции следует, что $\Delta C_A = \Delta C_B$, откуда, с учетом того что $C_{0,B} = 0$, вытекает, что равновесная концентрация вещества А равна $C_{A,\infty} = C_{0,A} - C_{B,\infty} = 0,9 - 0,3 = 0,6$ моль \cdot л $^{-1}$.

Зная $C_{A,\infty}$ и $C_{B,\infty}$ из уравнения (5.56) легко рассчитать величину K :

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{0,3}{0,6} = 0,5.$$

Используя уравнение (5.55), определим величину ($k_+ + k_-$):

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{5} \ln \frac{0,9 - 0,6}{0,8 - 0,6} = 0,081 \text{ мин}^{-1}.$$

Из выражения для константы равновесия (5.56) следует, что $K = k_+/k_- = 0,5$, откуда $2k_+ = k_-$. Подставляя данное выражение в предыдущую формулу, получим: $k_+ = 0,027 \text{ мин}^{-1}$, $k_- = 0,054 \text{ мин}^{-1}$.

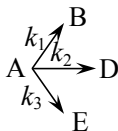
Для нахождения α_A вначале определим величину концентрации вещества А через 30 мин после начала реакции. Из выражения (5.55) следует, что

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A,\infty} + (C_{0,A} - C_{A,\infty}) \exp[-(k_+ + k_-)t] = \\ &= 0,6 + (0,9 - 0,6) \exp[-(0,027 + 0,054)30] = 0,626 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \end{aligned}$$

откуда

$$\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,9 - 0,626}{0,9} = 0,304 = 30,4\%.$$

Задача 5.8. Реакция разложения вещества А протекает одновременно по трем направлениям:



Через 15 мин после начала реакции концентрации веществ В, D и E составили 0,10, 0,15 и 0,20 моль · л⁻¹ соответственно. Определить константы скорости отдельных стадий (k_1, k_2, k_3) и степень превращения вещества А (α_A) через 30 мин после начала реакции, если $C_{0,A} = 0,9$ моль · л⁻¹.

Решение. Сумму констант скорости отдельных стадий ($k_1 + k_2 + k_3$) можно, в соответствии с выражением (5.59), найти из уравнения

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A},$$

где, в соответствии с уравнением реакции, $C_A = C_{0,A} - C_B - C_D - C_E$, поэтому

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{0,9}{0,9 - 0,10 - 0,15 - 0,2} = 0,0462 \text{ мин}^{-1}.$$

В соответствии с (5.60) можно записать

$$k_1 : k_2 : k_3 = C_B : C_D : C_E,$$

или

$$k_2 = \frac{C_D}{C_B} k_1 = \frac{0,15}{0,10} k_1 = 1,5k_1; k_3 = \frac{C_E}{C_B} k_1 = \frac{0,2}{0,1} k_1 = 2k_1.$$

Таким образом, $k_1 + 1,5k_1 + 2k_1 = 0,0462 \text{ мин}^{-1}$, откуда $k_1 = 0,0103 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,0154 \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0,0205 \text{ мин}^{-1}$.

Для нахождения α_A вначале определим концентрацию вещества А в системе через 30 мин после начала реакции:

$$C_A = C_{0,A} \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)t] = 0,9 \exp[-0,0462 \cdot 30] = 0,225 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

откуда

$$\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{0,9 - 0,225}{0,9} = 0,75 = 75\%.$$



ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «скорость химической реакции», в чем она измеряется, от чего и как зависит ее величина?

2. В чем отличие гомогенных реакций от гетерогенных, простых реакций от сложных?

3. Что понимают под механизмом (или схемой) реакции?
4. Чем отличаются «скорость реакции по веществу» и «скорость реакции в целом», «истинная скорость реакции» и «средняя скорость реакции»?
5. Сформулируйте основной постулат химической кинетики (закон Гульдберга – Вааге, или закон действующих масс), назовите все входящие в него параметры, укажите их размерность.
6. Что называют молекулярностью и порядком реакции? Как связаны частные порядки реакции (или порядки реакции по отдельным веществам) и общий (полный) порядок реакции?
7. Что представляет собой константа скорости химической реакции, каков ее физический смысл, в чем она измеряется, от чего зависит ее величина?
8. Запишите дифференциальные и интегральные формы кинетических уравнений для гомогенных необратимых реакций: а) нулевого; б) первого; в) второго; г) третьего; д) n -го порядков (начальные концентрации всех исходных реагентов считать одинаковыми). Как рассчитать величину периода полупревращения для этих реакций?
9. Сформулируйте правило Вант-Гоффа, укажите условия, при которых оно может применяться.
10. Запишите дифференциальную и интегральные формы уравнения Аррениуса, назовите все входящие в это уравнение параметры, укажите их размерности и физический смысл.
11. Как связаны энергии активации прямой и обратной реакции с величиной теплового эффекта этой реакции?
12. В чем заключается графический способ определения энергии активации химической реакции?
13. Как на практике аналитически определяют значение энергии активации химической реакции?
14. Какие порядки реакции определяют при помощи метода избытков (метода изолирования Оствальда), а какие – при помощи метода равных концентраций?
15. В чем заключаются достоинства и недостатки интегральных и дифференциальных методов определения порядка реакции?
16. Что лежит в основе определения порядка реакции методом подбора (подстановки)?
17. На чем основано определение порядка реакции графическим методом?

18. Каким образом определяют порядок реакции при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа?

19. Как определяют порядок реакции при помощи метода периода полупревращения (метода Оствальда – Нойеса): а) графически; б) аналитически?

20. Что такое «концентрационный (истинный)» и «временной» порядок реакции? О чем говорит различие в их величинах для одной и той же реакции?

21. В системе протекают гомогенные обратимые реакции 1-го порядка. Запишите уравнения, при помощи которых можно определить константы скорости прямой и обратной реакции, а также константу равновесия.

22. В ходе реакции исходное вещество превращается сразу в три продукта реакции. Записать уравнения, при помощи которых можно определить константы скорости каждой из параллельных реакций, если известно, что все они имеют 1-й порядок.

23. Превращение исходного реагента в продукт реакции протекает в две последовательные стадии. Получите уравнения, при помощи которых можно рассчитать концентрацию каждого из участников реакции (исходного реагента, промежуточного соединения и продукта реакции) в любой момент времени после начала реакции. Как рассчитать время, через которое концентрация промежуточного соединения достигнет максимального значения?

24. Что учитывает теория активных столкновений? Как в рамках этой теории рассчитывается константа скорости химической реакции?

25. В чем суть теории активированного комплекса (теории переходного состояния)? Запишите уравнение Эйринга и расскажите, какие параметры в него входят.

26. Какие характеристики химической реакции могут быть определены при помощи теории активированного комплекса?

27. Что такое «катализ», «катализатор»? Какие виды катализа вы знаете?

28. В чем сущность (причина) каталитического действия катализаторов?

29. Какие вещества называют «промоторами»?

30. Что такое «каталитические яды»? Чем эти вещества отличаются от ингибиторов (отрицательных катализаторов)?

31. Что такое «диффузия»? Что означают следующие выражения: «реакция протекает в кинетической области», «реакция протекает в диффузионной области»?

32. Запишите выражения, описывающие стационарную и нестационарную диффузию (случай одномерной диффузии), поясните физический смысл входящих в них величин, укажите размерности этих величин.

33. Что такое «коэффициент диффузии»? В чем он измеряется, от чего и как зависит его величина?

34. Запишите уравнения Эйнштейна, Стокса, Стокса – Эйнштейна, назовите входящие в эти уравнения величины, укажите их размерности.

35. Как величина коэффициента диффузии зависит от температуры? Запишите уравнение, выражающее эту зависимость.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И УРАВНЕНИЯ

1-й закон термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A' \qquad Q = \Delta U + A$$

Тепловой эффект химической реакции

$$Q_V = \Delta U \qquad Q_p = \Delta H \qquad Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$$

Истинная изохорная теплоемкость

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

Истинная изобарная теплоемкость

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

Уравнение Кирхгоффа

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p \qquad \frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ \qquad \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT$$

2-й закон термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Уравнение Больцмана

$$S = k \ln W$$

Постулат Планка

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_T^\circ = 0$$

Объединенная запись 1-го и 2-го законов термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A'$$

Энтальпия

$$H = U + pV$$

Уравнение Майера

$$c_p = c_V + R$$

Энергия Гиббса

$$G = H - TS$$

Энергия Гельмгольца

$$F = U - TS$$

Дифференциалы термодинамических функций

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

**Расчет изменения термодинамических функций
для химических реакций***

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

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

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

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

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

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

Уравнения Гиббса – Гельмгольца

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

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

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

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

Химический потенциал

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

Фундаментальное уравнение Гиббса

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

* Индекс «j» отвечает продуктам реакции (ПР), «i» – исходным реагентам (ИР).

Уравнение Гиббса – Дюгема

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad \sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0$$

Химический потенциал компонента в газовой смеси

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Константа равновесия*

$$K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_C = \prod_{i=1}^n (C_i^*)^{\nu_i}$$

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

$$K_a = \prod_{i=1}^n (a_i^*)^{\nu_i}$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta \nu}$$

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

Уравнение изотермы химической реакции*

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{\nu_i}$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

Уравнение изобары Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

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

Правило фаз Гиббса

$$f = k - \Phi + 2$$

$$f = s - r - \Phi + n$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{RT^2}$$

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

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

Закон Рауля

$$p_i = p_{0,i} x_i$$

Закон Генри

$$p_i = K_i x_i$$

Закон Дальтона

$$p_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n p_i, \quad p_i = p_{\text{общ}} x_i$$

2-й закон Коновалова

$$x_i = y_i$$

* Для продуктов реакции (ПР) $\nu_i > 0$, для исходных реагентов (ИР) $\nu_i < 0$.

Закон распределения Нернста – Шилова

$$K'_i = \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}}$$

$$K_i = \frac{C_i^{\text{II}}}{C_i^{\text{I}}}$$

Закон разведения Оствальда

$$K_d = C_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{V} \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_d \approx C_0 \alpha^2 \approx \frac{\alpha^2}{V}$$

**Средняя ионная
активность**

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m$$

**Предельный закон
Дебая – Гюккеля
(первое приближение теории
Дебая – Гюккеля)**

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

**Второе приближение теории
Дебая – Гюккеля**

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

**Третье приближение теории
Дебая – Гюккеля**

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C'$$

Ионная сила

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2$$

Закон Кольрауша

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha C_0)$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m)$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(\alpha C_0)$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m)$$

Уравнение Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - B \sqrt{C}$$

ЭДС ГЭ

$$E_{\text{ГЭ}} = E_+ - E_- + E_{\text{д}}$$

Уравнение Нернста

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} (\text{окисл. формы})}{\prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j} (\text{восст. формы})}$$

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

Термодинамика гальванического элемента

$$\begin{aligned} A' &= -\Delta G = zFE_{\text{ГЭ}} & \Delta G^{\circ} &= -zFE_{\text{ГЭ}}^{\circ} \\ \Delta S &= zF \left(\frac{\partial E_{\text{ГЭ}}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\text{ГЭ}}}{dT} & \Delta S^{\circ} &= zF \left(\frac{\partial E_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = zF \frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT} \\ \Delta H_{\text{T}}^{\circ} &= zF (T \frac{dE_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{dT} - E_{\text{ГЭ}}^{\circ}) & K_a &= \exp \left(\frac{zF}{RT} E_{\text{ГЭ}}^{\circ} \right) \end{aligned}$$

Диффузионный потенциал

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}} \quad E_{\text{д}} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\lambda^- - \lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \right) \ln \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{лев}}}$$

Скорость химической реакции

$$\begin{aligned} w_i &= \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt} & w_i &= \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \\ w_i &= \pm \frac{dp_i}{dt} & w &= \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} & \bar{w}_i &= \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \end{aligned}$$

Закон действующих масс

$$w = k C_{\text{A}_1}^{n_1} C_{\text{A}_2}^{n_2} \dots C_{\text{A}_i}^{n_i}$$

Правило Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4 = \gamma$$

Необратимая реакция 0-го порядка

$$\begin{aligned} -\frac{dC_{\text{A}}}{dt} &= k_0 & C_{\text{A}} &= C_{0,\text{A}} - k_0 t \\ k_0 &= \frac{1}{t} (C_{0,\text{A}} - C_{\text{A}}) & \tau_{1/2} &= \frac{C_{0,\text{A}}}{2k_0} \end{aligned}$$

Необратимая реакция 1-го порядка

$$-\frac{dC_{\text{A}}}{dt} = k_1 C_{\text{A}} \quad \ln C_{\text{A}} = \ln C_{0,\text{A}} - k_1 t$$

$$C_A = C_{0,A} e^{-k_1 t}$$

$$-\ln(1 - \alpha_A) = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha_A}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

Необратимая реакция 2-го порядка*

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + k_2 t$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2}$$

Необратимая реакция 3-го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$$

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2k_3 t$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{C_{0,A}^2 k_3}$$

Необратимая реакция n-го порядка

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} + (n-1)k_n t$$

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{0,A}^{n-1}} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) C_{0,A}^{n-1}}$$

Необратимая реакция 2-го порядка ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$)

$$k_2 t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B}$$

Обратимые реакции

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{B,\infty}}{C_{B,\infty} - C_B}$$

* Уравнения для необратимых реакций 2, 3 и n-го порядка приведены для случая $C_{0,t} = C_{0,j}$.

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{k_+}{k_-} \qquad -\frac{dC_A}{dt} = k_+ C_A - k_- C_B$$

Параллельные реакции

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} \qquad \frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Последовательные реакции

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 t) \qquad t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]$$

Уравнение Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \qquad k = A e^{\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \qquad \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1-й закон Фика

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

2-й закон Фика

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

Уравнение Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N_A B}$$

Закон Стокса

$$B = 6 \pi \eta r$$

Уравнение Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N_A} \qquad D = \frac{RT}{6 \pi \eta_0 r N_A} e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ, ВЫРАЖЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

	x_2	g_2	φ_2	m_2	C_2
x_2	–	$\frac{g_2 M_1}{M_2 + g_2(M_1 - M_2)}$	$\frac{\varphi_2 M_1}{M_2 + g_2(M_1 - M_2)}$	$\frac{m_2}{m_2 + \frac{1000}{M_1}}$	$\frac{C_2 M_1}{1000\rho + C_2(M_1 - M_2)}$
g_2	$\frac{x_2 M_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)}$	–	$\frac{\varphi_2 \rho_2}{\rho_1 + \varphi_2(\rho_2 - \rho_1)}$	$\frac{m_2 M_2}{1000 + m_2 M_2}$	$\frac{C_2 M_2}{1000\rho}$
φ_2	$\frac{x_2 V_{M,2}}{V_{M,1} + x_2(V_{M,2} - V_{M,1})}$	$\frac{g_2 \rho_1}{g_2 + g_2(\rho_1 - \rho_2)}$	–	$\frac{m_2 \rho_1}{1000\rho_2 + m_2 \rho_1}$	$\frac{C_2 \rho_1 M_2}{1000\rho_2 - C_2 M_2(\rho_2 - \rho_1)}$
m_2	$\frac{1000x_2}{M_1(1 - x_2)}$	$\frac{1000g_2}{M_2(1 - g_2)}$	$\frac{1000\varphi_2 \rho_2}{\rho_1(1 - \varphi_2)}$	–	$\frac{1000C_2}{1000\rho - C_2 M_2}$
C_2	$\frac{1000\rho x_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)}$	$\frac{1000\rho g_2}{M_2}$	$\frac{1000\varphi_2 \rho \rho_2}{M_2(\rho_1 + \varphi_2(\rho_2 - \rho_1))}$	$\frac{1000\rho m_2}{1000 + m_2 M_2}$	–

Примечание. Индекс «1» относится к растворителю, индекс «2» – к растворенному веществу; M – молярная масса, г · моль⁻¹; V_M – молярный объем, м³ · моль⁻¹; ρ – плотность раствора (ρ_1 и ρ_2 – плотности жидких компонентов раствора), г · см⁻³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.

2. Зимон, А. Д. Физическая химия: учеб. для технологических специальностей вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000. – 320 с.

3. Дудчик, Г. П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы: учеб. пособие для студентов специальностей «Технология электрохимических производств» вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000. – 147 с.

4. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004. – 199 с.

5. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов: в 2 т. / под ред. А.Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т. 1. Теоретические основы химии. – 373 с.

6. Курс физической химии: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 624 с.

7. Физическая химия / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

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

9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

10. Практикум по физической химии: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Г. С. Каретников [и др.]; под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

11. Практикум по физической химии / М. И. Гельфман [и др.]; под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.

12. Дудчик, Г. П. Физическая химия: пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганиче-

ских веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чинова. – Минск: БГТУ, 2008. – 146 с.

13. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова. – Минск: БГТУ, 2012. – 125 с.

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

15. Задачи по физической химии: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2003. – 320 с.

16. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Азеотроп *111, 122*
Аккумулятор *211, 212*
Активированный комплекс *258, 262*
Активность *44, 135, 174*
 средняя ионная *174*
 коэффициент *174*
 средний ионный *174, 176*

В

Вариантность *6, 90*
Вероятность
 математическая *26*
 термодинамическая *8, 26*
Внутренняя энергия *8, 14*
Водородный показатель *7, 177–178, 284*
Время (период) полупревращения *9, 240–242, 245*
Выход продукта *69, 70*

Г

Гальванический элемент *200*
 классификация *201*
 концентрационный *202, 206–210*
 химический *202–206*
 электродвижущая сила *201*

Д

Диаграмма состояния *88, 89*
 однокомпонентной системы *96–100*
 двухкомпонентной системы
 кипения *109, 112, 121*
 плавкости *141, 142, 144, 145, 147–149, 151–153*
 растворимости *132, 154, 157, 158, 160*
 трехкомпонентной системы
 прямоугольная *154*
 треугольная *155, 157, 158, 160*

Диффузия *267, 268*
 коэффициент *269*
 скорость *268*

З

Закон
 Бойля – Мариотта *32*
 Генри *104, 106–108, 283*
 Гесса *17*
 Дальтона *58, 104, 105, 283*
 действия масс *54, 55, 235, 285*
 Кольрауша *178, 180, 284*
 Коновалова *121, 122, 283*
 Менделеева – Клапейрона *12, 16, 32, 58, 88*
 Нернста – Шилова *134–136, 284*
 Ома *179*
 предельный Дебая – Гюккеля *176, 284*
 разведения Оствальда *172, 188, 284*
 Рауля *104, 105, 283*
 Стокса *269, 287*
 Фарадея *215*
 Фика *268, 287*

И

Ингибитор *237, 264*
Ионная
 атмосфера *173*
 сила *7, 175*

К

Катализ *264*
 автокатализ *265*
 гетерогенный *265, 267*
 гомогенный *265*
 избирательность *266*
 селективность *266*
 ферментативный *265*
Катализатор *287*
Колонна ректификационная *129, 130*
Компонент *86*

Конденсат *123*

Конода *115, 141*

Константа

диссоциации *171*

равновесия *7, 55–57, 177*

скорости *7, 55, 235*

Коэффициент

активности *8, 9, 135, 174, 221, 223*

Вант-Гоффа температурный *8, 257*

диффузии *6, 269*

распределения *7, 135, 137*

электропроводности *6, 181*

электропроводности температур-
ный *8, 187*

Критерий

возможности протекания процесса
27, 28, 37, 60–64

равновесия *27, 28, 37, 60–64*

Кубовый остаток *123*

Л

Летучесть *6, 44*

Линия (кривая)

жидкости *110, 111*

испарения *98*

ликвидуса *141*

пара *110, 111*

плавления *98*

расслоения *132*

солидуса *141*

сублимации (возгонки) *98*

М

Макросостояние *26*

Метод

Вант-Гоффа *245, 246*

Гиббса *155*

графический *249*

избытков (изолирования) *245, 246*

периода полупревращения *250, 251*

подбора *248*

равных концентраций *245*

Розебома *156*

Микросостояние *26*

Н

Нода *115*

О

Область гомогенности *150*

П

Параметр состояния

интенсивный *5, 12*

экстенсивный *5, 11*

Перегонка

простая *122, 123,*

условие *122*

фракционная *122, 123*

Перитектика *145, 150*

Постоянная Больцмана *7, 26*

Постулат Планка *28, 281*

Потенциал

диффузионный *201, 202, 208, 209*

термодинамический *5, 35, 36*

химический *42*

электродный *191–193*

Правило

Алексеева *133*

Вальдена – Писаржевского *186*

Вант-Гоффа *257, 285*

записи ГЭ *200*

записи электрода *189*

записи электродного потенциала *191*

Коппа – Неймана *23*

рычага *114*

Тарасенкова *160*

фаз Гиббса *89–90, 283*

Принцип

Бертло *25*

Ле Шателье – Брауна *71*

независимости *254*

непрерывности *97*

соответствия *97*

Проводник

ионный *170, 200, 213*

смешанный *213*

электронный *200, 213*

Промотор *267*

Процесс 12

условия протекания 28, 37, 60, 61,
63, 64

Р

Работа 14

Равновесие 12, 37

признаки 12, 54

условия 12, 27, 28, 36, 37, 60, 61, 63

Растворитель 100

Растворы 100

виды 100, 102–104

выражение состава 101

Рафинат 137

Реакция химическая

виды 230

механизм 230

молекулярность 230, 231

порядок 235

пробег 16

скорость 231–234

условия протекания 37, 38, 61, 63, 64

Реакции 238–245

необратимые 238–245

обратимые 254

параллельные 255

последовательные 255–256

Ректификация 128

С

Система 11

гетерогенная 11, 86

гомогенная 11, 86

закрытая 11

изолированная 11

открытая 11

состояние 12

Скорость реакции 231–234

Состояние

критическое 99

стандартное 18

Степень

диссоциации 171

превращения 68, 69

Стерический фактор 7, 261

Т

Теория

активированного комплекса 262

активных столкновений 261

электролитической диссоциации 170

Теплоемкость 20

истинная 20

молярная 20

средняя 20

удельная 20

Теплота 14

сгорания 19

образования 19

Термодинамика 10

0-й закон 14

1-й закон 14, 15, 281

2-й закон 25, 27, 281

3-й закон 28

общая 10

техническая 10

химическая 10

Термоэлектрогенератор 214

Точка

азеотропа 111

жидкости 114

критическая 99

пара 114

тройная 96, 97

фазовая 89

фигуративная 89

Треугольник Гиббса – Розебома 154

У

Условия

протекания процесса 27, 28, 37, 61,
63, 64

равновесия 27, 28, 37, 61, 63, 64

стандартные 18

Уравнение

Аррениуса 257, 258, 287

Больцмана 26, 281

вириальное 88

Гиббса – Гельмгольца 41, 282

Гиббса – Дюгема 43, 283

Дебая – Гюккеля 176, 284

изобары 64–66, 283

изотермы 59, 60–62, 283
Кирхгоффа 22, 23, 281
Клаузиуса 25
Клапейрона – Клаузиуса 92–95, 283
Кольрауша эмпирическое 188, 284
Майера 21, 281
Менделеева – Клапейрона 12, 16, 32, 58, 88
Нернста 192, 193, 284
состояния 88
Стокса – Эйнштейна 269, 287
Траутца – Льюиса 262, 263
фундаментальное Гиббса 43, 282
Эйнштейна 269, 287
Эйринга 263

Ф

Фаза 88
Фазовые превращения
десублимация 91
испарение 91
конденсация 91
кристаллизация 91
плавление 91
сублимация 91
Формула Больцмана 26
Функция
процесса 5, 13
состояния 5, 13
характеристическая 39

Х

Химическая кинетика 229
макрокинетика 229
микрокинетика 229
обратная задача 229
прямая задача 229
формальная 229
Химический источник тока 210, 211

Ч

Число
независимых компонентов 86

переноса 209
степеней свободы 90

Э

Эвтектика 133
Экстрагент 137
Экстракт 137
Экстракция 137
Электрод 189
амальгамные 195
водородный стандартный 191
газовые 195, 196
I рода 194, 195
II рода 196, 198
каломельный 198
классификация 194
окислительно-восстановительные 199–201
потенциал 192, 193
хингидронный 200, 201
Электролит 170
Электропроводность 178
молярная 180
предельная 180
удельная 178
эквивалентная 179
Электрохимия 170
Элемент
гальванический 200
топливный 212, 213
Энергия
активации 258
внутренняя 14
Гельмгольца 35
Гиббса 35
Энтальпия 16
Энтропия 26
Эстафетный механизм 185
Эффект
релаксационный 182
электрофоретический 182

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Авогадро 7, 26, 261
Алексеев 133, 169, 173
Аррениус 5, 170, 173, 257–260, 272, 278, 287

Б

Бертло 25, 88
Бойль 32
Больцман 7, 25–28, 261, 263, 281
Браун 71, 72, 74–76, 85
Бренстед 173
Бьеррум 173

В

Ваге 235, 278
Вальден 186
Ван-дер-Ваальс 88
Вант-Гофф 8, 64–67, 84, 85, 94, 245, 248, 251, 252, 256, 257, 278, 279, 283, 285

Г

Гельмгольц 6, 35–37, 39–42, 53, 54, 281, 282
Генри 7, 104, 106–108, 168, 283
Гесс 17–19, 34, 45, 46, 51, 96
Гиббс 6, 35–43, 53, 54, 59–62, 77, 89–92, 96, 98, 118, 119, 122, 140, 154–157, 159–161, 166, 167, 169, 215, 226, 263, 281–283
Гульдберг 278, 235
Гюккель 173, 175, 176, 227, 284

Д

Дальтон 58, 104, 105, 168, 283
Даниэль 203
Дебай 173, 175, 176, 227, 284
Дюгем 42, 43, 53, 283

К

Кирхгофф 22, 23, 52, 281
Клапейрон 12, 16, 32, 33, 39, 88, 91–95, 98, 162, 167, 168, 283
Клаузиус 25, 26, 91–95, 97, 162–164, 167, 168, 283
Кольрауш 178, 180, 188, 218, 219, 228, 284
Коновалов 108, 121, 122, 128, 129, 168, 283
Копп 23
Курнаков 97

Л

Ле Шателье 71, 72, 74, 75, 85
Льюис 262

М

Майер 21, 281
Мариотт 32
Менделеев 12, 16, 32, 33, 39, 58, 88, 93

Н

Нейман 23
Нернст 134–137, 169, 189, 192–194, 196–199, 203–205, 207, 208, 222, 224, 228, 284
Нойес 250, 251, 279

О

Ом 179
Онзагер 173
Оствальд 170, 172, 188, 218, 227, 245, 250, 278, 279, 284

П

Писаржевский 186
Планк 25, 28, 29, 34, 52, 263, 281

Р

Рауль *103–108, 110–112, 120, 121, 128, 168, 283*

Розебом *154–157, 159, 169*

С

Семенченко *173*

Стокс *269, 280, 287*

Т

Тарасенков *160, 169*

Томсон (Кельвин) *25*

Траутц *262*

Ф

Фарадей *193, 215*

Фаулер *14*

Ферми *25, 27*

Фик *267, 268, 287*

Ш

Шилов *134–137, 169, 284*

Э

Эйнштейн *269, 280, 287*

Эйринг *263, 279*

Я

Якоби *203*

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН	5
1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	10
1.1. Основные понятия химической термодинамики	11
1.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, те- плота, работа	14
1.3. Тепловые эффекты процессов, протекающих при по- стоянном объеме или постоянном давлении, связь между ними. Энтальпия	15
1.4. Закон Гесса, следствия из него	17
1.5. Теплоемкость веществ при постоянном объеме или дав- лении	20
1.6. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	22
1.7. Второй закон термодинамики. Энтропия	24
1.8. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолют- ная энтропия вещества, ее экспериментальное определение	28
1.9. Расчет изменения энтропии при различных процессах и в ходе химической реакции	30
1.10. Термодинамические потенциалы как критерии равно- весия и возможности протекания процессов. Энергия Гиб- бса, энергия Гельмгольца	35
1.11. Характеристические функции. Уравнения Гиббса – Гельмгольца	39
1.12. Понятие о химическом потенциале. Уравнение Гиббса – Дюгема. Химический потенциал идеального и реального газа Задачи	42 45
Вопросы для контроля и самоконтроля	51
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	54
2.1. Понятие о химическом равновесии. Константа равнове- сия химической реакции, способы ее выражения	54
2.2. Уравнение изотермы химической реакции. Критерии равновесия и возможности протекания химической реакции	59

2.3. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа	64
2.4. Вычисление состава равновесной смеси, равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции.....	68
2.5. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции. Принцип Ле Шателье – Брауна.....	71
Задачи.....	77
Вопросы для контроля и самоконтроля.....	84
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	86
3.1. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения	86
3.2. Условия равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса.....	89
3.3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	91
3.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.....	96
3.5. Растворы, их виды. Способы выражения состава растворов	100
3.6. Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля, Дальтона и Генри	104
3.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар». Правило рычага. Законы Коновалова.....	108
3.8. Физико-химические основы перегонки растворов. Простая перегонка. Фракционная перегонка	122
3.9. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – жидкость»	131
3.10. Экстракция. Закон распределения Нернста – Шилова ...	134
3.11. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость» (диаграммы плавкости).....	139
3.12. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	153
Задачи.....	160
Вопросы для контроля и самоконтроля	167
4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	170
4.1. Предмет электрохимии. Сильные и слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда	170
4.2. Активность, средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора	173

4.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости. Закон Кольрауша. Эмпирическое уравнение Кольрауша	178
4.4. Электроды. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста	189
4.5. Классификация электродов	194
4.6. Гальванические элементы. Электродвижущая сила гальванического элемента	200
4.7. Классификация гальванических элементов	201
4.8. Химические источники тока. Топливные элементы	210
4.9. Термодинамика гальванического элемента	215
Задачи	217
Вопросы для контроля и самоконтроля	227
5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА	229
5.1. Предмет химической кинетики, ее основной постулат. Простые и сложные химические реакции	229
5.2. Применение основного постулата химической кинетики к необратимым реакциям	238
5.3. Методы определения порядка реакции	245
5.4. Сложные реакции	254
5.5. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа	256
5.6. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции, ее экспериментальное определение	257
5.7. Теория активных столкновений и теория активированного комплекса	261
5.8. Катализ, его виды. Причины каталитического действия	264
5.9. Диффузия. Законы Фика	267
Задачи	270
Вопросы для контроля и самоконтроля	277
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	281
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	288
ЛИТЕРАТУРА	289
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	291
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ	296

Учебное издание

Клындюк Андрей Иванович
Петров Геннадий Стефанович
Чицова Екатерина Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 31.12.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,0.
Тираж 350 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Переплетно-брошюровочные процессы
произведены в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
Ул. Корженевского, 20, 220024, г. Минск. Заказ .