

Г. Д. Бахтина, Ж. Н. Малышева, Г. П. Духанин

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г. Д. Бахтина, Ж. Н. Малышева, Г. П. Духанин

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие



Волгоград
2016

УДК 541.1(075)

Рецензенты:

кафедра общей химии ВГМУ,
зав. кафедрой, д-р хим. наук профессор *А. К. Брель*;
зав. кафедрой общей химии ВГАСУ, д-р хим. наук
профессор *В. Т. Фомичев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Бахтина, Г. Д.

Краткий курс физической химии: учебно-методическое пособие / Г. Д. Бахтина, Ж. Н. Малышева, Г. П. Духанин; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 252 с.
ISBN 978-5-9948-2343-9

Учебно-методическое пособие предназначено для самостоятельных занятий по дисциплине «Физическая химия». В пособии кратко изложен теоретический материал по разделам курса: химическая термодинамика, химическое равновесие, фазовое равновесие, теория растворов, электрохимия, химическая кинетика, поверхностные явления.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»; 22.03.02 «Металлургия»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Ил. 41. Табл. 6. Библиогр.: 8 назв.

ISBN 978-5-9948-2343-9

© Волгоградский государственный
технический университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ. | 6 |
| 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ. | 7 |
| 1.1. Основные понятия термодинамики. | 7 |
| 1.2. Первый закон термодинамики. | 9 |
| 1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры. Расчет количества теплоты, необходимой для нагревания веществ. | 10 |
| 1.4. Термохимия. | 13 |
| 1.4.1. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций при стандартных условиях. | 15 |
| 1.4.2. Расчет тепловых эффектов химических реакций при нестандартной температуре с применением уравнения Кирхгофа. | 18 |
| 1.5. Второй и третий законы термодинамики. | 21 |
| 1.5.1. Второй закон термодинамики. Энтропия. Свойства энтропии. | 21 |
| 1.5.2. Расчет изменений энтропии при физических процессах. | 24 |
| 1.5.3. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений энтропии.... | 26 |
| 1.5.4. Расчет изменений энтропии химических реакций. | 27 |
| 1.5.5. Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики. | 28 |
| 1.5.6. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца. Определение возможности самопроизвольного протекания и условий равновесия химических процессов. . | 28 |
| 1.5.7. Характеристические функции. Зависимость энергии Гиббса от параметров системы. | 32 |
| 1.5.8. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. | 34 |
| 1.5.9. Расчет изменений энергии Гиббса и изменений энергии Гельмгольца химических реакций. | 35 |
| 1.5.10. Понятие о химическом потенциале. | 38 |
| 1.6. Обратимые химические реакции. Химическое равновесие. | 40 |
| 1.6.1. Химическое равновесие гомогенных химических реакций. Закон действующих масс. Константа равновесия химических реакций. | 41 |
| 1.6.2. Химическое равновесие гетерогенных химических реакций | 45 |
| 1.6.3. Факторы, влияющие на положение равновесия химических реакций. Принцип Ле-Шателье. Уравнение изобары Вант-Гоффа. | 46 |
| 1.6.4. Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Расчет констант равновесия обратимых химических реакций..... | 49 |
| 1.7. Фазовые равновесия. Основные понятия. | 50 |
| 1.7.1. Правило фаз Гиббса. | 51 |
| 1.7.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и его применение для расчета теплоты испарения, давления насыщенного пара и температуры кипения. | 53 |
| 1.7.3. Диаграммы фазового состояния. | 61 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.7.3.1. Диаграммы фазового состояния однокомпонентных систем. . | 62 |
| 1.7.3.2. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. | 64 |
| 1.7.3.3. Построение диаграмм фазового состояния трехкомпонентных систем. | 76 |
| 2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. | 84 |
| 2.1. Основные понятия и определения. Классификация растворов. Способы задания концентрации растворов. | 84 |
| 2.2. Термодинамика и механизм образования растворов. | 88 |
| 2.3. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема. | 92 |
| 2.4. Свойства идеальных разбавленных жидких растворов. | 94 |
| 2.4.1. Закон Рауля. | 95 |
| 2.4.2. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри и Сивертса. | 96 |
| 2.4.3. Температура замерзания разбавленного раствора. | 101 |
| 2.4.4. Температура кипения разбавленного раствора. | 103 |
| 2.4.5. Осмотическое давление. | 106 |
| 2.4.6. Закон действующих масс для химических реакций, проходящих в разбавленных растворах. | 108 |
| 2.5. Свойства совершенных растворов. | 108 |
| 2.6. Реальные растворы. | 111 |
| 2.6.1. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. | 111 |
| 2.6.2. Термодинамическая активность. Коэффициент активности. | 114 |
| 2.6.3. Параметры взаимодействия и их применение для расчета равновесий в металлургических системах. | 117 |
| 2.6.4. Состав пара над растворами. Законы Коновалова. Диаграммы кипения двухкомпонентных растворов. | 119 |
| 2.6.5. Закон распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция. | 124 |
| 2.6.6. Растворение твердых веществ в жидкостях. | 131 |
| 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. | 134 |
| 3.1. Понятие об электролитах. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень диссоциации и константа диссоциации слабых электролитов. | 135 |
| 3.2. Диссоциация воды. Понятие о pH и pOH растворов. | 138 |
| 3.3. Особенности растворов сильных электролитов. | 139 |
| 3.4. Электрическая проводимость растворов электролитов. | 142 |
| 3.4.1. Удельная электрическая проводимость. Факторы, влияющие на удельную электрическую проводимость. | 143 |
| 3.4.2. Эквивалентная электрическая проводимость. | 146 |
| 3.4.3. Особенности электрической проводимости сильных электролитов. | 151 |
| 3.4.4. Числа переноса. | 155 |
| 3.5. Электрическая проводимость твердых и расплавленных электролитов. ... | 157 |
| 3.6. Гальванические элементы. | 159 |
| 3.6.1. Возникновение электрических потенциалов на границе раздела фаз. Принцип работы гальванического элемента. . | 159 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.6.2. Электродвижущая сила гальванических элементов. Уравнения Нернста для расчета потенциалов электродов и электродвижущей силы гальванических элементов. | 165 |
| 3.6.3. Термодинамические характеристики химической реакции, проходящей в гальваническом элементе. | 168 |
| 3.6.4. Типы электродов. | 170 |
| 3.7. Электролиз. Схема электролиза. | 175 |
| 3.7.1. Законы электролиза Фарадея. | 176 |
| 3.7.2. Последовательность выделения веществ на электродах. . . . | 178 |
| 3.7.3. Стадии процесса электролиза. Поляризация и перенапряжение при электролизе. | 180 |
| 3.7.4. Применение электролиза | 182 |
| 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. | 185 |
| 4.1. Формальная кинетика гомогенных химических реакций. Основные понятия... | 185 |
| 4.1.1. Зависимость скорости гомогенных химических реакций от концентрации реагирующих веществ. Кинетические уравнения. | 185 |
| 4.1.2. Методы определения порядков химических реакций. | 197 |
| 4.1.3. Влияние температуры на скорость химических реакций. Понятие об энергии активации. | 199 |
| 4.2. Кинетика гетерогенных процессов. | 201 |
| 4.2.1. Особенности кинетики гетерогенных процессов | 201 |
| 4.2.2. Топохимические процессы и их особенности. | 207 |
| 4.2.3. Особенности кинетики кристаллизации. | 213 |
| 4.2.4. Роль диффузии при прохождении химических реакций в гетерогенных условиях и ее закономерности. | 216 |
| 4.3. Катализ и его особенности. | 222 |
| 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. | 225 |
| 5.1. Дисперсные системы. | 225 |
| 5.2. Поверхностное натяжение. | 226 |
| 5.3. Когеция и адгезия. | 233 |
| 5.4. Смачивание. | 234 |
| 5.5. Капиллярные явления. | 237 |
| 5.6. Растекание. | 238 |
| 5.7. Адсорбция. | 239 |
| 5.8. Роль поверхностных явлений в различных процессах. | 245 |
| 5.8.1. Практическое значение поверхностно-активных веществ. . | 245 |
| 5.8.2. Роль и применение адсорбции в различных процессах. . . . | 247 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. | 251 |

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь физических и химических явлений. Она является пограничной между физикой и химией и рассматривает все вопросы теории химических превращений, влияние физических факторов на химические процессы, а также влияние химического состава объектов на их физические свойства. На тесную взаимосвязь физических и химических явлений обратил внимание великий русский ученый М. В. Ломоносов, который впервые обобщил имеющиеся знания в области этой науки, ввел преподавание физической химии для студентов и написал первый учебник по физической химии.

На базе законов физической химии обосновываются процессы, проходящие в природе, в химической, металлургической промышленности и в других областях. Это дает возможность установить факторы, влияющие на эти процессы и рассчитать их скорость. Физическая химия позволяет изучать структуру веществ и материалов, создавать материалы с заданными свойствами. Используя законы физической химии, можно получать высокочистые вещества, интенсифицировать и оптимизировать технологические процессы, решать экологические проблемы, разрабатывать новые источники электрической энергии, способствовать снижению коррозии металлов.

Целью изучения данной дисциплины является теоретическое и практическое освоение основных законов физической химии, знание которых необходимо для подготовки студентов к изучению специальных дисциплин и для самостоятельного решения научных и прикладных вопросов, возникающих в дальнейшей практической деятельности. В настоящем пособии кратко изложен теоретический материал по следующим разделам курса физической химии: химическая термодинамика, химическое равновесие, фазовое равновесие, теория растворов, электрохимия, химическая кинетика, поверхностные явления.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ

1.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика – это наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы, а в более широком смысле, превращение различных форм энергии в процессах и системах.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических, физико-химических и физических явлений: химических реакций, фазовых переходов, процессов в растворах и др. Химическая термодинамика позволяет решать научные и практические задачи, связанные с различными физико-химическими процессами.

Все процессы и явления в термодинамике рассматриваются применительно к термодинамическим системам. **Термодинамические системы** – это макроскопические объекты (тело или группа тел, находящихся во взаимодействии), отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью. Различают неизолированные (открытые и закрытые) и изолированные системы. В **открытых системах** существует обмен энергией и веществами с окружающей средой (другими системами). В **закрытых системах** возможен обмен с окружающей средой только энергией. У **изолированных систем** отсутствует обмен с окружающей средой веществами и энергией.

Состояние системы характеризуется свойствами, которые называются **параметрами системы**. Различают экстенсивные и интенсивные параметры. **Экстенсивные параметры** зависят от количества веществ в системе и пропорциональны массе, например, объем, внутренняя энергия, энтропия, теплоемкость. **Интенсивные параметры** не зависят от количества веществ в системе, например, температура, давление, мольная теплоемкость. Совокупность параметров характеризует **состояние системы**.

Параметры систем связаны между собой соотношением, которое называется уравнением состояния. Точное уравнение, описывающее состояние системы установлено только для идеальных газов (уравнение Клапейрона-Менделеева):

$$PV = \nu RT, \quad (1.1)$$

где P – давление газа; V – объем газа; ν – число молей газа; T – температура, $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Равновесным состоянием называется такое состояние системы, при котором параметры системы не изменяются при неизменных внешних условиях.

Всякое изменение параметров системы называется **термодинамическим процессом**.

Фазой называется совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам, отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Гомогенные системы – это однородные системы, состоящие из одной фазы (например, растворы, смеси газов). **Гетерогенные системы** – это системы, состоящие из двух и большего числа фаз (например, система вода – лед).

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется **гетерогенным** или **фазовым равновесием**. **Фазовый переход** – переход по крайней мере одного компонента из одной фазы в другую.

На основе законов химической термодинамики:

- рассчитываются термохимические эффекты процессов (количество теплоты и работы),
- определяются возможность, направление и полнота протекания самопроизвольных процессов,
- устанавливаются условия равновесия в системах.

Законы и положения химической термодинамики позволяют определять значения параметров, которые количественно характеризуют происходящие процессы. Поэтому химическая термодинамика дает возможность обосновывать, анализировать и оптимизировать технологические процессы.

1.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии, который в применении к процессам, сопровождающимся выделением или поглощением тепловой энергии, устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или отданной в процессе, изменением внутренней энергии системы и работой.

Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением:

$$Q = \Delta U + A \text{ (интегральная форма),} \quad (1.2)$$

где Q – количество теплоты; ΔU – изменение внутренней энергии; A – работа.

Теплота – это мера энергии, передаваемой путем хаотического движения частиц. **Работа** – это мера энергии, передаваемой путем направленного движения частиц. **Внутренняя энергия** – это сумма потенциальной и кинетической энергии всех частиц системы, в которую не входят энергия положения и движения всей системы в целом. Величина внутренней энергии зависит от природы веществ, фазового состояния системы, от параметров состояния. Внутренняя энергия – величина экстенсивная. Так как нельзя перевести систему в состояние, лишенное внутренней энергии, то абсолютное значение внутренней энергии неизвестно.

Теплота и работа не являются свойствами самой системы, их изменения зависят от пути процесса. Изменения внутренней энергии определяются только исходным и конечным состоянием системы и не зависят от пути процесса (U – функция состояния). Поэтому для бесконечно малых эле-

ментарных процессов первый закон термодинамики записывается следующим образом:

$$\delta Q = dU + \delta A \text{ (дифференциальная форма)}. \quad (1.3)$$

Если δA – работа при расширении, то

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.4)$$

Для изохорных процессов ($V = \text{const}$, $dV = 0$):

$$\delta Q_V = dU; \quad (1.5)$$

для изобарных процессов ($P = \text{const}$):

$$\delta Q_P = dH; \quad (1.6)$$

где H – энтальпия ($H = U + PV$).

Так как в величину энтальпии входит внутренняя энергия, то абсолютное значение энтальпии не подлежит расчету, можно находить только изменение этой величины в процессах.

На основе первого начала термодинамики возможно определение тепловых эффектов химических и физико-химических процессов в виде изменений внутренней энергии (при $V = \text{const}$) и энтальпии (при $P = \text{const}$).

1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры. Расчет количества теплоты, необходимой для нагревания веществ

Теплоемкость системы (C) определяется отношением количества сообщенной ей теплоты к произошедшему при этом изменению температуры. Различают истинную и среднюю теплоемкость. Истинная теплоемкость:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (1.7)$$

средняя теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое надо сообщить системе, чтобы нагреть ее на 1 К:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (1.8)$$

Если теплоемкость относится к единице массы вещества, то она называется *удельной* и измеряется в Дж/(кг·К) или в Дж/(г·К), а к 1 моль – *мольной* теплоемкостью с размерностью Дж/(моль·К). Таким образом, *удельная теплоемкость* – это количество теплоты, необходимой для нагревания 1 кг или 1 г вещества на 1 градус, а *мольная теплоемкость* – это количество теплоты, необходимой для нагревания 1 моля вещества на 1 градус ($1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$).

Для условий перехода теплоты при $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$ различают, соответственно, изохорную (C_V) и изобарную (C_P) теплоемкости, которые на основе первого закона термодинамики с учетом соотношений (1.5) и (1.6) могут быть выражены как частные производные от внутренней энергии и энтальпии по температуре при постоянстве соответствующих параметров:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P . \quad (1.9)$$

Для идеальных газов $C_P - C_V = R$ (уравнение Майера).

Теплоемкость является одной из важнейших термических характеристик веществ, так как эта величина используется при проведении многих термодинамических расчетов, при составлении тепловых балансов процессов.

На основании уравнений (1.9) можно рассчитать количество теплоты, необходимой для нагревания 1 моля вещества, например, в изобарных условиях (ΔH) от температуры T_1 до температуры T_2 после интегрирования:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT , \quad (1.10)$$

где C_P – изобарная мольная теплоемкость.

Для n молей нагреваемого вещества:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT . \quad (1.11)$$

Мольные и удельные теплоемкости веществ зависят от их природы, фазового состояния и от температуры. Их значения приводятся в справочной литературе. Для узкого интервала температур, близких к стандартной температуре $T = 298 \text{ K}$, в расчетах может быть использована стандартная мольная теплоемкость $C_{P,298}^0$. Учет зависимости теплоемкости от температуры может быть произведен в приближенных расчетах с применением средних значений теплоемкости в рассматриваемом интервале температур.

При подстановке в выражение (1.11) постоянных значений теплоемкости после интегрирования получим изменение энтальпии при нагревании n молей вещества от T_1 до T_2 :

$$\Delta H = n \cdot C_P \cdot (T_2 - T_1). \quad (1.12)$$

Более точные расчеты проводятся с учетом экспериментально установленных зависимостей теплоемкостей от температуры в виде степенных рядов. Для неорганических веществ зависимости $C_P = f(T)$ имеют вид:

$$C_P = a + bT + c'/T^2; \quad (1.13)$$

для органических веществ:

$$C_P = a + bT + cT^2, \quad (1.14)$$

где a, b, c, c' – эмпирически найденные коэффициенты, приводимые в справочной литературе.

Уравнения $C_P = f(T)$ далее подставляют в формулу (1.11), производят определенное интегрирование и рассчитывают изменение энтальпии.

Например, количество теплоты, необходимой для нагревания 1 моля неорганического вещества от температуры T_1 до температуры T_2 при $P = \text{const}$ может быть рассчитано следующим образом:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.15)$$

При расчетах необходимо учитывать количество нагреваемого вещества.

Пример 1.1. Рассчитать количество теплоты, которое необходимо для нагревания 50 кг газообразного монооксида углерода CO от температуры 298 К (T_1) до температуры 600 К (T_2) при $P = \text{const}$ (изменение энтальпии при нагревании) с учетом зависимости его теплоемкости от температуры. Необходимые справочные данные приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

| Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + c'/T^2$, Дж/(моль·К) | | |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|
| a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ |
| 28,41 | 4,10 | – 0,46 |

Находим количество молей нагреваемого монооксида углерода (CO):

$$n = g / M,$$

где g – масса монооксида углерода, в г; $M = 28$ г/моль – молярная масса CO ;

$$n = 50 \cdot 10^3 / 28 = 1785,71 \text{ моль.}$$

На основе справочных данных (табл. 1.1) устанавливаем вид уравнения $C_p = f(T)$:

$$C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 / T^2,$$

которое затем подставляем в уравнение (1.11):

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 1785,71 \int_{298}^{600} (28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 / T^2) dT = \\ &= 1785,71 \cdot [28,41 \cdot (600 - 298) + (4,1 \cdot 10^{-3} / 2) \cdot (600^2 - 298^2) + \\ &+ 0,46 \cdot 10^5 \cdot (1/600 - 1/298)] = 16175104 \text{ Дж} = 1,618 \cdot 10^4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

1.4. Термохимия

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Это связано с тем, что при химических взаимодействиях разрываются связи между атомами в молекулах исходных веществ и возникают новые химические связи. При этом изменяется состояние электронов в атомах и молекулах веществ, участвующих в реакции, и, следовательно, происходит изменение внутренней энергии. В соответствии с первым законом термодинамики (1.2) изменение внутренней энергии должно проявляться в виде теплоты и работы.

Раздел физической химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических и физико-химических процессов называется **термохимией**.

Существует строгое определение того, что понимается под тепловым эффектом химической реакции. *Тепловым эффектом химической реакции* называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, если осуществляется только работа расширения или сжатия, а исходные и конечные вещества имеют одинаковую температуру.

В соответствии с первым законом термодинамики тепловой эффект химической реакции, проходящей в изохорных условиях (Q_V), равен изменению внутренней энергии, а тепловой эффект химической реакции, проходящей в изобарных условиях (Q_P), равен изменению энтальпии:

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_P = \Delta H. \quad (1.16)$$

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема невелико, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \sim \Delta U. \quad (1.17)$$

Если в реакции участвуют идеальные газы, то при $T = \text{const}$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu \cdot RT, \quad (1.18)$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ за счет прохождения химической реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Химические реакции, проходящие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*. Для этих реакций $\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$. Если химическая реакция протекает с поглощением теплоты, то она называется *эндотермической* ($\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$).

Тепловые эффекты химических реакций зависят от природы веществ, участвующих в реакции, их фазового состояния, от внешних условий. Большинство химических процессов протекает при нормальном атмосферном давлении при условии $P = \text{const}$, поэтому в данном пособии более подробно рассмотрен расчет изменений энтальпии при прохождении химических реакций.

Для сопоставления тепловых эффектов различных реакций используется представление о **стандартном состоянии** – это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и температуре 25 °С (298,15 К). Символы термодинамических функций в стандартном состоянии обозначаются с верхним индексом «*o*» и указанием стандартной температуры. Например, стандартное изменение энтальпии (стандартный тепловой эффект при $P = \text{const}$) записывается следующим образом: ΔH_{298}^o .

Так как процессы растворения веществ сопровождаются взаимодействием с растворителем (сольватация, комплексообразование), то они происходят с выделением или поглощением теплоты. При этом величина теплового эффекта зависит не только от природы растворяемого вещества и растворителя, но и от их соотношения в растворе. **Интегральной теплотой растворения** называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моля вещества в определенном количестве растворителя. Эта величина измеряется в кДж/моль и приводится в справочных таблицах.

Необходимо отметить, что при переходах веществ из одной фазы в другую также наблюдаются тепловые эффекты, которые более подробно будут рассмотрены в главе 1.7.

Знание тепловых эффектов химических и физических процессов имеет важное теоретическое и практическое значение, так как на основе известных величин тепловых эффектов химических реакций определяются энергии связей атомов в молекулах реагентов, составляются тепловые балансы процессов, устанавливается режим их проведения, осуществляется подбор технологического оборудования.

1.4.1. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций при стандартных условиях

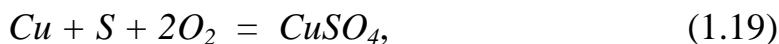
Тепловые эффекты химических реакций можно определять экспериментально в калориметрах или рассчитывать теоретически на основе **закона Гесса Г. И.** (1840 г), который формулируется следующим образом: *при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса.* Другой формулировкой **закона Гесса** является следующее утверждение: *тепловой эффект непосредственного превращения исходных реагентов в продукты реакции равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий.*

Данный закон был сформулирован на основе анализа большого числа накопленных экспериментальных данных о тепловых эффектах различных химических реакций и имеет большое значение, так как позволяет теоретически рассчитывать величины тепловых эффектов одних химических реакций по известным тепловым эффектам других реакций, в которых участвуют данные вещества. На основе закона Гесса сформулировано ряд следствий, которые позволяют осуществлять данные расчеты. Наибольшее применение для расчета стандартных тепловых эффектов химических реакций имеют следствия о расчете тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования и по теплотам сгорания веществ, которые определены экспериментально в калориметрах и представлены в справочной литературе.

Стандартной теплотой образования (энтальпией образования) вещества ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) называется энтальпия реакции образования 1 моля этого вещества из элементов (простых веществ, то есть состоящих из атомов одного вида), находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии.

Например, если осуществить химическую реакцию получения 1 моля сернистой меди из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии, при соответствующем мольном соотношении таким образом, чтобы ис-

ходные и конечное вещество находились при стандартной температуре (298 K):



то найденный экспериментально тепловой эффект этой реакции будет являться теплотой (энтальпией) образования сернокислой меди:

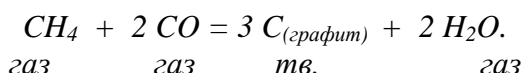
$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,298}^o = -771,1 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные энтальпии образования индивидуальных веществ $\Delta H_{f,298}^o$ (кДж/моль) приводятся в справочниках. При использовании справочных значений необходимо обращать внимание на фазовое состояние веществ, участвующих в реакции. Энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ равна 0.

Следствие из закона Гесса о расчете тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования: стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (количества молей) реагентов:

$$\Delta H_{298}^o = \sum_1^i (v_i \Delta H_{f,298,i}^o)_{\text{кон}} - \sum_1^i (v_i \Delta H_{f,298,i}^o)_{\text{исх}}. \quad (1.20)$$

Пример 1.2. Рассчитать стандартный тепловой эффект при прохождении следующей реакции при $P = \text{const}$:



Теплоты образования веществ в указанных фазовых состояниях приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

| Вещество | CH_4 (газ) (метан) | CO (газ) | C (графит) | H_2O (газ) |
|---------------------------------|-------------------------|------------|--------------|--------------|
| Количество молей, v_i | 1 | 2 | 3 | 2 |
| $\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль | -74,85 | -110,53 | 0 | -241,81 |

Так как реакция проходит при $P = \text{const}$, то стандартный тепловой эффект находим в виде изменения энтальпии по известным теплотам образования по следствию из закона Гесса (формула (1.20):

$$\Delta H_{298}^o = [2 \cdot (-241,81) + 3 \cdot 0] - [-74,85 + 2 \cdot (-110,53)] = -187,71 \text{ кДж}.$$

$\Delta H_{298}^o < 0$, реакция является экзотермической, протекает с выделением теплоты.

Стандартной теплотой сгорания (энтальпией сгорания) вещества называется тепловой эффект полного окисления 1 моля данного вещества (до высших оксидов или специально указываемых соединений) кислородом при условии, что исходные и конечные вещества имеют стандартную температуру. Стандартные энтальпии сгорания веществ $\Delta H_{сг,298}^o$ (кДж/моль) приводятся в справочниках. Энтальпии сгорания высших оксидов (например, воды и диоксида углерода) равны 0.

Следствие из закона Гесса о расчете тепловых эффектов химических реакций по теплотам сгорания: стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов (количества молей) реагентов:

$$\Delta H_{298}^o = \sum_1^i (v_i \Delta H_{сг,298,i}^o)_{исх} - \sum_1^i (v_i \Delta H_{сг,298,i}^o)_{кон}. \quad (1.21)$$

1.4.2. Расчет тепловых эффектов химических реакций при нестандартной температуре с применением уравнения Кирхгофа

Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры. Для описания зависимости тепловых эффектов от температуры введено понятие о **температурном коэффициенте теплового эффекта**, который характеризует изменение величины теплового эффекта при изменении температуры на 1 градус и описывается производными от изменения энтальпии по температуре при $P = \text{const}$ и от изменения внутренней энергии при $V = \text{const}$ по температуре.

Кирхгофом (1858 г.) установлено, что температурные коэффициенты тепловых эффектов равны изменению теплоемкостей за счет прохождения химических реакций, что может быть представлено следующими дифференциальными уравнениям, которые носят его имя:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H^o)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P^o; \quad \left(\frac{\partial(\Delta U^o)}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V^o. \quad (1.22)$$

где ΔC_P и ΔC_V – разности, соответственно, изобарных и изохорных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом количества молей реагентов (стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta C_P^o = \sum_1^i (v_i C_{P,i}^o)_{\text{кон}} - \sum_1^i (v_i C_{P,i}^o)_{\text{исх}}. \quad (1.23)$$

$$\Delta C_V^o = \sum_1^i (v_i C_{V,i}^o)_{\text{кон}} - \sum_1^i (v_i C_{V,i}^o)_{\text{исх}}. \quad (1.24)$$

Рассмотрим более подробно влияние температуры на величину теплового эффекта химической реакции, проходящей при постоянном давлении, – на изменение энтальпии.

Из уравнения (1.22) следует, что характер зависимости $\Delta H_T^o = f(T)$ определяется знаком ΔC_P^o . Если $\Delta C_P^o > 0$, то с увеличением температуры изменение энтальпии возрастает. При уменьшении теплоемкости за счет прохождения химической реакции ($\Delta C_P^o < 0$) ΔH_T^o убывает с ростом температуры. Для экзотермических реакций в этом случае величина ΔH_T^o становится все более отрицательной, то есть с возрастанием температуры наблюдается увеличение количества выделившейся теплоты при прохождении химической реакции. При изменении знака ΔC_P^o с увеличением температуры на зависимости $\Delta H_T^o = f(T)$ появляется экстремум.

Для расчета тепловых эффектов химических реакций при нестандартной температуре применяется уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{T_1}^o + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^o dT. \quad (1.25)$$

Если $T_1 = 298 \text{ K}$, то уравнение Кирхгофа в интегральной форме (1.25) может быть применено для расчетов в следующей форме:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o dT, \quad (1.26)$$

где ΔH_{298}^o – стандартный тепловой эффект химической реакции.

Таким образом, чтобы рассчитать тепловой эффект при нестандартной температуре, необходимо знать величину стандартного теплового эффекта и зависимость изменения теплоемкости за счет прохождения химической реакции от температуры.

Если разность $(T - 298)$ невелика, то для расчета изменения теплоемкости можно принять постоянные значения теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. В этом случае $\Delta C_p^o = \text{const}$. Тогда

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta C_p^o \cdot (T - 298). \quad (1.27)$$

При точных расчетах необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta C_p^o = f(T)$. Так как для каждого вещества, участвующего в химической реакции, установлены уравнения в степенной форме вида (1.13) или (1.14), описывающие зависимость теплоемкостей от температуры, то разность теплоемкостей ΔC_p^o после приведения подобных в этом случае будет представлять собой уравнение, которое в общем виде записывается следующим образом:

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' / T^2, \quad (1.28)$$

где Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – изменения коэффициентов при T в соответствующих степенях, полученные при расчете ΔC_p^o после приведения подобных.

После подстановки в выражение (1.26) уравнения $\Delta C_p^o = f(T)$ (1.28) и определенного интегрирования получим:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (1.29)$$

Аналитическая зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в окончательной форме может быть получена после подстановки в уравнение (1.29) найденных величин ΔH_{298}° , Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$, выполнения действий и приведения подобных. Подставляя в полученное степенное уравнение заданную нестандартную температуру, можно рассчитывать тепловой эффект химической реакции при данной температуре.

1.5. Второй и третий законы термодинамики

1.5.1. Второй закон термодинамики. Энтропия. Свойства энтропии

Все процессы, происходящие в природе и технике, имеют определенную направленность. Процессы, протекающие в данных условиях без дополнительного подвода энергии извне, называются **самопроизвольными** (например, переход газов из сосуда с высоким давлением в сосуд с низким давлением, переход теплоты от горячего тела к холодному, образование растворов). Процессы, которые требуют для своего протекания дополнительной энергии, называются **несамопроизвольными** (например, разделение смеси газов или жидких растворов на индивидуальные вещества, сжатие газов, передача теплоты от холодного тела к горячему). Химические реакции также могут быть самопроизвольными или требовать определенных условий их осуществления. Например, окисление железа на воздухе происходит самопроизвольно, а восстановление железа из оксидов требует специальных условий и применения определенной энергии. Изменяя условия процессов, можно изменять их направление.

Второй закон термодинамики является фундаментальным законом природы, установленным на основе обобщения опытных данных, в частности, при изучении работы тепловых машин. Он позволяет установить критерии направленности термодинамических процессов и на основе знаний

внешних условий определить, в каком направлении и до какой степени будет протекать тот или иной физический или химический процесс.

Существует ряд формулировок второго закона термодинамики. Одна из них гласит, что *теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому*. Важной формулировкой второго закона является следующая: *невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение всей теплоты в работу*. Это связано с тем, что вследствие разности температур часть теплоты неизбежно расходуется на потери.

В соответствии с *методом факторов интенсивности* самопроизвольно процессы могут протекать в направлении выравнивания определенного фактора интенсивности, например, переход теплоты от горячего тела к холодному будет происходить до выравнивания температур. При равновесии значение фактора интенсивности во всех частях системы становится одинаковым.

Основная формулировка второго закона термодинамики связана с введенным Р. Клаузиусом (1865 г.) понятием – *энтропией*: *существует функция состояния – энтропия S , которая обладает следующим свойством:*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.30)$$

где знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «больше» – к необратимым; $\frac{\delta Q}{T}$ – элементарная приведенная теплота. T – температура, при которой передается теплота δQ .

Второй закон термодинамики может быть в соответствии с выражением (1.30) сформулирован следующим образом: *изменение энтропии равно элементарной приведенной теплоте, сообщенной системе в обратимом процессе, но больше элементарной приведенной теплоты,*

сообщенной в необратимом процессе. Энтропия количественно характеризует процесс рассеивания энергии, степень его необратимости.

Для изолированных систем ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) $\delta Q = 0$, и, следовательно, второй закон термодинамики может быть записан следующим образом:

$$dS_{U,V} \geq 0. \quad (1.31)$$

В изолированной системе возможны только самопроизвольные процессы, поэтому второй закон термодинамики дает возможность выбрать энтропию в качестве критерия направленности самопроизвольных процессов в изолированных системах и позволяет утверждать следующее: *в изолированных системах самопроизвольно идут процессы только с возрастанием энтропии до наступления состояния термодинамического равновесия, при котором энтропия максимальна для данных условий* ($dS_{U,V} = 0$). Таким образом, если для изолированной системы $\Delta S > 0$, то такой процесс может протекать самопроизвольно; при полученном расчетном значении $\Delta S < 0$ данный процесс самопроизвольно не идет; в состоянии равновесия энтропия достигает максимального значения и не изменяется ($\Delta S = 0$ – условие равновесия).

Энтропия – величина экстенсивная. Она зависит от количества веществ в системе и подчиняется закону аддитивности:

- энтропия системы равна сумме энтропий отдельных ее частей;
- изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий на отдельных стадиях.

Энтропия является функцией состояния, так как ее изменение зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Второй закон термодинамики носит статистический характер, то есть он применим для описания систем с большим количеством частиц. Энтропия связана с термодинамической вероятностью (W) соотношением:

$$S = k \ln W. \quad (1.32)$$

Под термодинамической вероятностью понимается общее число микросостояний (состояний молекул или частиц систем), соответствующее данному макросостоянию (состоянию системы в целом). И энтропия, и термодинамическая вероятность возрастают при протекании самопроизвольного процесса, достигая максимума в состоянии равновесия. Так как хаотическое состояние более вероятно по сравнению с упорядоченным состоянием, и самопроизвольно системы стремятся от порядка к хаосу, то энтропию можно представить как меру вероятности и хаотичности системы.

1.5.2. Расчет изменений энтропии при физических процессах

Термодинамические расчеты изменения энтропии для различных процессов основаны на определении энтропии как величины, изменение которой равно элементарной приведенной теплоте в обратимом процессе:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (1.33)$$

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} , \quad (1.34)$$

где δQ – элементарное количество теплоты.

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) n молей вещества от T_1 до T_2 при постоянном объеме или постоянном давлении определяют по уравнениям:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} ; \quad (1.35)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} , \quad (1.36)$$

где C_V и C_P – мольные изохорная и изобарная теплоемкости; n – количество молей нагреваемого вещества.

Для узкого интервала температур ($T_1 - T_2$) в общем случае можно принять теплоемкость постоянной величиной ($C = \text{const}$). Тогда

$$\Delta S = n C \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (1.37)$$

При точных расчетах необходимо учитывать зависимость теплоемкостей веществ от температуры (уравнения вида (1.13) и (1.14)) и проводить соответствующее интегрирование.

Изменение энтропии при изотермическом ($T = \text{const}$) расширении или сжатии n молей идеальных газов находят на основании первого и второго закона термодинамики, исходя из того, что для идеальных газов при $T = \text{const}$ $dU = 0$. Тогда $\delta Q = dU + P \cdot dV$; $\delta Q = P \cdot dV$. Для 1 моля идеального газа $P \cdot V = R \cdot T$; отсюда $P = \frac{R \cdot T}{V}$, а $\delta Q = \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV$.

Подставляя величину δQ в уравнение (1.34) после определенного интегрирования от V_1 до V_2 , получим

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad (1.38)$$

где V_1 и V_2 – мольные объемы газа в первом и втором состояниях;

Так как по закону Бойля-Мариотта $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$, где P_1 и P_2 – давления газа в первом и втором состояниях, то изменение энтропии при изменении давления газа может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} . \quad (1.39)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) рассчитывается по формуле:

$$\Delta S_{\phi.n.} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}} , \quad (1.40)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ и $T_{ф.п.}$ – изменение энтальпии (тепловой эффект) при фазовом переходе и температура фазового перехода, соответственно.

При расчетах изменений энтропии необходимо учитывать, что это величина аддитивная. Например, если надо рассчитать изменение энтропии для системы, состоящей из одного вещества и претерпевшей нагревание, фазовый переход и расширение, то выполняется расчет изменений энтропии для отдельных стадий, а полученные результаты суммируются. При расчетах учитывается не только природа веществ и их фазовое состояние, но и количество веществ в системах.

1.5.3. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений энтропии

Третий закон термодинамики характеризует свойства систем вблизи абсолютного нуля. Установлено, что при приближении к этой температуре свойства веществ все меньше зависят от температуры. Состояние, при котором свойства веществ практически не зависят от температуры, называется **вырожденным**. Температура, при которой наступает вырожденное состояние, зависит от природы веществ.

Третий закон термодинамики существует в виде трех постулатов, установленных опытным путем:

1. При приближении к абсолютному нулю величины теплоемкостей всех тел становятся равными нулю (а, следовательно, абсолютный нуль температуры недостижим).
2. При приближении к абсолютному нулю значения работы и тепловых эффектов сближаются (**тепловая теорема Нернста**), или при абсолютном нуле все процессы, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.
3. При абсолютном нуле энтропия веществ без дефектов в кристаллической решетке равна нулю (**постулат Планка**, 1912 г.).

На основе постулата Планка существует возможность расчета **абсолютной энтропии**, то есть энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Если вещество при изменении температуры от 0 К до T претерпело ряд фазовых переходов и стадий нагревания в различных фазовых состояниях при $P = \text{const}$, то, основываясь на вышеизложенном (глава 1.5.2), абсолютная энтропия газообразного вещества при температуре T может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$S^o = 0 + \int_0^{T_{пл}} \frac{C_P^{тв}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P^{ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_P^g}{T} dT. \quad (1.41)$$

Расчет абсолютного значения энтропии усложняется, если в твердом состоянии вещество претерпело полиморфное превращение.

В справочных термодинамических таблицах приведены рассчитанные значения абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии – при температуре 298 К и стандартном давлении $\left(S_{298}^o, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$. В стандартном состоянии в зависимости от природы веществ они могут находиться в различных фазовых состояниях.

1.5.4. Расчет изменений энтропии химических реакций

С использованием справочных значений S_{298}^o может быть рассчитано **стандартное изменение энтропии химических реакций**, которое равно разности абсолютных энтропий продуктов реакции и абсолютных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (количества молей):

$$\Delta S_{298}^o = \sum_1^i (v_i S_{298,i}^o)_{\text{кон}} - \sum_1^i (v_i S_{298,i}^o)_{\text{исх}}. \quad (1.42)$$

Изменение энтропии химических реакций при нестандартной температуре при отсутствии фазовых переходов рассчитывают с учетом зависимости $\Delta S_T^o = f(T)$:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^o}{T} dT, \quad (1.43)$$

где ΔC_P^o – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом количества молей реагентов (стехиометрических коэффициентов).

В точных расчетах необходимо учитывать зависимость $\Delta C_P^o = f(T)$ – уравнение (1.28): $\Delta C_P = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' / T^2$.

Тогда после интегрирования получим:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (1.44)$$

1.5.5. Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики

Математическое выражение, объединяющее первый и второй законы термодинамики, может быть получено, если в дифференциальное уравнение первого закона термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) подставить величину $T \cdot dS \geq \delta Q$ из уравнения второго закона термодинамики:

$$T \cdot dS \geq dU + \delta A; \quad (1.45)$$

$$T \cdot dS \geq dU + P \cdot dV. \quad (1.46)$$

1.5.6. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца. Определение возможности самопроизвольного протекания и условий равновесия химических процессов

Как было указано выше, для изолированных систем энтропия является критерием направленности процессов. Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах, поэтому для определе-

ния их направлений и условий равновесия на основе первого и второго законов термодинамики были установлены другие критерии. Самопроизвольные химические реакции, являясь разновидностью самопроизвольных термодинамических процессов, согласно второму закону термодинамики сопровождаются убылью свободной энергии системы и заканчиваются установлением в системе химического равновесия.

Выбор критериев направленности для изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов осуществлен на основе объединенного уравнения первого и второго закона термодинамики для обратимого процесса:

$$T \cdot dS = dU + \delta A. \quad (1.47)$$

В общем случае в величину работы входит не только работа расширения или сжатия, но и полезная работа, которая в случае обратимого процесса является максимальной. Для химических реакций эта работа направлена на разрыв старых химических связей и на образование новых. Уравнение (1.47), в котором для обратимого процесса работа представлена состоящей из двух слагаемых, может быть записано в следующем виде:

$$T \cdot dS = dU + \delta A' + P \cdot dV, \quad (1.48)$$

где $\delta A'$ – максимальная полезная работа; $P \cdot dV$ – работа расширения (сжатия). Из уравнения (1.48) следует, что максимальная полезная работа, которая может быть совершена системой, определяется выражением:

$$\delta A' = T \cdot dS - dU - P \cdot dV, \quad (1.49)$$

или после группировки членов уравнения:

$$\delta A' = - (dU - T \cdot dS) - P \cdot dV. \quad (1.50)$$

В случае *изохорно-изотермического процесса* ($V, T = \text{const}$) $dV = 0$, тогда

$$\delta A' = - d(U - T \cdot S). \quad (1.51)$$

Выражение, стоящее в скобках, называется *свободной энергией Гельмгольца* (или изохорно-изотермическим потенциалом):

$$F = U - T \cdot S, \quad (1.52)$$

Следовательно, можно сделать вывод, что *максимальная полезная работа в изохорно-изотермическом процессе осуществляется за счет свободной энергии Гельмгольца*, которая представляет собой разность между внутренней энергией системы и произведением ее энтропии на температуру:

$$\delta A' = - dF. \quad (1.53)$$

Свободная энергия Гельмгольца является критерием направленности процессов, проходящих в изохорно-изотермических условиях. При убывании этой величины ($dF < 0$) максимальная полезная работа положительна, следовательно, возможен самопроизвольный процесс. В состоянии равновесия энергия Гельмгольца достигает минимального значения и не изменяется ($dF = 0$ – условие равновесия). Если по расчету $dF > 0$, то в данных условиях самопроизвольный процесс не происходит.

В случае *изобарно-изотермического процесса* ($P, T = \text{const}$):

$$\delta A' = -(dU + P \cdot dV - T \cdot dS) \quad \text{или} \quad \delta A' = -d(U + P \cdot V - T \cdot S). \quad (1.54)$$

Так как $U + P \cdot V = H$ – энтальпии, то

$$\delta A' = -d(H - T \cdot S). \quad (1.55)$$

Выражение, стоящее в скобках, называется *свободной энергией Гиббса* (или изобарно-изотермическим потенциалом):

$$G = H - T \cdot S. \quad (1.56)$$

Следовательно, можно сделать вывод, что *максимальная полезная работа в изобарно-изотермическом процессе осуществляется за счет свободной энергии Гиббса*, которая представляет собой разность между энтальпией системы и произведением ее энтропии на температуру:

$$\delta A' = -dG. \quad (1.57)$$

Свободная энергия Гиббса является критерием направленности процессов, проходящих в изобарно-изотермических условиях. При убывании этой величины ($dG < 0$) максимальная полезная работа положительна, следовательно, возможен самопроизвольный процесс. В состоянии равновесия энергия Гиббса достигает минимального значения и не изменяется ($dG = 0$ – условие равновесия). Если по расчету $dG > 0$, то в данных условиях самопроизвольный процесс не происходит.

Произведение $T \cdot S$ называется **связанной энергией**, то есть той энергией системы, которая не может быть превращена в работу. А **физический смысл энтропии состоит в том, что она является не только мерой хаотичности системы, но и мерой связанной энергии.**

Кроме свободной энергии Гельмгольца и свободной энергии Гиббса для определения направлений процессов в других условиях могут быть использованы другие термодинамические потенциалы (термодинамические функции). В таблице 1.3 представлены условия протекания самопроизвольных процессов и условия равновесия в неизолированных системах при различных фиксированных параметрах систем.

Таблица 1.3

Термодинамические потенциалы

| Термодинамический потенциал | Постоянные величины | Условия самопроизвольного протекания процесса | Условия равновесия |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|
| U | $S = const,$ $V = const$ | $dU < 0$ | $dU = 0, d^2U > 0$ |
| H | $S = const,$ $P = const$ | $dH < 0$ | $dH = 0, d^2H > 0$ |
| F | $T = const,$ $V = const$ | $dF < 0$ | $dF = 0, d^2F > 0$ |
| G | $T = const,$ $P = const$ | $dG < 0$ | $dG = 0, d^2G > 0$ |

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют энергия Гиббса G (при $P, T = const$) и энергия Гельмгольца F (при $V, T = const$).

1.5.7. Характеристические функции. Зависимость энергии Гиббса от параметров системы

Характеристическими являются следующие термодинамические функции состояния: внутренняя энергия (U); энтальпия ($H = U + P \cdot V$); энтропия ($dS = \delta Q/T$); свободная энергия Гельмгольца ($F = U - T \cdot S$); свободная энергия Гиббса ($G = H - T \cdot S$). С помощью этих функций или их производных могут быть описаны термодинамические свойства систем. Рассмотрим примеры таких уравнений.

В качестве исходного уравнения запишем формулу, определяющую энтальпию:

$$H = U + P \cdot V. \quad (1.58)$$

Продифференцируем это выражение:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP; \quad (1.59)$$

в соответствии с объединенным уравнением первого и второго закона термодинамики (1.46) сумма $dU + P \cdot dV = T \cdot dS$, тогда

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP, \quad (1.60)$$

откуда следует, что энтальпия зависит от энтропии и давления, а так как она является функцией состояния, то ее полный дифференциал может быть записан с помощью частных производных следующим образом:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \cdot dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \cdot dP. \quad (1.61)$$

Сопоставляя уравнения (1.60) и (1.61), левые части которых представляют собой полный дифференциал энтальпии, а в правой части находятся по два слагаемых с одинаковыми сомножителями, можно приравнять и другие сомножители, получив следующие формулы для термодинамических параметров – температуры и объема:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (1.62)$$

Если записать выражение, определяющее свободную энергию Гиббса и продифференцировать его, то получим:

$$G = H - T \cdot S; \quad dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT. \quad (1.63)$$

Подставим в это уравнение ранее полученное выражение для dH (1.60):

$$dG = T \cdot dS + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT. \quad (1.64)$$

После сокращения получим уравнение, которое показывает, что энергия Гиббса зависит от давления и температуры:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT. \quad (1.65)$$

Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому ее полный дифференциал может быть записан с помощью частных производных следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \cdot dT. \quad (1.66)$$

Сравнивая уравнения (1.65) и (1.66), можно записать следующие выражения для объема и энтропии:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T; \quad (1.67)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad (1.68)$$

На основе соотношения (1.67) можно вывести формулу, выражающую зависимость энергии Гиббса идеального газа от давления при $T = \text{const}$. Разделим переменные в уравнении (1.67):

$$dG = V \cdot dP; \quad (1.69)$$

Из уравнения состояния для 1 моля идеальных газов ($P \cdot V = R \cdot T$): $V = \frac{R \cdot T}{P}$,

тогда:

$$dG = R \cdot T \frac{dP}{P}. \quad (1.70)$$

Проводим неопределенное интегрирование:

$$\int dG = \int R \cdot T \frac{dP}{P}. \quad (1.71)$$

$$G = R \cdot T \ln P + \text{const}. \quad (1.72)$$

Методом граничных условий находим константу интегрирования:

при давлении $P = 1$ $\ln 1 = 0$; $\text{const} = G^o$, тогда

$$G = G^o + R \cdot T \ln P, \quad (1.73)$$

где G^o – стандартное значение свободной энергии Гиббса (при $P = 1$).

Необходимо отметить, что абсолютное значение свободной энергии Гиббса не подлежит расчету, однако записав уравнение (1.73) для двух состояний (P_1 и P_2) при постоянной величине G^o можно рассчитать изменение энергии Гиббса при переходе из одного состояния в другое (ΔG).

1.5.8. Уравнения Гиббса-Гельмгольца

Если записать выражения для свободной энергии Гиббса для двух состояний при условии: $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ и вычесть из второго уравнения первое, то таким образом можно рассчитать изменение энергии Гиббса при переходе из первого состояния во второе:

$$G_1 = H_1 - T \cdot S_1 \text{ (для исходного состояния);} \quad (1.74)$$

$$G_2 = H_2 - T \cdot S_2 \text{ (для конечного состояния);} \quad (1.75)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T \cdot (S_2 - S_1); \quad (1.76)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (1.77)$$

Аналогично рассуждая для условий: $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, можно получить формулу для расчета изменения энергии Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S. \quad (1.78)$$

Уравнения (1.77) и (1.78) называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца.

Они могут быть представлены в другой форме, учитывая, что

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \text{ и } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.79)$$

и, соответственно:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \quad \text{и} \quad \Delta S = -\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right)_V. \quad (1.80)$$

Подставляя значения ΔS в уравнения (1.77) и (1.78), получим уравнения Гиббса-Гельмгольца, в которых исключена одна переменная (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P; \quad (1.81)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \cdot \left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right)_V. \quad (1.82)$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца устанавливают взаимосвязь между работой, обусловленной величинами ΔG и ΔF , соответствующими тепловыми эффектами (ΔH и ΔU) и температурой.

1.5.9. Расчет изменений энергии Гиббса и изменений энергии Гельмгольца химических реакций

Большинство химических и металлургических процессов происходит при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Поэтому ниже рассматриваются методы расчета изменения энергии Гиббса (ΔG) химических реакций. Для того, чтобы рассчитать изменение энергии Гельмгольца (ΔF) при температуре T , необходимо воспользоваться следующим соотношением:

$$\Delta F = \Delta G - \Delta v \cdot RT, \quad (1.83)$$

где Δv – изменение числа молей газообразных веществ за счет прохождения химической реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции при стандартной температуре

Расчет изменений энергии Гиббса химической реакции при стандартной температуре (298 К) может быть осуществлен при наличии соответствующих справочных данных по изменениям стандартных потенциалов

(энергий Гиббса) образования веществ ($\Delta G_{f,298}^o$), участвующих в химической реакции, с использованием следующего уравнения:

$$\Delta G_{298}^o = \sum_1^i (v_i \Delta G_{f,298,i}^o)_{\text{кон}} - \sum_1^i (v_i \Delta G_{f,298,i}^o)_{\text{исх}}. \quad (1.84)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса образования простых устойчивых веществ равно нулю.

Пример 1.3. Расчет величины изменения энергии Гиббса по стандартной энергии Гиббса образования веществ ($\Delta G_{f,298}^o$) определить возможность протекания следующей реакции в стандартных условиях:

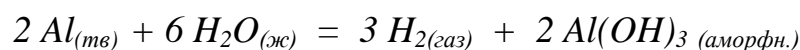


Таблица 1.4

| Вещество | $\text{Al}_{(\text{тв})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ | $\text{H}_{2(\text{газ})}$ | $\text{Al}(\text{OH})_3$ (аморфн.) |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Количество молей, v_i | 2 | 6 | 3 | 2 |
| $\Delta G_{f,298}^o$, кДж/моль | 0 | -237,4 | 0 | -1143,0 |

Расчет производится по формуле (1.84):

$$\Delta G_{298}^o = (2 \cdot (-1143,0) + 0) - (6 \cdot (-237,4) + 0) = -861,6 \text{ кДж.}$$

$\Delta G_{298}^o < 0$, следовательно, данная реакция может протекать самопроизвольно в стандартных условиях.

Другим методом расчета стандартного изменения энергии Гиббса химической реакции является применение уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{298}^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (1.85)$$

где $T = 298 \text{ К}$; ΔH_{298}^o , ΔS_{298}^o – стандартное изменение энтальпии (стандартный тепловой эффект при $P = \text{const}$) и стандартное изменение энтропии, которые рассчитываются по формулам (1.20) и (1.42), соответственно.

**Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции
при нестандартной температуре**

Расчет изменений энергии Гиббса химической реакции при нестандартной температуре обычно производят по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o, \quad (1.86)$$

где T – температура реакции; ΔH_T^o , ΔS_T^o – изменение энтальпии (тепловой эффект при $P = \text{const}$) и изменение энтропии для данной реакции при температуре T , которые точно рассчитываются по формулам (1.26) или (1.29) и (1.43) или (1.44), соответственно. В этом случае развернутая формула для расчета изменения энергии Гиббса химической реакции может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2) dT - \\ - T \cdot \Delta S_{298}^o - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2}{T} dT. \end{aligned} \quad (1.87)$$

При приближенных расчетах можно использовать допущение, что изменения энтальпии и энтропии не зависят от температуры, и в расчетах применять их стандартные значения, найденные для температуры 298 К:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o, \quad (1.88)$$

где T – температура реакции, для которой выполняется приближенный расчет.

При отсутствии фазовых переходов для точного расчета стандартного изменения энергии Гиббса при температуре T (ΔG_T^o) можно применять формулу Темкина–Шварцмана, полученную после интегрирования, выполнения действий, приведения подобных в основной формуле (1.87) и введения коэффициентов M_n , зависящих только от температуры:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o - T \cdot (\Delta a \cdot M_o + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}), \quad (1.89)$$

где T – температура, при которой протекает реакция; Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – коэффициенты при T в соответствующих степенях, полученные при расчете ΔC_p^o ; M_o , M_1 , M_2 , M_{-2} – коэффициенты при Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$, соответственно, которые для заданной температуры приводятся в справочной литературе или рассчитываются по приведенным формулам для указанного метода расчета.

1.5.10. Понятие о химическом потенциале

При протекании химических реакций в открытых системах состав и масса компонентов изменяются, что оказывает влияние на энергетическое состояние каждого участника процесса и всей системы в целом. Поэтому термодинамические функции, определяющие потенциал системы, в частности, свободная энергия Гиббса, зависят не только от внешних параметров, но и от количества каждого участника. Поэтому уравнение (1.65) для закрытых систем должно быть дополнено слагаемыми, учитывающими изменение количеств веществ в системе:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i, \quad (1.90)$$

где величина μ_i – парциальная молярная энергия Гиббса, или химический потенциал компонента i ; а dn_i – изменение числа молей данного компонента.

Химический потенциал компонента i в данном случае представляет собой энергию Гиббса, приходящуюся на 1 моль вещества i в системе, и выражается частной производной термодинамического потенциала всей системы при изменении содержания i -го участника на один моль при постоянном содержании остальных компонентов и постоянстве давления и температуры:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}}. \quad (1.91)$$

Для процессов, проходящих в других условиях (табл. 1.3), химический потенциал может быть представлен в виде частной производной от соответствующей характеристической функции. Химический потенциал зависит от внешних условий и от состава системы.

Химический потенциал чистого вещества (при отсутствии других компонентов) равен энергии Гиббса 1 моля вещества.

Химический потенциал является фактором интенсивности химической энергии, поэтому химическая энергия может быть представлена произведением химического потенциала на изменение массы вещества. Если системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, то за счет изменения фактора емкости (массы вещества) происходит выравнивание потенциалов. В состоянии равновесия химические потенциалы каждого из веществ должны быть одинаковы во всех частях системы. Таким образом, химический потенциал является движущей силой при переходе массы из одного состояния в другое или из одной системы в другую, что, в конечном счете, приводит к установлению равновесия. ***Разность химических потенциалов определяет направление химических реакций, диффузии веществ, переходов веществ из одной фазы в другую.***

Так как в рассматриваемом случае химический потенциал представляет собой энергию Гиббса, характеризующую один моль в системе, то соотношение (1.73) может быть применено для описания зависимости химического потенциала от давления:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln P_i. \quad (1.92)$$

Можно показать, что химический потенциал также зависит и от концентрации веществ в системе:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln c_i. \quad (1.93)$$

В уравнениях (1.92) и (1.93) μ_i^0 – стандартный химический потенциал при $P_i = 1$ и $c_i = 1$, соответственно.

При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ уравнение (1.90) может быть представлено следующим образом:

$$dG = \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i. \quad (1.94)$$

При протекании химических реакций концентрация исходных веществ убывает, а концентрация продуктов реакции увеличивается, поэтому общую сумму $\sum_1^i \mu_i \cdot dn_i$ следует представлять как разность соответствующих величин продуктов реакции и исходных веществ.

Реакция идет самопроизвольно, если $dG = \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i < 0$. В состоянии равновесия:

$$dG = \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i = 0. \quad (1.95)$$

1.6. Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

Химические реакции могут быть необратимыми и обратимыми. **Необратимые химические реакции** идут в одном направлении и доходят до конца. **Обратимые химические реакции** – это такие реакции, в которых продукты способны взаимодействовать между собой с образованием исходных веществ. Обратимые реакции не доходят до конца. Пределом их протекания является наступление состояния равновесия.

Обратимые реакции в состоянии равновесия характеризуются **следующими признаками**:

– концентрации или парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, достигнув определенного предела, остаются неизменными при постоянных внешних условиях;

- при достижении равновесия скорости прямой и обратной реакции равны между собой;
- химическое равновесие является подвижным, то есть при изменении внешних условий устанавливается новое равновесие;
- к состоянию равновесия можно подойти с двух сторон – как от исходных веществ, так и от продуктов реакции.

Так как процесс наступления равновесия при прохождении химических реакций является самопроизвольным ($\Delta G < 0$), то энергия Гиббса исходных веществ должна быть больше, чем энергия Гиббса конечных продуктов и больше энергии Гиббса в состоянии равновесия, а энергия Гиббса продуктов реакции должна превышать энергию Гиббса в состоянии равновесия:

$$G_{исх} > G_{прод} > G_{равн} \quad (1.96)$$

1.6.1. Химическое равновесие гомогенных химических реакций. Закон действующих масс. Константа равновесия химических реакций

Гомогенными химическими реакциями называются реакции, в которых исходные и конечные вещества находятся в одной фазе, то есть эти реакции проходят в однородных средах (газообразной или жидкой) и не сопровождаются фазовыми переходами.

Рассмотрим в общем виде обратимую химическую реакцию, протекающую в газовой фазе:



В состоянии равновесия каждое из веществ будет характеризоваться своим установившимся равновесным парциальным давлением: P_A , P_B , P_E , P_D и химическими потенциалами μ_A , μ_B , μ_E , μ_D , которые связаны с давлениями следующим соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln P_i. \quad (1.98)$$

Исходя из условия равновесия: $dG = \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i = 0$ (1.95), для химической реакции (1.97) запишем:

$$dG = e\mu_E + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0. \quad (1.99)$$

Подставим в это уравнение выражения для химических потенциалов компонентов:

$$e\mu_E^o + eRT \ln P_E + d\mu_D^o + dRT \ln P_D - a\mu_A^o - aRT \ln P_A - b\mu_B^o - bRT \ln P_B = 0. \quad (1.100)$$

После группировки членов данного уравнения получим выражение:

$$\ln \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{a\mu_A^o + b\mu_B^o - e\mu_E^o - d\mu_D^o}{RT}, \quad (1.101)$$

в котором стоящая в правой части величина является постоянной при постоянной температуре и может быть обозначена как $\ln K_P$. В этом случае при равенстве логарифмов можно приравнять выражения, стоящие под знаком логарифма:

$$\frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_P. \quad (1.102)$$

Полученная формула является **математической записью закона действующих масс**, а величина K_P называется **константой равновесия обратной химической реакции**, выраженной через парциальные давления компонентов в состоянии равновесия.

Так как химический потенциал может быть представлен не только в зависимости от давления, но и в зависимости от концентрации компонентов (1.93), то на основе термодинамического условия равновесия закон действующих масс может быть записан и следующим образом:

$$K_c = \frac{c_E^e \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}; \quad (1.103)$$

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (1.104)$$

где C_i – молярная концентрация компонентов в состоянии равновесия, моль/л; N_i – молярные доли компонентов в состоянии равновесия (отношение количества молей каждого компонента к общему количеству молей в системе).

Например, для химической реакции, проходящей в газовой фазе:



выражения для констант равновесия могут быть записаны в виде следующих формул:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}; \quad K_c = \frac{c_{\text{CO}_2}^2}{c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}; \quad K_N = \frac{N_{\text{CO}_2}^2}{N_{\text{CO}}^2 \cdot N_{\text{O}_2}}. \quad (1.106)$$

Для химических реакций, проходящих в реальных системах, константа равновесия может быть выражена через термодинамические активности компонентов в состоянии равновесия (a_i).

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (1.107)$$

Термодинамическая активность – величина, связанная в реальных системах с другими термодинамическими величинами так, как с ними связана концентрация в идеальных системах ($a_i = \gamma_i \cdot C_i$; $a_i = \gamma_i \cdot N_i$, где γ_i – коэффициент термодинамической активности, зависящий от природы веществ, их концентрации и внешних условий).

Уравнения (1.102) – (1.104), (1.107) отражают **закон действующих масс** для обратимых химических реакций, установленный К.М. Гульдбергом и П. Вааге (1863-1867 г.г.), который читается следующим образом: *при постоянных температуре и давлении отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений, активностей) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений, активностей) исходных веществ в степенях, равных соответствующим*

стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, которая называется константой равновесия.

Значения констант равновесия и их размерности зависят от единиц измерения давлений и концентраций, а также от формы уравнений.

Для идеальных газов $P_i = c_i RT$ и $P_i = N_i P$, где P – общее давление, поэтому представленные константы равновесия связаны следующим образом:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_N P^{\Delta\nu}, \quad (1.108)$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газообразных продуктов за счет прохождения химической реакции. Например, если все компоненты реакции (1.97) находятся в газовой фазе, то $\Delta\nu = (e + d) - (a + b)$.

Кроме приведенных выше констант равновесия введено понятие о стандартной константе равновесия K^o , которая выражается через относительные парциальные давления компонентов в состоянии равновесия (\tilde{P}_i):

$$K^o = \frac{\tilde{P}_E^e \cdot \tilde{P}_D^d}{\tilde{P}_A^a \cdot \tilde{P}_B^b}, \quad (1.109)$$

где $\tilde{P}_i^o = \frac{P_i}{P^o}$ – относительное давление, P^o – стандартное давление.

Стандартная константа равновесия является безразмерной величиной. Ранее представленные константы связаны со стандартной константой равновесия следующими соотношениями:

$$K_p = K^o \cdot (P^o)^{\Delta\nu}; \quad K_c = K^o \left(\frac{RT}{P^o} \right)^{-\Delta\nu}; \quad K_N = K^o (\tilde{P})^{-\Delta\nu} \quad \left(\tilde{P} = \frac{P}{P^o} \right). \quad (1.110)$$

$K_p = K^o$ при $\Delta\nu = 0$ или, если $P^o = 1$ единице давления (например, 1 атм).

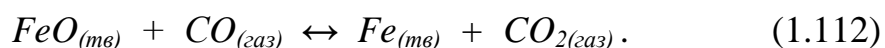
Чем выше константа равновесия, тем более глубоко протекает прямая реакция до наступления состояния равновесия.

1.6.2. Химическое равновесие гетерогенных химических реакций

Гетерогенными химическими реакциями называются реакции, в которых вещества находятся в разных фазах. При этом конденсированными фазами являются твердые и жидкие фазы. Большинство химических реакций, проходящих при производстве металлов, являются гетерогенными. Условием равновесия для гетерогенных реакций, как и для гомогенных, является равенство:

$$dG = \sum_1^i \mu_i \cdot dn_i = 0. \quad (1.111)$$

Если в химической реакции участвуют газообразные, жидкие или твердые вещества, то в состоянии равновесия твердым и жидким реагентам будут соответствовать давления насыщенных паров, которые являются постоянными величинами при постоянной температуре для каждого вещества. Поэтому закон действующих масс в этом случае записывается только через равновесные парциальные давления газообразных веществ. В качестве примера рассмотрим гетерогенную химическую реакцию восстановления железа монооксидом углерода из оксида железа:



Запишем закон действующих масс для данной реакции, учитывая, что твердым веществам соответствуют в состоянии равновесия давления насыщенного пара при данной температуре:

$$K'_p = \frac{P_{н.п. Fe(тв)} \cdot P_{CO_2}}{P_{н.п. FeO(тв)} \cdot P_{CO}}. \quad (1.113)$$

Учитывая, что давления насыщенного пара железа и оксида железа постоянны при постоянной температуре, закон действующих масс для данной гетерогенной реакции может быть записан следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}. \quad (1.114)$$

Гетерогенными реакциями являются реакции разложения твердых солей и оксидов металлов (реакции диссоциации) с образованием газообразных продуктов. Примерами таких реакций являются реакции разложения карбонатов металлов с выделением диоксида углерода:

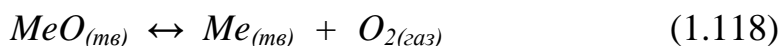


Для данных реакций константа равновесия может быть записана только через равновесное давление диоксида углерода:

$$K_P = P_{CO_2}. \quad (1.117)$$

Давление газообразного вещества, образующегося при диссоциации веществ в состоянии равновесия, называется давлением *или упругостью диссоциации* вещества.

Для реакции диссоциации оксидов металлов, которая в общем виде может быть записана следующим образом:



константа равновесия будет выражаться через давление кислорода в состоянии равновесия (упругость диссоциации оксида):

$$K_P = P_{O_2}. \quad (1.119)$$

Чем больше P_{O_2} (K_P), тем в большей степени распадается оксид, и, следовательно, в меньшей степени идет обратная реакция – окисление металла. Металлы, кислородные соединения которых отличаются высокой упругостью диссоциации, называются *благородными* (золото, платина).

Равновесное давление газообразных веществ, образующихся при диссоциации твердых соединений, характерны для каждого вещества.

1.6.3. Факторы, влияющие на положение равновесия химических реакций.

Принцип Ле-Шателье. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Константы равновесия химических реакций зависят от природы веществ, участвующих в данной реакции, их фазового состояния, от внешних факторов – температуры и давления.

Качественно влияние внешних условий на положение равновесие описывается **принципом Ле Шателье**, согласно которому: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается таким образом, чтобы снизить эффект этого воздействия*. А именно, повышение давления смещает равновесие обратимой химической реакции в сторону уменьшения объема (то есть в сторону уменьшения количества молей газа). Повышение температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты.

Количественно **зависимость константы равновесия от температуры** описывается для процесса, протекающего при постоянном давлении, уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^o}{RT^2}. \quad (1.120)$$

Анализ этого дифференциального уравнения показывает, что для эндотермических реакций ($\Delta H^o > 0$) с увеличением температуры константа равновесия увеличивается (равновесие смещается в сторону продуктов реакции), а для экзотермических реакций ($\Delta H^o < 0$) с увеличением температуры константа равновесия уменьшается (равновесие смещается в сторону исходных веществ). Таким образом, эндотермические реакции целесообразно проводить при более высоких температурах, а для экзотермических процессов увеличению выхода продуктов реакции в равновесном состоянии будет способствовать понижение температуры.

После определенного интегрирования уравнения (1.120) в пределах от K_{T_1} до K_{T_2} и от T_1 до T_2 , принимая, что в данном температурном интервале тепловой эффект (изменение энтальпии ΔH^o) не зависит от температуры, получим уравнение:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (1.121)$$

которое позволяет по константам равновесия при двух температурах рассчитать тепловой эффект реакции или по известным величинам теплового эффекта и константе равновесия при одной температуре найти константу равновесия при другой температуре.

Рассмотренные выше гетерогенные реакции разложения веществ (1.115, 1.116, 1.118) являются эндотермическими. С увеличением температуры равновесные давления образующихся газообразных веществ и, соответственно, константы равновесия возрастают. Температура, при которой давление диссоциации становится равным атмосферному (внешнему), и, следовательно, равновесие становится невозможным, называется **температурой разложения**.

Стандартная константа равновесия K° , константы K_P и K_C гомогенных химических реакций, проходящих в газовой фазе, не зависят от общего давления. Зависимость константы равновесия K_N от давления описывается уравнением:

$$\frac{\partial \ln K_N}{\partial \ln P} = -\Delta\nu, \quad (1.122)$$

где $\Delta\nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции.

Из уравнения (1.122) следует, что, если $\Delta\nu < 0$, то константа равновесия K_N будет увеличиваться с ростом общего давления, то есть химическое равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции; при $\Delta\nu > 0$ K_N уменьшается с ростом давления, и химическое равновесие смещается в сторону исходных веществ. Если $\Delta\nu = 0$, то на состав равновесной смеси и, следовательно, на K_N давление влиять не будет.

Константы равновесия гетерогенных реакций, протекающих без изменения числа молей газообразных участников, не зависят от общего давления и объема реакционной смеси. Константы равновесия гетерогенных реакций, проходящих с изменением числа молей газообразных веществ, зависят от общего давления (K_P) и от объема (K_C).

При определении оптимальных условий химических реакций необходимо учитывать не только термодинамические факторы, но и кинетические, технологические и экономические возможности процессов.

1.6.4. Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Расчет констант равновесия обратимых химических реакций

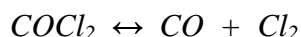
Химическое сродство – это способность веществ реагировать между собой до наступления состояния равновесия. Для химических реакций, проходящих в изобарно-изотермических условиях, химическое сродство количественно характеризуется изменением энергии Гиббса при переходе системы из исходного неравновесного состояния в равновесное и рассчитывается по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{P'_E \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B} - \ln K_P \right), \quad (1.123)$$

где P'_i – неравновесные парциальные давления (в исходном состоянии) веществ, участвующих в реакции.

Рассчитанное по уравнению (1.123) значение ΔG_T позволяет определить направление процесса: если $\Delta G_T < 0$, то при заданном соотношении реагентов самопроизвольно идет прямая реакция; если $\Delta G_T > 0$, то при данных парциальных давлениях компонентов самопроизвольно будет идти обратная химическая реакция. Если $\Delta G_T = 0$, то при данных P'_i система находится в состоянии равновесия.

Пример 1.4. Определить, в каком направлении будет протекать при температуре 873 К химическая реакция



при следующих значениях неравновесных парциальных давлений компонентов (Н/м²), находящихся в газовой фазе: $P'_{\text{COCl}_2} = 1,048 \cdot 10^5$; $P'_{\text{CO}} = 3,039 \cdot 10^5$; $P'_{\text{Cl}_2} = 3,039 \cdot 10^5$. Константа равновесия K_P при данной температуре равна $5,833 \cdot 10^5$ Н/м².

Константа равновесия для данной реакции:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}}.$$

Проводим расчет изменения энергии Гиббса по уравнению (1.123):

$$\Delta G = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 19648 \text{ Дж.}$$

Так как для данной реакции $\Delta G > 0$, то при указанных исходных значениях неравновесных парциальных давлений процесс возможен только в обратном направлении.

Если в исходном состоянии парциальные давления каждого реагента равны 1 ($P_i' = 1$), то есть все вещества вступают в реакцию в своих стандартных состояниях, то на основании уравнения (1.123) может быть получено уравнение для расчета стандартной энергии Гиббса (*стандартного химического сродства*):

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K^o. \quad (1.124)$$

Уравнение (1.124) может быть применено для расчета стандартной константы равновесия:

$$\ln K^o = -\frac{\Delta G_T^o}{RT}, \text{ или } K^o = e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}}. \quad (1.125)$$

Методы расчета стандартных изменений энергии Гиббса при различных температурах (ΔG_T^o) приведены в главе 1.5.9.

По известной константе равновесия может быть рассчитан состав реакционной смеси в состоянии равновесия.

1.7. Фазовые равновесия. Основные понятия

Фазовыми равновесиями называются равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а протекают лишь процессы перехода компонентов из одной фазы в другую (или в другие).

Фазовое равновесие в гетерогенных системах характеризуется определенными *условиями равновесия*: равенством температур (Т) во всех фазах

системы, равенством давлений (P_i) и химических потенциалов каждого компонента (μ_i) во всех фазах:

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} = \dots = T^{\Phi}; \\ P_i^I &= P_i^{II} = \dots = P_i^{\Phi}; \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Phi}. \end{aligned} \quad (1.126)$$

Верхний индекс показывает номер фазы, а нижний – компонент. Химический потенциал служит движущей силой при переходе массы вещества из одной части системы в другую, что приводит к установлению равновесия, характеризующегося равенством химических потенциалов каждого компонента во всех частях системы.

1.7.1. Правило фаз Гиббса

Для физико-химического анализа равновесий в сложных системах, состоящих из многих фаз и веществ, применяется правило фаз, установленное Гиббсом. Ниже даны определения понятий, используемых в правиле фаз.

Как указывалось выше, **фазой** называется совокупность однородных частей гетерогенной системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отделенных от других частей поверхностью раздела, на которой термодинамические свойства меняются скачкообразно. Например, система, в которой одновременно сосуществуют жидкая вода, пар и лед, состоит из трех фаз. Количество фаз обозначается как f .

Термодинамическую систему могут образовывать одно или более веществ. Вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне её, называются **компонентами** (составными частями) системы. При протекании в системах химических реакций количество составных частей зависит друг от друга, и состав фаз можно определить, зная концентрации не всех составных частей, а определенного числа компонентов. Для описания системы в этом случае вводится понятие числа независимых компонентов. **Число независимых компонентов (K)** – это наименьшее чис-

ло компонентов, достаточное для образования всех фаз системы, оно равно разности между числом индивидуальных веществ в системе и числом независимых уравнений, связывающих концентрации этих вещества. К таким уравнениям относятся уравнения для констант равновесия химических реакций, протекающих в системе; растворимости при условии насыщения раствора и другие.

Число степеней свободы – вариантность (S) называется число независимых переменных, которое можно независимо и одновременно менять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз. Это число независимых параметров (температура, давление, концентрации компонентов), значения которых полностью определяют фазовое состояние системы при равновесии.

Правило фаз устанавливает связь между количеством фаз, числом независимых компонентов в системе и числом степеней свободы. Число степеней свободы равно разности между общим числом параметров, определяющих состояние равновесной системы (Π), и числом уравнений, связывающих эти параметры (Y):

$$S = \Pi - Y, \quad (1.127)$$

на основании чего выведено следующее уравнение:

$$S = K - f + 2, \quad (1.128)$$

которое называется **правилом фаз Гиббса** или **законом равновесия фаз** и формулируется следующим образом: **число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс 2**. Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только давление ($T = \text{const}$) или температура ($P = \text{const}$), число степеней свободы уменьшается на единицу, и уравнение правила фаз принимает вид:

$$S = K - f + 1. \quad (1.129)$$

Максимальное число фаз в равновесной системе находится при $S = 0$, так как число степеней свободы не может быть отрицательной величиной.

1.7.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и его применение для расчета теплоты испарения, давления насыщенного пара и температуры кипения

В однокомпонентных системах различают следующие фазовые переходы:

жидкость \leftrightarrow пар (испарение и конденсация);

тв. вещество \leftrightarrow пар (возгонка и сублимация);

тв. вещество \leftrightarrow жидкость (плавление и кристаллизация);

тв. вещество \leftrightarrow тв. вещество (полиморфные превращения – изменение кристаллической структуры в пределах твердого агрегатного состояния).

Эти фазовые переходы сопровождаются тепловыми эффектами и происходят при определенных температурах (T). *Температурой фазового перехода* называется температура, при которой соответствующие фазы находятся в равновесии. Температура фазового перехода зависит от давления.

Взаимосвязь давления и температуры при фазовых переходах описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса, которое выведено, исходя из условия фазового равновесия: равенства химических потенциалов (энергии Гиббса) вещества в одной и другой фазах:

$$\mu_1 = \mu_2; \quad G_1 = G_2. \quad (1.130)$$

При изменении внешних условий (P, T) на бесконечно малую величину энергии Гиббса и химические потенциалы также изменяются на бесконечно малые величины. В этом случае условия равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$d\mu_1 = d\mu_2; \quad dG_1 = dG_2. \quad (1.131)$$

Для закрытой системы изменения энергии Гиббса в каждой из фаз, находящихся в равновесии:

$$dG_1 = -S_1dT + V_1dP; \quad dG_2 = -S_2dT + V_2dP. \quad (1.132)$$

Тогда в состоянии равновесия:

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP. \quad (1.133)$$

После преобразований получим:

$$(S_2 - S_1) \cdot dT = (V_2 - V_1) \cdot dP \quad (1.134)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (1.135)$$

где ΔS и ΔV – изменения энтропии и объема при фазовом переходе.

Фазовое превращение в данном случае рассматривается как изотермический процесс при постоянном давлении, поэтому изменение энтропии в соответствии со вторым законом термодинамики определяется следующим соотношением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}}, \quad (1.136)$$

где $\Delta H_{\phi.n.}$ – изменение энтальпии при фазовом переходе; $T_{\phi.n.}$ – температура фазового перехода.

После подстановки значения ΔS (1.136) в уравнение (1.135) получим уравнение, описывающее взаимосвязь давления и температуры при фазовых переходах.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T \cdot \Delta V_{\phi.n.}}, \quad (1.137)$$

Эта зависимость установлена Клапейроном и Клаузиусом, поэтому уравнение (1.137) носит их имя.

В представленной форме (1.137) уравнение описывает зависимость давления насыщенного пара веществ от температуры при фазовом переходе. Уравнение в следующей форме:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V_{\phi.n.}}{\Delta H_{\phi.n.}}, \quad (1.138)$$

выражает зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления, которое в состоянии равновесия сравнивается с давлением насыщенного пара.

При фазовых переходах, в которых отсутствует газовая фаза (плавление, кристаллизация, полиморфные превращения) изменение объема $\Delta V_{ф.п.}$ невелико, поэтому температура этих фазовых переходов в очень малой степени зависит от давления. При плавлении $\Delta V = V_{жс} - V_{тв}$. Если объем одного и того же количества вещества в жидком состоянии больше его объема в твердом состоянии ($\Delta V > 0$), то на основании уравнения (1.138) можно сделать вывод, что с увеличением давления температура фазового перехода возрастает. Если изменение объема при фазовом переходе $\Delta V = V_{жс} - V_{тв} < 0$, то с увеличением давления температура плавления будет понижаться. Таким свойством обладают вода, висмут и некоторые сорта чугуна.

При фазовых переходах с образованием газовой фазы (испарение, конденсация, возгонка, сублимация) изменение объема велико, поэтому давление оказывает значительное влияние на температуру этих фазовых переходов.

Рассмотрим более подробно процесс испарения жидкостей. В закрытой системе испарение происходит до установления равновесия. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался, называется **насыщенным паром**. Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкостью, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости называется **давлением насыщенного пара**. **Давление насыщенного пара для каждого вещества является величиной постоянной при данной температуре**. Это давление зависит от природы жидкости, от температуры и не зависит от объема и количества жидкости. На давление пара помимо перечисленных факторов оказывают влияние также форма (кривизна) поверхности жидкости и наличие на ней электрического заряда.

С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул жидкости, вследствие чего интенсивность парообразования увеличивается, и повышается давление насыщенного пара. Температура перехода жидкости в пар, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, а испарение происходит не только с поверхности, но и по всему объему жидкости, называется *температурой кипения*.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса применительно к процессу испарения имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T \cdot \Delta V_{исп.}}, \quad (1.139)$$

где $\Delta V_{исп.} = V_n - V_{ж}$ – изменение объема вещества при испарении.

Величины $\Delta V_{исп.}$ и $\Delta H_{исп.}$ должны характеризовать одно и тоже количество вещества, и, чаще всего, их относят к 1 молю индивидуального вещества.

Уравнение (1.139) описывает взаимосвязь давления насыщенного пара и температуры при испарении, а для процесса кипения – взаимосвязь внешнего давления и температуры кипения жидкостей. Так как $\Delta H_{исп.} > 0$, а объем при испарении возрастает ($\Delta V_{исп.} = V_n - V_{ж} > 0$), то производная $\frac{dP}{dT} > 0$, и, следовательно, с увеличением температуры давление насыщенного пара возрастает.

Для процесса испарения уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно преобразовать, приняв следующие приближения:

1. Поскольку объем пара V_n намного больше объема такого же количества жидкости $V_{ж}$, (например, для воды ($M = 18$ г/моль) молярный объем в парообразном состоянии при нормальных условиях $V_n = 22400$ см³, а молярный объем в жидком состоянии $V_{ж} = 18$ см³), то без большой погрешности можно пренебречь величиной $V_{ж}$ и принять, что $\Delta V_{исп.} = V_n$.

2. При не слишком высоких давлениях и температурах (вдали от критических) можно применить уравнение состояния для идеальных газов и к реальным системам. Тогда для 1 моля газа:

$$\Delta V_{исн} = V_n = \frac{RT}{P}, \quad (1.140)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Подставив (1.140) в (1.139) получим:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исн} \cdot P}{RT^2}, \quad (1.141)$$

которое после преобразования:

$$\frac{dP}{P \cdot dT} = \frac{\Delta H_{исн}}{RT^2} \quad (1.142)$$

принимает вид:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исн}}{RT^2}, \quad (1.143)$$

где $\Delta H_{исн}$ – теплота испарения 1 моля вещества, Дж/моль.

Аналогичное уравнение может быть получено и для процесса возгонки:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{возг}}{RT^2}. \quad (1.144)$$

Для расчетов применяется интегральная форма уравнения Клапейрона – Клаузиуса. В точных расчетах учитывается, что теплота испарения зависит от температуры: с повышением температуры теплота испарения понижается. При критической температуре теплота испарения равна нулю. Однако при температурах, далеких от критической, изменения $\Delta H_{исн}$ с температурой не очень велики. В небольшом интервале температур $\Delta H_{исн}$ можно считать постоянной величиной.

Интегрирование уравнения Клапейрона – Клаузиуса (1.143) в пределах от T_1 до T_2 , которым соответствуют давления P_1 и P_2 , при постоянном значении $\Delta H_{исн}$ позволяет получить уравнение (1.146):

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} \cdot dT, \quad (1.145)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.146)$$

Уравнение (1.146) может быть использовано для расчета $\Delta H_{исп}$, если известны давления насыщенного пара при двух температурах:

$$\Delta H_{исп} = -\frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad \text{или} \quad \Delta H_{исп} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{(T_2 - T_1)}. \quad (1.147)$$

Из уравнений (1.146) и (1.147) можно по известной теплоте испарения и данных о давлении насыщенного пара при одной температуре рассчитывать давление насыщенного пара при другой температуре или температуру кипения при заданном внешнем давлении.

Пример 1.5. Температура кипения метилового спирта равна 34,7 °С при давлении 200 мм рт. ст. и 49,9 °С при давлении 400 мм рт. ст. Рассчитать теплоту испарения и температуру кипения метилового спирта при нормальном давлении (760 мм рт. ст.).

Запишем исходные данные, присваивая параметрам соответствующие индексы и переводя температуру в градусы по шкале Кельвина:

$$T_1 = 34,7 + 273,2 = 307,9 \text{ К}; \quad P_1 = 200 \text{ мм рт. ст.};$$

$$T_2 = 49,9 + 273,2 = 323,1 \text{ К}; \quad P_2 = 400 \text{ мм рт. ст.}; \quad T_3 = ? \quad P_3 = 760 \text{ мм рт.ст.}$$

Рассчитываем теплоту испарения по формуле (1.148) по известным температурам кипения T_1 и T_2 при соответствующих давлениях P_1 и P_2 :

$$\Delta H_{исп.} = \frac{8,314 \cdot 307,9 \cdot 323,1 \cdot \ln \frac{400}{200}}{323,1 - 307,9} = 37717 \text{ Дж/моль}.$$

Для определения T_3 найденное значение теплоты испарения, известную пару значений T_1 , P_1 , а также величину P_3 подставляем в формулу, полученную после преобразования формулы (1.146):

$$\ln \frac{P_3}{P_1} = \frac{\Delta H_{исп.} \cdot (T_3 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_3}; \quad \ln \frac{760}{200} = \frac{37717 \cdot (T_3 - 307,9)}{8,314 \cdot 307,9 \cdot T_3};$$

$$T_3 \cdot \ln 3,8 = 14,734 \cdot (T_3 - 307,9);$$

$$1,335 T_3 = 14,734 T_3 - 4536,599; \quad 13,399 \cdot T_3 = 4536,599;$$

$$T_3 = 338,58 \text{ К} = 65,38 \text{ °С}.$$

При неопределенном интегрировании уравнения Клапейрона – Клаузиуса получим:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (1.148)$$

Обозначим величину $\frac{\Delta H_{исп}}{R} = A$, а константу интегрирования B . Тогда

$$\ln P = -A \cdot \frac{1}{T} + B. \quad (1.149)$$

Уравнение (1.149) позволяет вычислить давление насыщенного пара над жидкостью при любой температуре, если известны константы A и B . Константы A и B определяют на основе экспериментальных данных аналитическим или графическим методами.

Аналитический метод заключается в подстановке соответствующих пар значений P и T в уравнение (1.149). Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln P_1 = -A \cdot \frac{1}{T_1} + B \\ \ln P_2 = -A \cdot \frac{1}{T_2} + B, \end{cases} \quad (1.150)$$

совместное решение которых позволяет найти A и B .

Уравнение (1.149) отвечает линейной зависимости: $\ln P = f(1/T)$. Поэтому константы A и B линейного уравнения могут быть определены графически на основе построения данной зависимости (рис. 1.1). Тангенс угла наклона прямой равен константе A :

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(\ln P)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (1.151)$$

а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен постоянной интегрирования B (рис. 1.1). Графический метод позволяет усреднить полученные экспериментальные данные.

Найденное значение константы A может быть использовано для расчета теплоты испарения:

$$\Delta H_{исп.} = R \cdot A = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (1.152)$$

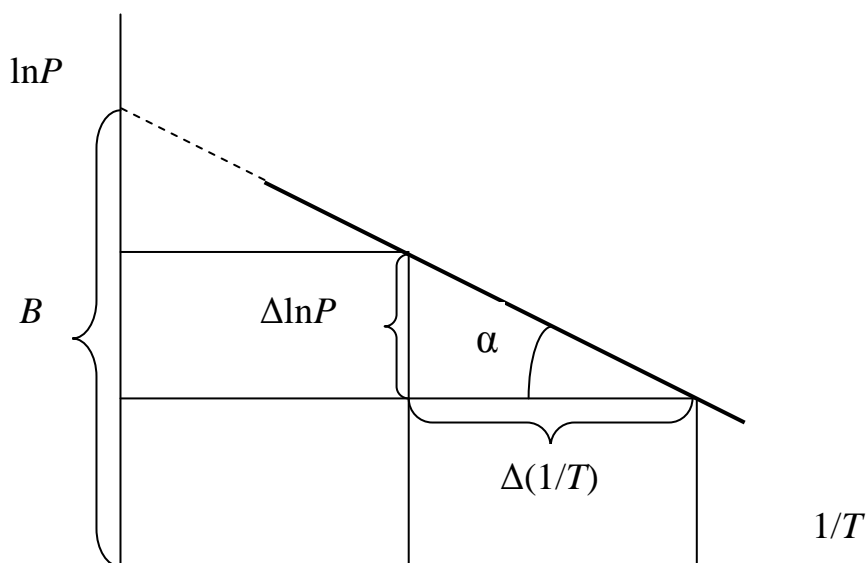


Рис.1.1. Зависимость $\ln P$ от $1/T$ при испарении

В соответствии с **правилом Трутона** молярная теплота испарения неполярных жидкостей (Дж/моль) связана с их температурой кипения при атмосферном давлении $T_{кип}^o$ (К) соотношением:

$$\frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип}^o} = \Delta S_{исп.} = 89,12 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (1.153)$$

то есть **молярные энтропии испарения неполярных жидкостей при атмосферном давлении в точках кипения постоянны**. Правило Трутона можно использовать для расчета теплоты испарения неполярных жидкостей:

$$\Delta H_{исп.} = 89,12 \cdot T_{кип.}^o \quad (1.154)$$

Это правило не выполняется в случае полярных (ассоциированных) жидкостей (вода, аммиак, спирты), для них величина $\Delta S_{исп.}$ всегда имеет более высокое значение. Поэтому теплота испарения полярной жидкости всегда выше теплоты испарения, вычисленной по правилу Трутона, в связи с тем, что на разрушение ассоциатов затрачивается дополнительное количество

энергии. Оценку полярности жидкости (полярная или неполярная) можно получить, если сравнить найденное значение теплоты испарения жидкости с теплотой испарения, вычисленной по правилу Трутона.

1.7.3. Диаграммы фазовых состояний

Фазовые равновесия удобно изображать и анализировать с помощью диаграмм фазового состояния. Диаграммы состояния строятся по экспериментальным данным и представляют графические зависимости какого-либо свойства системы от внешних факторов или от концентрации веществ. Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, наличие вновь образующихся соединений и их состав. При этом анализ осуществляется без выделения индивидуальных компонентов из изучаемых систем.

Анализ диаграмм основывается на принципах непрерывности и соответствия, введенных Н. С. Курнаковым при рассмотрении диаграмм плавкости. **Принцип непрерывности** заключается в том, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства фаз изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменяется характер или число фаз; при появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачкообразно. В соответствии с **принципом соответствия** каждой фазе или комплексу равновесных фаз на диаграмме соответствует определенный геометрический участок (точка, линия, область на плоскости или в пространстве). Точка на диаграмме, показывающая значение параметров, характеризующих данное равновесное состояние системы, называется **фигуративной**.

Тип диаграммы определяется количеством компонентов, их взаимной растворимостью, возможностью образования между компонентами химических соединений.

1.7.3.1. Диаграммы фазового состояния однокомпонентных систем

Фазовое состояние однокомпонентной системы зависит от температуры и давления. При этом в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса между этими параметрами существует взаимно однозначное соответствие, которое может быть графически отображено в виде кривых в координатах $P - T$.

На рис. 1.2 в качестве примера приведена диаграмма фазового состояния воды при невысоких давлениях.

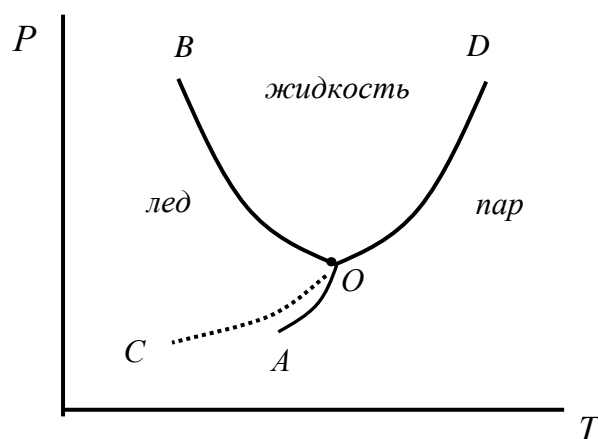


Рис. 1.2. Диаграмма фазового состояния воды при невысоких давлениях

Линия OA соответствует равновесию между льдом и паром (линия возгонки и сублимации). Линия OB характеризует равновесие между льдом и жидкой водой (линия плавления и кристаллизации). Кривая OD соответствует равновесию между жидкой водой и паром (линия испарения и конденсации). Линия OC соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром, которое является термодинамически неустойчивым.

Линии делят поверхность диаграммы на области, соответствующие твердому, жидкому и газообразному состояниям. Наклон линии плавления обусловлен знаком производной dT/dP . Как указывалось выше, для воды эта величина является отрицательной в связи с тем, что объем льда больше объема жидкости для одного и того же количества воды, поэтому, как

это видно из графика (линия OB) при увеличении внешнего давления температура плавления льда понижается. В точке O в равновесии находятся три фазы (тройная точка). В отсутствие воздуха тройной точке воды соответствуют $T = 273,16\text{ K}$ и $P = 610,48\text{ Па}$.

На рис. 1.3 в качестве примера схематически представлена диаграмма фазового состояния диоксида углерода, для которого производная $dT/dP > 0$. В этом случае с увеличением давления температура плавления повышается (кривая OB).

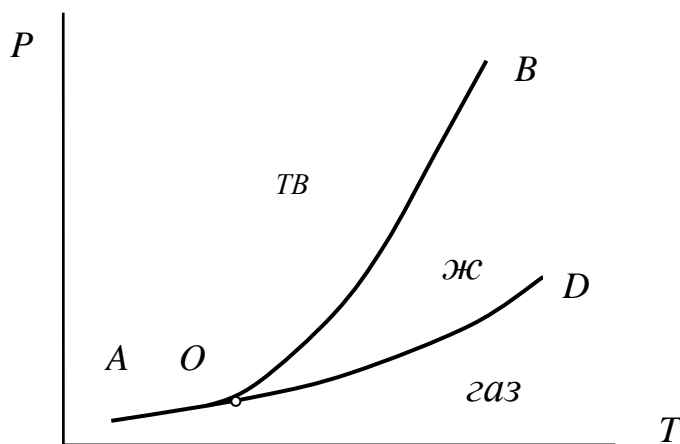


Рис. 1.3. Диаграмма фазового состояния диоксида углерода

Правило фаз Гиббса (1.128) для однокомпонентной системы может быть записано следующим образом:

$$S = K - f + 2 = 1 - f + 2 = 3 - f. \quad (1.155)$$

Для каждой однофазной области $S = 2$, то есть в пределах соответствующего поля можно независимо изменять температуру и давление, и это не вызовет изменения фазового состояния. Для двухфазных равновесий, графически представленных линиями на диаграмме, число степеней свободы $S = 1$, что указывает на взаимно однозначное соответствие температур и давлений при фазовых переходах, описываемое соответствующими уравнениями Клапейрона-Клаузиуса. Число степеней свободы для системы в тройной точке $S = 0$ ($f = 3$), то есть такая система существует в равнове-

сии при строго определенных условиях – определенных значениях P и T (система безвариантна).

1.7.3.2. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем представляют собой графические зависимости температур начала и окончания кристаллизации (температур начала или окончания плавления) от химического состава систем, полученные в условиях постоянства давления.

Построение диаграмм плавкости проводится на основе *термического анализа расплавов* различного состава путем изучения *кривых охлаждения*, графически отображающих зависимости температур охлаждаемых расплавленных образцов от времени. Так как кристаллизация сопровождается тепловым экзотермическим эффектом (теплота выделяется), замедляющим процесс охлаждения, на кривых охлаждения расплавов различного состава наблюдаются перегибы, площадки, пики, соответствующие началу и окончанию кристаллизации. На рис. 1.4 представлены примеры ряда кривых охлаждения. В случае равновесного охлаждения при постоянном составе жидкой фазы (чистые вещества или смеси эвтектического состава) на кривых при кристаллизации компонентов наблюдаются площадки (температура фазового перехода постоянна) – кривые 1 (кристаллизуется чистое вещество) и 3 (эвтектический состав) (рис. 1.4).

Расплавы неэвтектического состава кристаллизуются в некотором интервале температур, так как при кристаллизации состав жидкой фазы меняется. В этом случае на кривых охлаждения появляется перегиб, соответствующий началу кристаллизации. После завершения кристаллизации и прекращения тепловыделения ход кривой охлаждения изменяется, что приводит к возникновению на ней нового перегиба (кривая 2 на рис. 1.4). *Появление пиков* на кривых охлаждения происходит вследствие переохлаждения систем с последующим образованием центров зарождения кристаллов. Происходящее затем

повышение температуры связано с выделением теплоты кристаллизации (кривая 4 на рис. 1.4).

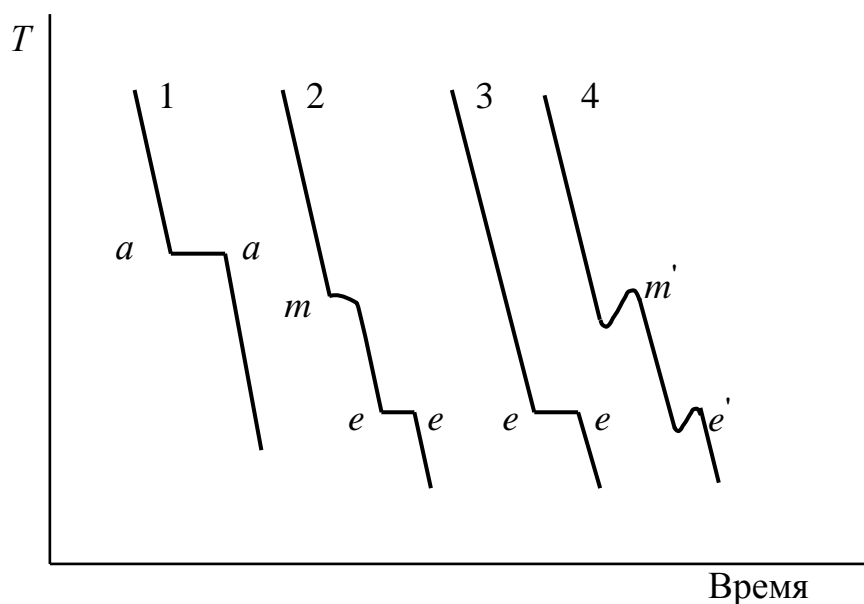


Рис. 1.4. Кривые охлаждения расплавов

В этом случае за температуру начала и окончания кристаллизации принимают температуры, соответствующие возникающим максимумам на кривых охлаждения (точки m' и e').

Из основного закона равновесия фаз Гиббса следует, что для двухкомпонентной системы при $P = \text{const}$ в соответствии с уравнением (1.129) число степеней свободы

$$S = 2 - f + 1 = 3 - f. \quad (1.156)$$

Следовательно, в данном случае число равновесных фаз не может быть больше $f = 3$ (при $S = 0$), а число степеней свободы не может быть больше $S = 2$ (при $f = 1$). Переменными являются температура и состав фаз. Для выделения твердой фазы из расплава (для образования двухфазной системы ($f = 2$)) необходимо изменять либо температуру, либо концентрации компонентов ($S = 1$).

При построении диаграмм плавкости двухкомпонентных систем составы системы задаются на оси абсцисс, а температуры начала и окончания кристаллизации систем соответствующих составов – на оси ординат.

При этом начало и конец отрезка оси абсцисс соответствуют чистым компонентам, промежуточные точки оси абсцисс отвечают составам двухкомпонентных систем (рис. 1.5 – 1.9). Точки, соответствующие температурам начала кристаллизации расплавов различного состава, соединяются линией, которая носит название *линии ликвидуса*. При соединении точек на диаграмме, характеризующих окончание кристаллизации, получают еще одну линию – *линию солидуса*. Линии ликвидуса и солидуса разделяют область диаграммы на участки, соответствующие определенным фазовым состояниям.

К основным типам диаграмм плавкости относятся диаграммы с эвтектикой, с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах, с конгруэнтно (без разложения) и инконгруэнтно (с разложением) плавящимися химическими соединениями.

На рис. 1.5 схематически представлены характерные кривые охлаждения (а) и, построенная на их основе, *диаграмма плавкости двухкомпонентной системы при неограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии без образования между ними химических соединений* (б).

При отсутствии растворимости компонентов в твердом состоянии и образования химических соединений добавление одного компонента к другому всегда приводит к уменьшению температуры кристаллизации исходной системы. При охлаждении такой двухкомпонентной системы *последовательность кристаллизации компонентов из жидкой фазы* зависит от насыщенности расплава тем или иным компонентом (от взаимной растворимости компонентов).

Линия T_AET_B изображает зависимость температуры начала кристаллизации от состава системы (*линия ликвидуса*). Она состоит из двух ветвей. Линия T_AE соответствует равновесию расплава с кристаллами вещества А. Линия T_BE соответствует равновесию расплава с кристаллами вещества В.

Выше линии T_AET_B на диаграмме располагается область, соответствующая существованию жидкого расплава (область I).

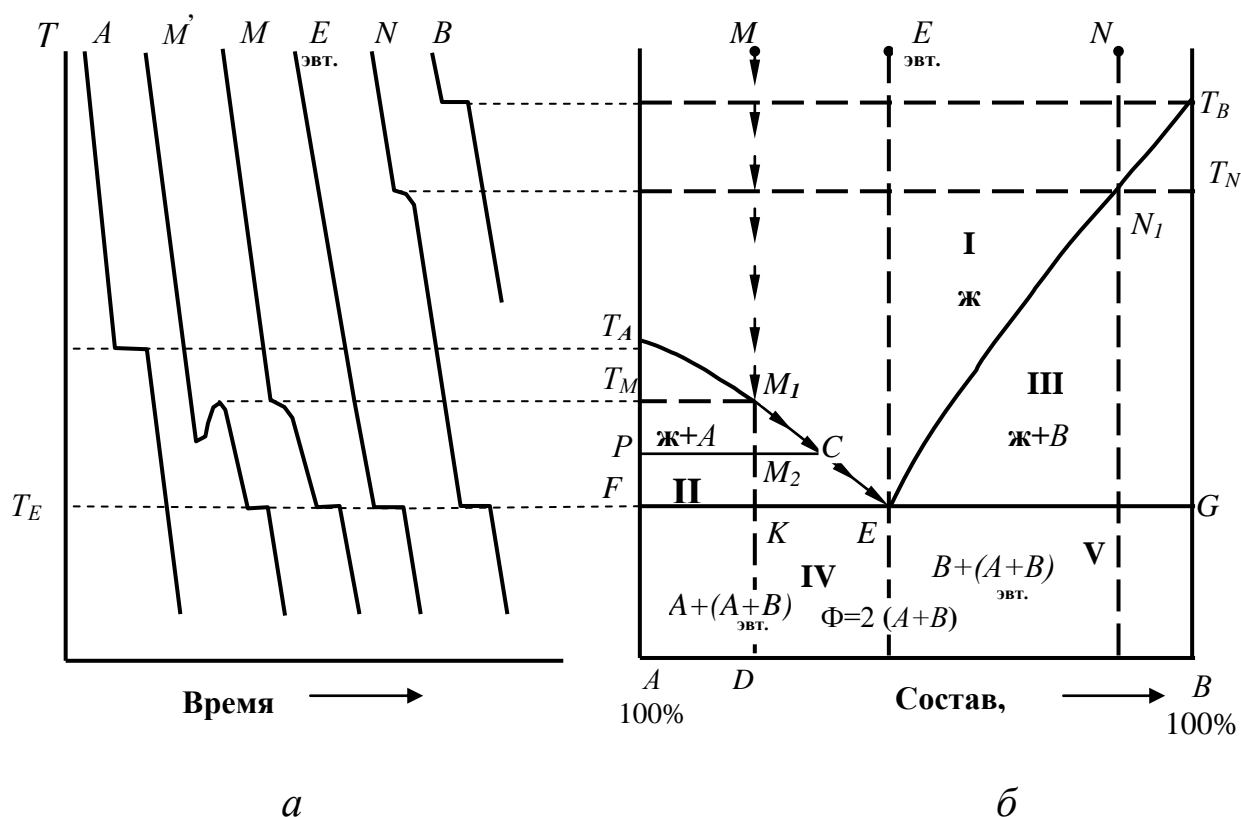
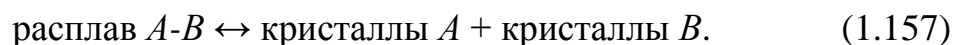


Рис. 1.5. Кривые охлаждения (а) и, построенная на их основе диаграмма плавкости двухкомпонентной системы при неограниченной растворимости в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии, компоненты не образуют химических соединений (б);

а: А – кривая охлаждения чистого компонента А; В – кривая охлаждения чистого компонента В; М, N – кривые охлаждения промежуточных составов, соответствующих точкам М и N, соответственно; М' – кривая охлаждения промежуточного состава, соответствующего точке М для случая переохлаждения расплава; Е – кривая охлаждения расплава эвтектического состава

Для области I число степеней свободы $S = 2 - 1 + 1 = 2$, то есть в пределах поля можно изменять температуру и состав системы без изменения числа и вида фаз. Области II и III соответствуют двухфазному состоянию системы, состоящей в этом случае из кристаллов вещества А и расплава (область II) и из кристаллов вещества В и расплава (область III). Для двухфазных состояний $S = 1$. Это означает, что каждому составу расплава соответствует своя температура начала кристаллизации, и наоборот.

Точка E на диаграмме – точка пересечения двух ветвей линии ликвидуса характеризует температуру кристаллизации и состав эвтектики. Для **эвтектического состава** при температуре кристаллизации эвтектики расплав насыщен обоими компонентами, и происходит их одновременная кристаллизация при постоянном соотношении компонентов в жидкой фазе (расплаве) и в твердом состоянии. В этом случае в системе в равновесии находятся три фазы (расплав, кристаллы A и B). $S = 2 - 3 + 1 = 0$, то есть система нонвариантная, и изменение любого параметра (состава, температуры) приведет к изменению числа фаз. Таким образом, **эвтектикой** называется механическая смесь кристаллов, которые одновременно выпадают из жидкости соответствующего состава (эвтектического) вследствие равновесного процесса:



Эвтектический состав полностью затвердевает при постоянной температуре, подобно чистому компоненту (кривая охлаждения E на рис. 1.5). В связи с тем, что кристаллы A и B при кристаллизации выпадают одновременно, у них нет условий для роста. Поэтому эвтектическая смесь имеет мелкокристаллическое строение, что определяет ряд ее свойств, в том числе, механическую прочность.

Линия FG изображает зависимость температуры окончания кристаллизации при охлаждении (или начала плавления при нагревании) от состава (**линия солидуса**). Ниже линии солидуса находится фазовое поле твердого состояния системы ($IV + V$), отвечающее сосуществованию двух твердых фаз (кристаллы A и кристаллы B). Область IV соответствует крупным кристаллам вещества A , которые сначала выпадали в твердом состоянии индивидуально, и эвтектики, представляющей собой механическую смесь мелких кристаллов веществ A и B . Область V соответствует крупным кристаллам вещества B , которые сначала выпадали в твердом состоянии индивидуально, и эвтектики.

Диаграммы позволяют провести анализ процесса кристаллизации расплавов. Например, при охлаждении расплава состава, заданного точкой M , фигуративная точка системы в целом движется вниз по прямой MD . В точке ее пересечения с линией ликвидуса (точка M_1) определяется температура начала кристаллизации компонента A (T_M). По мере кристаллизации компонента A жидкость (расплав) обогащается компонентом B . Так как при кристаллизации состав жидкой фазы изменяется, то происходит и снижение температуры кристаллизации расплава. Состояние расплава (температура и состав) при кристаллизации изменяется по линии ликвидуса до температуры T_E и соответствующего ей эвтектического состава. Например, при достижении системой состояния, характеризуемого фигуративной точкой M_2 , в равновесии будут находиться кристаллы A (точка P) и расплав, соответствующий точке C . Прямые, соединяющие точки, соответствующие фазам, находящимся в равновесии, называются **конодами**. Для данного примера – это прямая PC . При температуре T_E концентрация компонента B настолько увеличивается, что расплав становится насыщенным и этим компонентом. Поэтому происходит его выделение в виде кристаллов из расплава наряду с компонентом A при соотношении, соответствующем эвтектическому (точка E). После окончания кристаллизации всей системы при температуре T_E дальнейшее охлаждение будет приводить к снижению температуры системы в твердом состоянии, и фигуративная точка будет двигаться по линии KD .

Аналогично происходит процесс кристаллизации расплава, заданного точкой N . Однако первым компонентом, выпадающим из расплава при охлаждении за счет насыщения раствора будет компонент B , а состав жидкой фазы вследствие ее обогащения компонентом A при кристаллизации будет изменяться по ветви линии ликвидуса N_1E до температуры T_E , при которой состав расплава становится эвтектическим, и из него наряду с компонентом B будет кристаллизоваться компонент A . Таким образом, кристаллиза-

ция всех расплавов системы $A-B$ при отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии заканчивается при температуре T_E . Это объясняется тем, что при охлаждении расплава любого состава до этой температуры жидкая фаза имеет один и тот же состав, отвечающий эвтектике.

На рис. 1.6 представлены характерные кривые охлаждения и построенная на их основе **диаграмма плавкости двухкомпонентной системы при неограниченной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии без образования между компонентами химических соединений**. В этом случае кривые охлаждения для чистых компонентов имеют обычный вид, а на кривой охлаждения любого промежуточного состава при начале кристаллизации появляется перегиб вследствие замедления охлаждения за счет выделения теплоты кристаллизации, а после окончания кристаллизации вследствие прекращения тепловыделения на кривой охлаждения появляется второй излом (кривая охлаждения для состава M). Выше линии ликвидуса $T_A L T_B$ находится область, соответствующая жидкофазному гомогенному состоянию системы. Ниже линии солидуса $T_A S T_B$ расположена область существования твердого раствора. Между линиями солидуса и ликвидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. В этом случае при кристаллизации в системе не происходит образование эвтектической смеси. Например, при охлаждении расплава, обозначенного на диаграмме точкой M , до температуры T_I система остается в жидком состоянии. При температуре T_I из расплава состава, соответствующего точке m , выпадают кристаллы твердого раствора, имеющего состав, характеризуемый точкой n (точка пересечения изотермы с линией солидуса). Состав образующихся кристаллов отличается от состава жидкой фазы, из которой они образуются. В твердый раствор в большей степени переходит более тугоплавкий компонент (в данном случае – это компонент B). По мере

понижения температуры от T_1 до T_2 состав расплава изменяется по линии ликвидуса от точки m до точки k , а состав кристаллов твердого раствора, находящихся в равновесии с расплавом (жидкостью), будет изменяться по линии солидуса от точки n до точки l . Последние капли жидкости будут при T_2 иметь состав, характеризуемый точкой k .

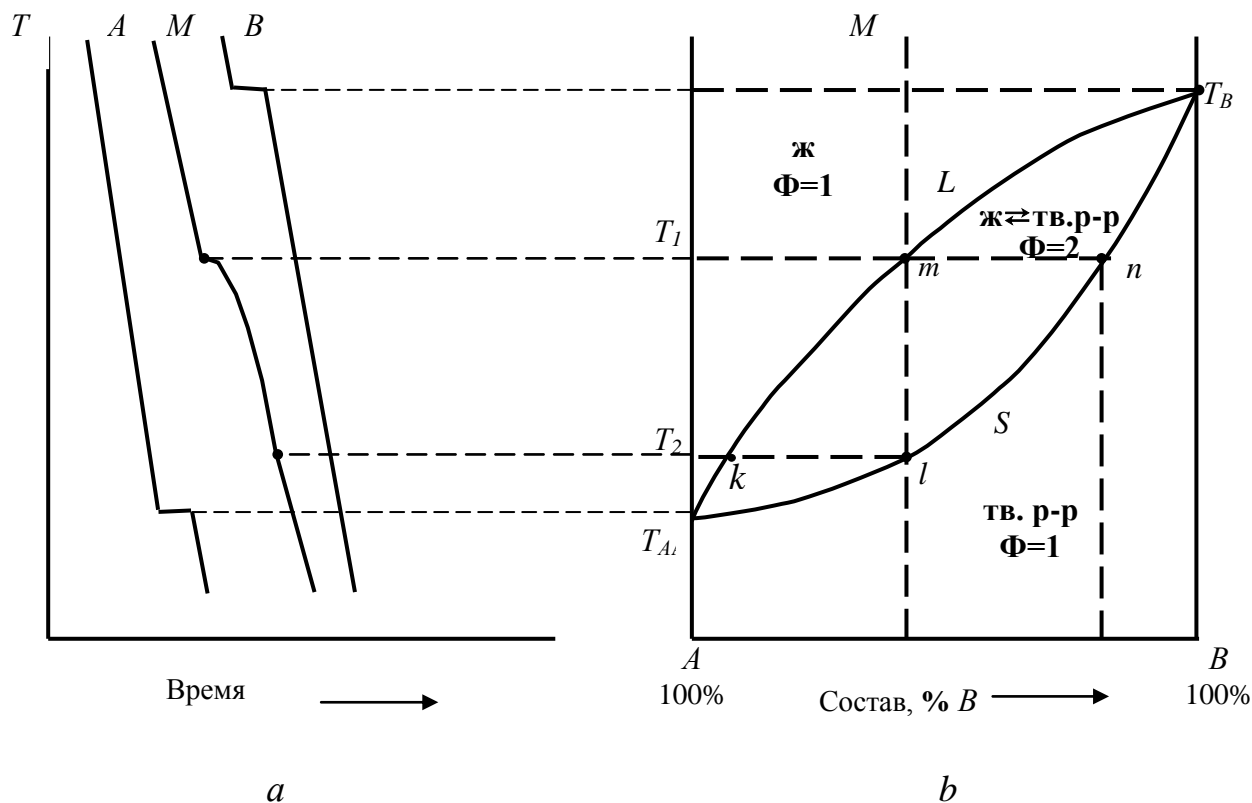


Рис. 1.6. Диаграмма плавкости для систем при неограниченной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии без образования между компонентами химических соединений

Дальнейшее понижение температуры системы не будет сопровождаться изменениями фазового состава. То обстоятельство, что во всем интервале температур $T_A \div T_B$ состав сосуществующих твердой и жидкой фаз отличаются друг от друга, позволяет осуществлять **дробную кристаллизацию**. Повторение такой кристаллизации, то есть операций расплавления и последующего отделения кристаллизующихся растворов позволяет выделять один из компонентов в более чистом состоянии.

Представленные на рис. 1.5 и 1.6 диаграммы плавкости двухкомпонентных систем относятся к двум крайним случаям по растворимости компонентов в твердом состоянии. Однако в большинстве случаев компоненты имеют ограниченную растворимость друг в друге в твердом состоянии. На рис. 1.7 схематично представлена *диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии, ограниченной растворимостью в твердом состоянии, без образования химического соединения.*

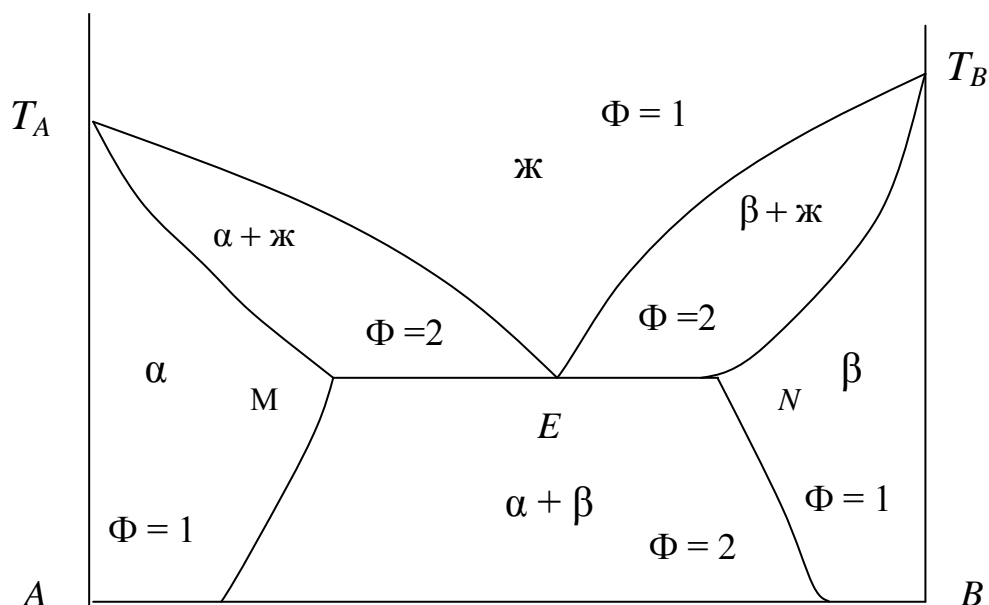


Рис. 1.7. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии, ограниченной растворимостью в твердом состоянии, без образования химического соединения

Как видно, данная диаграмма сочетает элементы двух диаграмм плавкости. Линия ликвидуса $T_A E T_B$ характеризует температуру начала кристаллизации в зависимости от состава двухкомпонентной системы. На диаграмме показаны две области гомогенности в твердом состоянии, которые соответствуют растворам компонента B в A (твердому раствору α) и компонента A в B (твердому раствору β). Линия MN – линия солидуса соответствует кристаллизации эвтектики, которая представляет собой смесь

двух растворов α и β . Ниже этой линии находится область, которая соответствует двухфазному состоянию.

Если компоненты A и B могут образовать устойчивое твердое химическое соединение A_xB_y , которое способно плавиться без разложения, то такие соединения называются **конгруэнтно плавящимися**. На рис. 1.8 представлена **диаграмма плавкости двухкомпонентных систем с устойчивым химическим соединением при неограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии**.

В этом случае на диаграмме плавкости на кривой ликвидуса появляется максимум, который называется **сингулярной точкой** (точка C рис. 1.8).

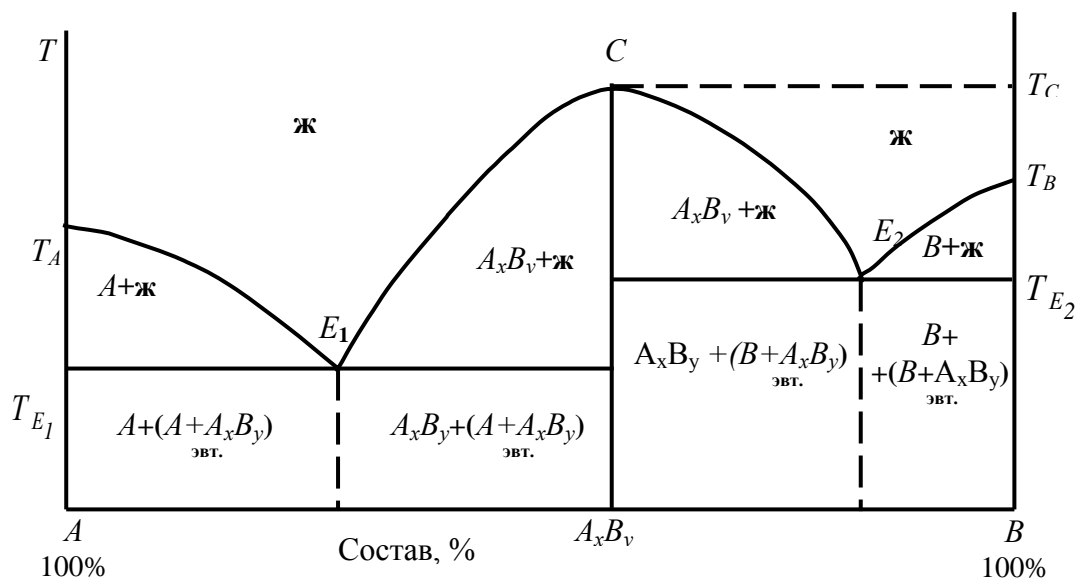


Рис. 1.8. Диаграмма плавкости с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

Соответствующий точке C состав характеризует состав химического соединения A_xB_y . Для этой точки состав расплава совпадает с составом кристаллов, выделяющихся при охлаждении системы. Чем выше положение максимума на диаграмме, тем устойчивее образующееся химическое соединение. По обе стороны максимума находятся две эвтектики. Диаграмму плавкости в данном случае можно рассматривать как состоящую из двух самостоятельных диаграмм для следующих систем: компонент A – химическое соединение A_xB_y и

компонент B – химическое соединение A_xB_y . В каждой системе имеется своя эвтектика с соответствующей температурой ее кристаллизации, что отражено на диаграмме. На областях диаграммы, представленной на рис. 1.8, указаны фазы, которые находятся в равновесии при соответствующих составах систем и температурах.

На рис. 1.9 представлена *диаграмма плавкости двухкомпонентных систем с неустойчивым химическим соединением при неограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии*.

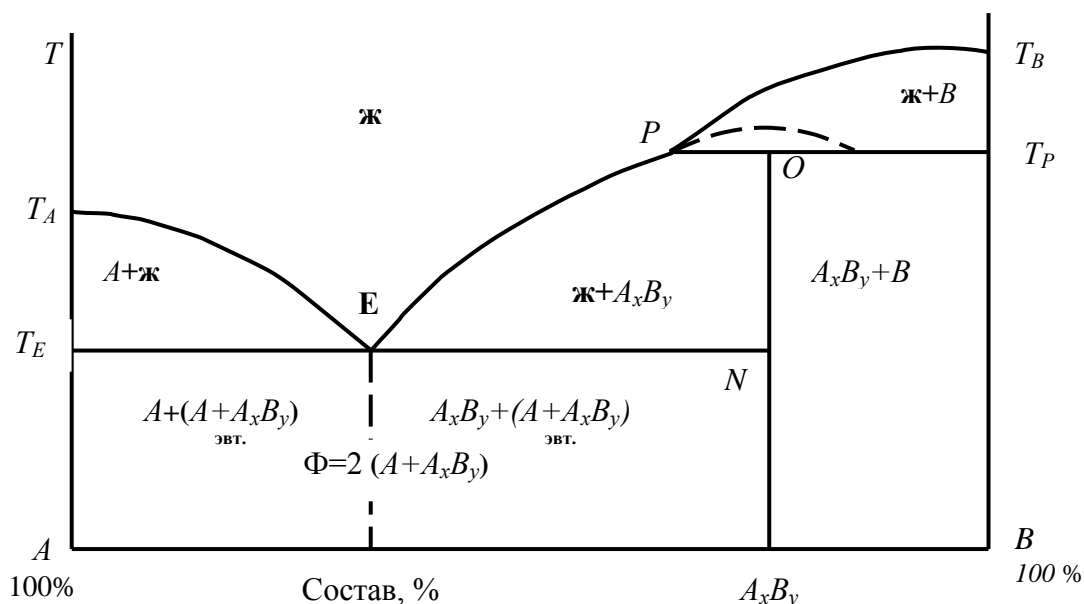
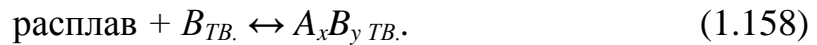


Рис. 1.9. Диаграмма плавкости с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

При образовании компонентами A и B химического соединения A_xB_y , плавящегося с разложением (*инконгруэнтно*), на линии ликвидуса диаграммы плавкости (рис.1.9) возникает перегиб, отмеченный точкой P . Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение A_xB_y устойчиво только ниже температуры T_P . Поэтому при повышении температуры выше T_P это твердое соединение распадается с образованием двух фаз, в данном случае: кристаллов компонента B и расплава соответствующего состава. Точка перегиба P называется *перитектической*, и ей соответствует равновесие:



В отличие от эвтектической точки, в которой одновременно выпадают две твердые фазы, в перитектической точке одна твердая фаза (соединение $A_x B_y$) выпадает, а другая (выпавшие ранее кристаллы вещества B) растворяется. Система в этой точке и на всей перитектической прямой PT_P инвариантная ($S = 2 - 3 + 1 = 0$). Пунктирной линией (со скрытым максимумом) на диаграмме показано возможное положение сингулярной области. На представленной в качестве примера диаграмме для рассматриваемого случая (рис. 1.9) указаны фазы, которые находятся в равновесии при соответствующих составах систем и температурах.

Представленные диаграммы графически характеризуют крайние случаи систем. На практике существуют системы с ограниченной растворимостью как в твердом, так и в жидком состоянии с образованием ряда химических соединений, поэтому соответствующие им кривые охлаждения и построенные на их основе диаграммы плавкости имеют более сложный вид.

С помощью диаграмм фазового состояния можно определять не только составы и виды равновесных фаз, но и количественные соотношения между ними. Это делается с помощью **правила рычага**: *отношение количества одной фазы к количеству другой фазы, находящейся с ней в равновесии, равно обратному отношению отрезков на коноде, разделенной точкой, характеризующей общий состав системы.*

Рассмотрим применение правила рычага для гетерогенных (двухфазных) систем, диаграммы которых представлены на рис. 1.10.

Фигуративной точке M (рис. 1.10, *a*) соответствуют две фазы, находящиеся в равновесии: кристаллы A (точка T_1) и расплав состава, соответствующего точке N . В соответствии с правилом рычага:

$$\frac{\text{масса кристаллов } A}{\text{масса расплава } (N)} = \frac{MN}{MT_1}. \quad (1.159)$$

Фигуративной точке P (рис. 1.10, б) соответствуют две фазы, находящиеся в равновесии: расплав состава, соответствующего точке C , и кристаллы состава, соответствующего точке D . Находим соотношение между этими фазами по правилу рычага:

$$\frac{\text{масса кристаллов (D)}}{\text{масса расплава (C)}} = \frac{PC}{PD}. \quad (1.160)$$

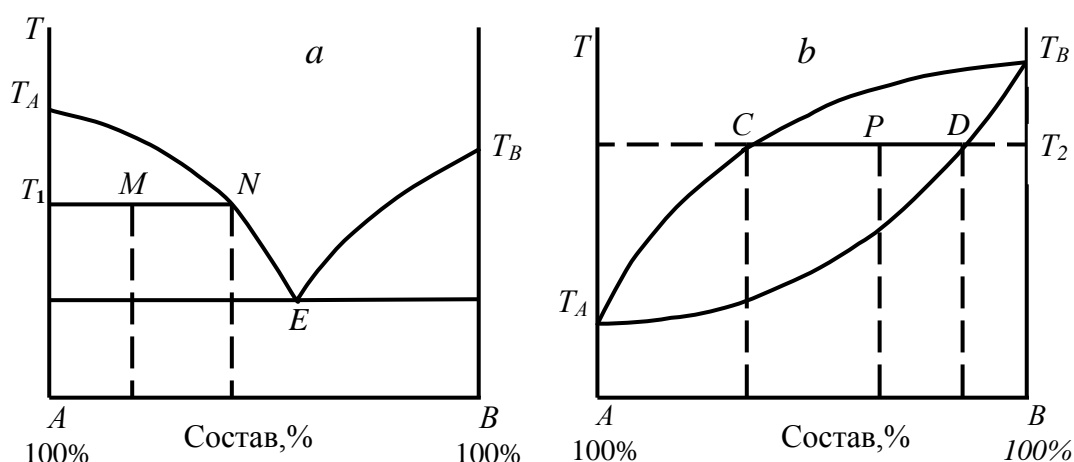


Рис.1.10. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем.
Применение правила рычага

Знание рассчитанного соотношения между фазами позволяет найти при известном составе равновесных фаз количество каждого компонента в равновесных системах.

1.7.3.3. Построение диаграмм фазового состояния трехкомпонентных систем

Для построения графических зависимостей каких-либо свойств от состава трехкомпонентных систем Гиббс предложил использовать равносторонний треугольник, с помощью которого задается состав систем. При этом вершины равностороннего треугольника отвечают чистым компонентам (например, A , B , C рис. 1.11); точки на сторонах треугольника соответствуют составам бинарных смесей ($A - B$, $B - C$, $A - C$); точки, лежащие внутри треугольника, выражают состав трехкомпонентных систем. Таким образом, ка-

ждая точка равностороннего треугольника концентраций отвечает определенному составу системы, а соответствующее свойство может отражаться на плоскости равностороннего треугольника или откладываться по вертикали. В последнем случае совокупность таких точек, соответствующих величине свойства, в пространстве образует криволинейную поверхность, располагающуюся внутри трехгранной прямоугольной призмы.

Содержание каждого компонента может быть задано или определено с помощью методов Гиббса и Розебома. Эти методы основаны на геометрических свойствах равностороннего треугольника. *Метод Гиббса* исходит из того, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте данного треугольника, которая принимается за 100 %. Для определения состава трехкомпонентной системы по данному способу из точки, характеризующей состав, проводятся перпендикуляры на каждую из сторон (рис. 1.11).

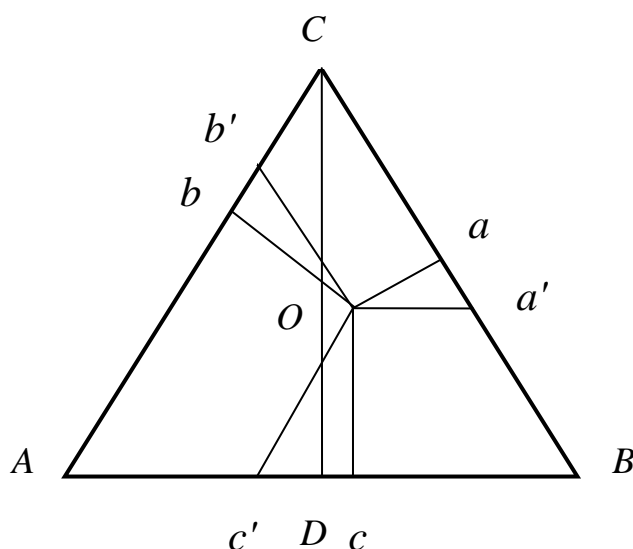


Рис. 1.11. Определение состава трехкомпонентной системы по способу Гиббса и по способу Розебома

Длина каждого перпендикуляра, опущенного на данную сторону, пропорциональна содержанию компонента, отвечающего вершине, лежащей против этой стороны, а отношение длины перпендикуляра к длине высоты будет равно концентрации компонента. Например, состав трехкомпонентной систе-

мы, характеризуемой точкой O на рис. 1.11, может быть рассчитан следующим образом:

$$Oa + Ob + Oc = CD; \quad (1.161)$$

$$A, \% = \frac{Oa}{CD} \cdot 100; \quad B, \% = \frac{Ob}{CD} \cdot 100; \quad C, \% = \frac{Oc}{CD} \cdot 100; \quad (1.162)$$

где Oa, Ob, Oc – длины перпендикуляров, соответствующие компонентам A, B, C ; CD – высота равностороннего треугольника.

По **методу Розебома** из данной точки проводятся отрезки, параллельные сторонам треугольника. Сумма этих отрезков равна стороне треугольника и принимается за 100%. Длина каждого отрезка, проведенного к данной стороне, отвечает содержанию компонента, находящегося в вершине, противоположной этой стороне (рис. 1.11). Например, состав трехкомпонентной системы, отвечающей точке O на рис. 1.11 может быть рассчитан следующим образом:

$$Oa' + Ob' + Oc' = AB \text{ (AC или BC)}; \quad (1.163)$$

$$A, \% = \frac{Oa'}{AB} \cdot 100; \quad B, \% = \frac{Ob'}{AB} \cdot 100; \quad C, \% = \frac{Oc'}{AB} \cdot 100. \quad (1.164)$$

Наиболее удобным для практического использования является разновидность метода Розебома, иллюстрируемого на рис. 1.12.

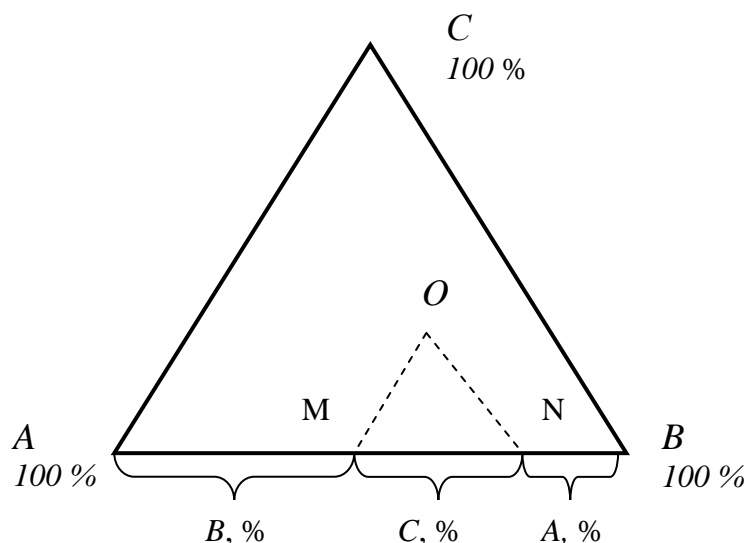


Рис. 1.12. Определение состава трехкомпонентной смеси с применением разновидности метода Розебома

По этому методу из точки O проводят две прямые, параллельные двум сторонам треугольника, до пересечения с третьей стороной – $OM \parallel AC$; $ON \parallel BC$ (рис. 1.12). При этом третья сторона разбивается на отрезки, соответствующие содержанию всех трех компонентов. Методы Гиббса и Розебома приводят к одинаковому результату.

При построении и анализе диаграмм фазового состояния систем используются следующие **свойства линий внутри равностороннего треугольника**, иллюстрируемые на рис. 1.13:

1. Все точки прямой, проходящей через одну из вершин треугольника к противоположной стороне, отвечают постоянному соотношению компонентов, характеризуемых двумя другими вершинами.

Например, все точки прямой CD соответствуют соотношению компонентов $\frac{A}{B} = \frac{2}{8}$ (рис. 1.13). При движении по этой прямой меняется концентрация всех трех компонентов.

2. Все точки прямой, проходящей параллельно одной из сторон треугольника, характеризуются одинаковой концентрацией компонента, обозначенного на вершине треугольника, противоположной данной стороне.

Например, все точки прямой MN ($MN \parallel AB$) соответствуют постоянному содержанию компонента C (50 %).

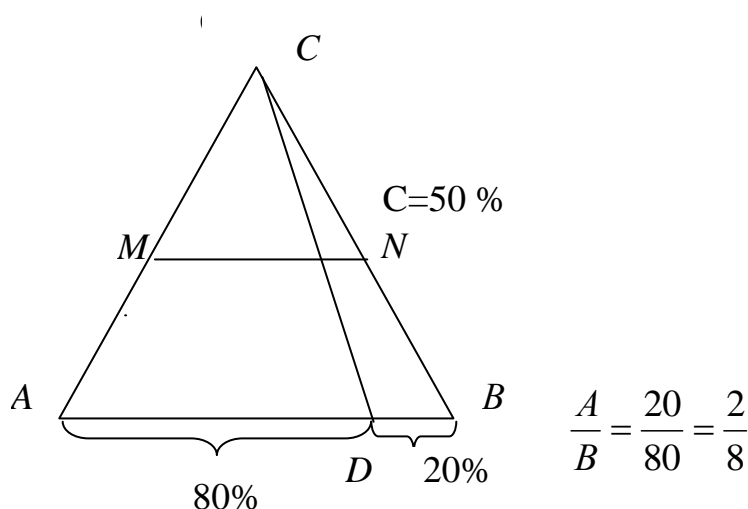


Рис. 1.13. Иллюстрация свойств линий внутри равностороннего треугольника

На рис. 1.14 в качестве примера представлена *диаграмма трехкомпонентной системы, построенная при условии постоянства давления и температуры, отражающая взаимную растворимость компонентов для случая ограниченной растворимости компонентов А и В друг в друге*. Область I соответствует составам, образующим однородную (однофазную) систему. Область II отвечает гетерогенному состоянию. Система, характеризующаяся точкой, лежащей в области гетерогенности, существует в виде двух однородных фаз (растворов) различного состава. Фазы, находящиеся в равновесии в гетерогенной системе, называются *сопряженными*. Их составы отражаются точками на *линии расщепления*, разделяющей области гетерогенности и гомогенности. Эти точки, а также точка, которой соответствует суммарный состав трехкомпонентной системы, лежат на диаграмме на одной прямой – конноде. Соотношение количеств сопряженных растворов для состава, характеризуемого точкой в области гетерогенности, может быть определено по правилу рычага.

Изучая растворимость при разных температурах, можно построить диаграмму в пространстве.

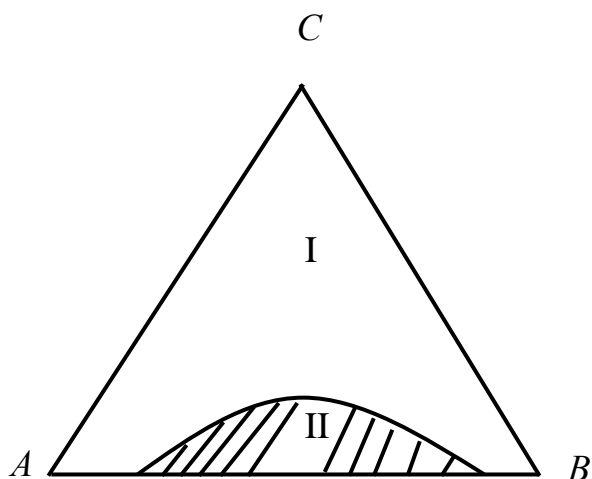


Рис. 1.14. Пример диаграммы трехкомпонентной системы, отражающей взаимную растворимость:

область I – соответствует гомогенному состоянию (образование раствора);
 область II – соответствует гетерогенному состоянию (расщепление)

В этом случае по вертикали к треугольнику, лежащему в основании, откладывается температура, а равносторонние треугольники с диаграммами на плоскостях, полученными при разных температурах, располагают в пространстве друг над другом на расстояниях, соответствующих температурам. Совокупность линий образует в пространстве криволинейную поверхность, входящую в состав объемной фигуры, расположенной в трехгранной прямоугольной призме (рис. 1.15). Над поверхностью располагается область, соответствующая гомогенному состоянию системы, а под поверхностью находится область, соответствующая гетерогенному состоянию. Любая точка объемной диаграммы соответствует системе с однозначно определенными составом и температурой. Объединив фигуративные точки при одной температуре, получим в объеме призмы кривые, называемые изотермами. Изотермы, полученные для разных температур, могут быть спроектированы на плоскость основания. Примеры пространственной диаграммы, характеризующей взаимную растворимость при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$), а также проекций изотерм пространственной диаграммы на плоскость треугольника Гиббса приведены на рис. 1.15 и 1.16 (заштрихованная область соответствует гетерогенному состоянию).

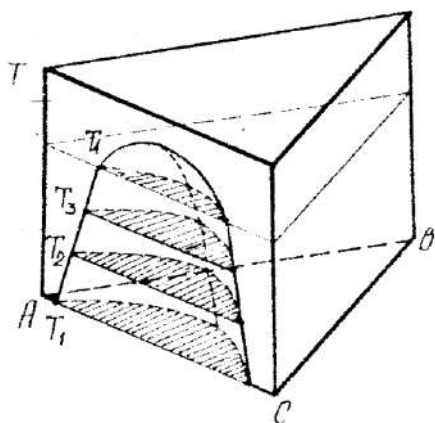


Рис. 1.15. Пространственная диаграмма состояния трехкомпонентной системы

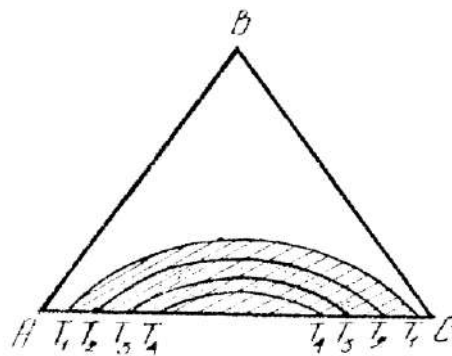


Рис. 1.16. Проекция изотерм пространственной диаграммы на плоскость треугольника Гиббса

Каждая плоскость, по вертикальным координатам которой откладывается температура, представляет собой диаграмму плавкости одной из трех двухкомпонентных систем. Три криволинейные поверхности $T_A E_1 E E_2$,

$T_BE_1EE_3$, $T_CE_2EE_3$ соответствуют началу кристаллизации, соответственно, чистых компонентов A , B , C . Они образуют поверхность ликвидуса.

Линии пересечения смежных поверхностей отражают изменения концентрации расплавов, насыщенных одновременно двумя компонентами при изменении температуры. Эти три кривые E_1E , E_2E , E_3E отвечают кристаллизации двойных эвтектик. Они пересекаются в точке E , соответствующей равновесию расплава с кристаллами всех трех компонентов ($f = 4$). При температуре точки E происходит кристаллизация тройной эвтектики. Через эту точку параллельно основанию трехгранной призмы проходит поверхность солидуса, соответствующая окончанию кристаллизации. Между поверхностями ликвидуса и солидуса находится область гетерогенного состояния, в которой в равновесии находятся кристаллы и расплавы.

Число степеней свободы в точке E равно 0 ($S = K - f + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$). Тройная эвтектика представляет собой смесь крупных кристаллов A , B , C и смесь мелких кристаллов этих же компонентов. Температура кристаллизации эвтектики ниже температуры кристаллизации индивидуальных компонентов. Поэтому эвтектики таких металлов, как свинец, висмут, олово, кадмий, используют в качестве припоев и легкоплавких сплавов. Например, сплав Вуда, состоящий из данных элементов, при их эвтектическом составе плавится при 65°C .

Рассматриваемая диаграмма может быть представлена на плоскости, если ее характерные линии спроектировать на основание призмы – концентрационный треугольник. Например, на рис. 1.17 показаны проекции линий кристаллизации двойных эвтектик, которые разделяют поверхность треугольника на области, представляющие собой проекции поверхностей кристаллизации компонентов A , B и C . Точка e является проекцией точки тройной эвтектики E . Линии пересечения плоскостей, параллельных основанию и соответствующих определенной температуре, с поверхностями

объемной диаграммы также могут быть спроектированы на основание призмы (например, для температуры T_l рис. 1.17), что позволяет проследить за процессом кристаллизации при охлаждении (или плавлением при нагревании) на проекции диаграммы.

Для построения и анализа более сложных диаграмм плавкости трехкомпонентных систем могут быть использованы не только их проекции на основание – равносторонний треугольник, но и развертки этих диаграмм на плоскость.

Используемые в технике сплавы обычно содержат несколько элементов (более трех), однако для описания фазовых равновесий в реальных сплавах во многих случаях достаточно знания диаграмм состояния для систем, состоящих из трех основных компонентов, например, для нержавеющей сталей из основного металла – железа, а также хрома и никеля.

2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

2.1. Основные понятия и определения. Классификация растворов.

Способы задания концентрации растворов

Растворами называются гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых в определенных пределах может непрерывно изменяться. Раствор представляет собой одну фазу переменного состава. В растворе обычно различают растворитель (компонент 1) и растворенные вещества. С точки зрения термодинамики эти понятия относительны, так как все составляющие раствора вносят свой вклад в свойства образовавшейся однородной системы, а растворы могут образовываться при различных соотношениях компонентов.

В зависимости от агрегатного состояния однородных многокомпонентных систем различают *газообразные, твердые и жидкие растворы*. Смеси газов представляют собой, в большинстве случаев, однофазные го-

могенные системы и, следовательно, являются газообразными растворами (воздух, печные газы и др.). Подавляющее большинство промышленных сплавов содержат в своем составе твердые растворы. Например, сталь – это твердый раствор углерода в железе, а бронза есть раствор олова и меди. Наиболее часто в природе и технике встречаются жидкие растворы. Многочисленные химические и металлургические процессы совершаются с участием жидких растворов. В частности, водные растворы солей, кислот, оснований и других веществ широко используются в гидрометаллургии при извлечении металлов из руд. Расплавленные чугун, сталь, цветные металлы представляют собой жидкие растворы различных элементов (углерода, кислорода, серы и др.) в основном металле. Шлаки доменных и сталеплавильных производств в расплавленном состоянии являются растворами оксидов и других соединений. Важную роль играют водные растворы в биологических процессах.

При образовании жидкого раствора растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью диссоциировать на ионы. В связи с этим различают ***жидкие растворы неэлектролитов*** и ***жидкие растворы электролитов***.

Особую группу составляют растворы высокомолекулярных соединений, которые в настоящем пособии не рассматриваются.

В зависимости от наличия или отсутствия взаимодействия между частицами в растворе различают ***идеальные (разбавленные и совершенные) и реальные растворы***.

Состав растворов задается качественно и количественно. Количественно состав растворов может быть выражен различными способами. При задании состава растворов индекс 1 присваивается растворителю, а индексы 2,3 и т.д. – растворенным веществам.

Массовая доля компонента в растворе w_i равна отношению массы данного компонента (g_i) к общей массе всех компонентов раствора:

$$w_i = \frac{g_i}{\sum g_i}. \quad (2.1)$$

Массовая доля является безразмерной величиной. Для выражения **состава раствора в массовых процентах** величину w_i необходимо умножить на 100. Сумма массовых долей всех компонентов в растворе равняется 1 (100 %). При задании состава металлургических систем принято массовые проценты компонентов в металле указывать в квадратных скобках, а в шлаке – в круглых. Например, если содержание углерода в расплавленном железе составляет 2,5 %, а содержание диоксида кремния в шлаке 5,7 %, то для данных растворов указать количество названных компонентов можно следующим образом: $[C] = 2,5 \%$; $(SiO_2) = 5,7 \%$.

Мольная доля компонента в растворе N_i равна отношению числа молей данного компонента (n_i) в растворе к суммарному количеству молей всех компонентов раствора:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.2)$$

Мольная доля является безразмерной величиной. Для выражения состава раствора в мольных процентах величину N_i необходимо умножить на 100. Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна 1, а если состав раствора задан в мольных процентах, то их сумма для всех компонентов раствора равна 100 %.

Молярная концентрация компонента C_i (или молярность) – это количество молей данного компонента (n_i), растворенного в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad (2.3)$$

где V – объем раствора, л. Размерность молярности – моль/л.

Нормальная концентрация компонента C_N (или нормальность) – это количество грамм-эквивалентов данного компонента (\mathcal{E}_i), растворенного в 1 л раствора:

$$C_{Ni} = \frac{\mathcal{E}_i}{V}. \quad (2.4)$$

Размерность нормальности – г-экв/л.

Моляльная концентрация компонента m_i (или моляльность) равна числу молей данного компонента (n_i), приходящемуся в растворе на 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{g_1}, \quad \text{или} \quad m_i = \frac{g_i \cdot 1000}{M_i \cdot g_1}, \quad (2.5)$$

где g_1 – масса растворителя, г;

g_i и M_i – масса и молярная масса компонента i , г/моль.

Для перехода от одного способа задания концентрации растворов к другому необходимо знать не только количество каждого компонента в растворе, но и молярную массу веществ, а также плотность раствора.

Пример 1.6. Рассчитать молярность, моляльность и молярную долю сульфата меди (CuSO_4) в воде, если массовая доля данной соли в растворе составляет 16 %, плотность раствора $\rho = 1,180$ г/мл, молярные массы воды $M_1 = 18,02$ г/моль, сульфата меди $M_2 = 159,6$ г/моль.

Зададим массу всего раствора (Σg_i), равную 100 г. Так как по условию массовое содержание сульфата меди составляет 16 %, то в заданном количестве раствора содержится 16 г сульфата меди (g_2), а воды (g_1) – 84 г.

Находим объем заданного количества раствора:

$$V = \Sigma g_i / \rho = 100 / 1,180 = 84,75 \text{ мл} = 0,08475 \text{ л.}$$

Количество молей каждого компонента раствора:

$$n_1 = g_1 / M_1 = 84 / 18,02 = 4,6615 \text{ моль}; \quad n_2 = g_2 / M_2 = 16 / 159,6 = 0,1002 \text{ моль.}$$

Общее количество молей веществ в растворе:

$$\Sigma n_i = 4,6615 + 0,1002 = 4,7617 \text{ моль.}$$

Молярность сульфата меди (C_2):

$$C_2 = n_2 / V = 0,1002 / 0,08475 = 1,182 \text{ моль/л.}$$

Моляльность сульфата меди (m_2):

$$m_2 = n_2 \cdot 1000 / g_1 = 0,1002 \cdot 1000 / 84 = 1,193 \text{ моль/1000 г.}$$

Молярная доля сульфата меди в растворе:

$$N_2 = n_2 / \Sigma n_i = 0,1002 / 4,7617 = 0,0210 \text{ (или 2,10 \%)}.$$

2.2. Термодинамика и механизм образования растворов

Процесс растворения является самопроизвольным и рассматривается как равномерное распределение частиц растворенного вещества по всему объему растворителя. Растворимость веществ в растворителях может быть неограниченной или осуществляться до определенного для данной системы в данных условиях предела. Раствор, содержащий предельно возможное количество растворенного вещества, называется **насыщенным**. При введении в такой раствор дополнительного количества растворяемого компонента наблюдается образование новой фазы (выпадает осадок или наблюдается расслаивание). Это явление может наблюдаться как для жидких, так и для твердых растворов.

Если растворение происходит при постоянном давлении и температуре, то **термодинамическим условием образования раствора** является убыль энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Изменение энергии Гиббса в процессе образования раствора может быть обусловлено энтальпийным и энтропийным факторами и может быть рассчитано по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.6)$$

Процесс образования раствора будет протекать самопроизвольно до тех пор, пока не установится равновесие:

растворяемый компонент (тв., ж., газ) \leftrightarrow растворяемый компонент (раствор).

Условие равновесия: $\Delta G = 0$. При неограниченной растворимости компонентов друг в друге образование раствора наблюдается при любом соотношении компонентов, и процесс образования такого раствора будет являться самопроизвольным ($\Delta G < 0$). При образовании растворов энтропия, как правило, возрастает, а изменение энтальпии может быть как положительным ($\Delta H > 0$, теплота поглощается, эндотермический процесс), так и отрицательным ($\Delta H < 0$, теплота выделяется, экзотермический процесс).

Для эндотермического процесса растворения при условии $\Delta H > T \cdot \Delta S$ величина ΔG оказывается положительной, что исключает образование раствора (наблюдается расслаивание системы).

На растворимость веществ влияют их природа, природа растворителя, температура, а в случае растворения газов в жидкостях и в твердых растворителях на растворимость значительное влияние оказывает давление. С повышением температуры чаще всего наблюдается увеличение растворимости. При понижении температуры в связи с уменьшением взаимной растворимости компонентов растворы могут расслаиваться на сопряженные насыщенные растворы. В случае твердых систем такой процесс называется разрывом сплошности твердых растворов.

Газообразные растворы возникают за счет диффузии газообразных компонентов в предоставленном объеме.

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, жидкостей или твердых веществ в жидком растворителе. Образование жидкого раствора связано с процессом диффузии частиц растворяемого вещества в растворе, изменением структуры растворителя и характера межмолекулярного взаимодействия.

Важную роль при образовании растворов играет взаимодействие растворяемого вещества с растворителем, обусловленное природой компонентов раствора. Характер этих взаимодействий зависит от типа частиц, состава раствора, природы сил, действующих между ними. Эти взаимодействия могут быть как физическими (за счет сил межмолекулярного взаимодействия), так и химическими (с образованием химических связей между частицами). Современная теория растворов объединяет физическую и химическую точки зрения. Процесс растворения происходит за счет взаимодействия между частицами разной полярности, характеризующейся наличием у них дипольного момента. Полярными могут быть растворители и растворяемые вещества. Значительным дипольным моментом облада-

ет вода ($0,610 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). В образовании слабых химических связей могут участвовать как ионы, так и молекулы (образование комплексов). Сильные химические взаимодействия наблюдаются между ионами и теми частицами раствора, которые вступают с ними в непосредственный контакт (взаимодействие ионов водорода H^+ или металла с молекулами воды, образование различных комплексов). Полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, эфиры, кетоны и др.), а неполярные в неполярных (бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод и др.).

Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации. Под *сольватацией* понимают совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Различают ближнюю и дальнюю сольватацию, то есть считают, что вокруг частиц растворенного вещества расположены первичная и вторичная сольватные оболочки. В первичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости к частице растворенного вещества и совершающие движение в растворе вместе с частицей. Во вторичную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся на больших расстояниях от частицы растворенного вещества, но взаимодействующие с первичной сольватированной частицей. Сольватация сильно проявляется в водных растворах (*гидратация*), особенно в водных растворах электролитов, вследствие взаимодействия ионов с полярными молекулами воды.

Механизм растворения твердых веществ в жидкостях можно представить в виде ряда стадий. Сначала происходит ориентация полярных молекул растворителя вокруг частиц растворяемого вещества. Если твердое вещество имеет ионную структуру, то образуются ион-дипольные связи. Взаимодействие с растворителем способствует разрыву связей между частицами твердого вещества, то есть разрушению кристаллической решетки.

В дальнейшем происходит сольватация частиц растворенного вещества (ионов) молекулами растворителя.

Процесс ориентации и разрушение кристаллической решетки происходят с поглощением энергии (эндотермические процессы), а при сольватации энергия выделяется (экзотермический процесс). От соотношения величин энергии на разных стадиях процесса растворения зависит общий тепловой эффект образования раствора. В зависимости от природы растворителя и растворяемых веществ процесс растворения может быть как экзотермическим (например, растворение серной кислоты в воде), так и эндотермическим (например, растворение кристаллогидратов ряда солей в воде). Термохимические исследования подтверждают положения химической теории растворов.

Таким образом, с точки зрения физико-химической теории растворы представляют собой системы, образованные частицами растворителя, растворенного вещества и неустойчивых химических соединений, которые образуются между ними за счет водородных связей или электростатических сил взаимодействия (продукты диссоциации, ассоциаты, комплексы).

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах. В зависимости от способа их образования различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

Твердые растворы замещения образуются при сохранении структуры кристаллической решетки растворителя. В этом случае в узлах кристаллической решетки вещества атомы, молекулы или ионы замещаются частицами другого вещества. Образование растворов замещения возможно, если вещества близки по кристаллохимическим свойствам и размерам частиц. В соответствии с правилом, установленным В. Юм-Розери, твердые растворы замещения образуются в тех случаях, когда размеры частиц двух веществ отличаются не более, чем на 14-15 %. При образовании твердых

растворов замещения оба вещества могут неограниченно растворяться друг в друге, образуя совместные (изоморфные) кристаллы. При этом тип решетки и число частиц в кристаллической ячейке остаются неизменными, но в определенных пределах изменяется объем ячейки и плотность упаковки.

Твердые растворы внедрения образуются путем внедрения частиц растворимого вещества в межузловое пространство кристаллической решетки другого вещества (растворителя). Растворы внедрения могут образовываться в том случае, когда размеры частиц внедряемого вещества меньше размеров частиц растворителя. Установлено, что отношение диаметра частицы растворимого компонента к диаметру частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, должно составлять не более 0,49. Такие растворы обычно возникают при растворении неметаллов (водорода, азота, углерода, кислорода, бора, кремния) в металлах. Так как при внедрении новых частиц в промежутки между атомами металла-растворителя происходит увеличение напряжений в кристаллической решетке, то твердые растворы внедрения образуются лишь при ограниченном количестве растворяемых веществ. Число частиц в элементарной кристаллической ячейке и ее объем при образовании растворов внедрения увеличиваются.

Твердые растворы вычитания образуются лишь в случае химических соединений при наличии дефектов в кристаллической решетке за счет выпадения некоторых атомов из кристаллической ячейки. При этом нарушается соотношение между атомами в химическом соединении. И формально оказывается, что атомы, которые оказались в избытке, растворены в химическом соединении.

2.3. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема

Свойства растворов, как и других систем, делят на **интенсивные** (не зависящие от массы) и **экстенсивные** (зависящие от количества веществ). Экстенсивными являются следующие термодинамические функции рас-

творов: объем (V), энтропия (S), внутренняя энергия (U), энтальпия (H), свободная энергия Гельмгольца (F), свободная энергия Гиббса (G). Они относятся ко всему раствору. Необходимо отметить, что перечисленные термодинамические величины для одного моля каждого компонента, взятого в чистом виде, часто отличаются от этой же величины для 1 моля вещества, находящегося в том или ином растворе. Например, объем, приходящийся на 1 моль вещества в реальном растворе, не будет равен объему 1 моля данного чистого компонента. Различие в величинах, относящихся к 1 молю вещества, связано с наличием взаимодействий между частицами в растворе. Для характеристики вклада каждого компонента в экстенсивные свойства раствора используются парциальные молярные величины.

Парциальные молярные величины – это частные производные термодинамических функций (Z) по количеству молей (n) i -го компонента при фиксированных внешних параметрах: давлении, температуре, – и количествах остальных компонентов:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n \neq n_i}, \quad (2.7)$$

где Z – любое экстенсивное свойство, \bar{Z}_i – соответствующая ему парциальная молярная величина.

Любое экстенсивное свойство может быть представлено суммой:

$$Z = \sum \bar{Z}_i \cdot n_i, \quad (2.8)$$

то есть экстенсивное свойство всего раствора складывается из произведений парциальных молярных величин этого свойства отдельных компонентов на число молей каждого компонента раствора. Примером парциальной молярной величины является **химический потенциал компонента** в растворе, который является парциальной молярной энергией Гиббса:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n \neq n_i}, \quad (2.9)$$

Парциальные мольные величины любых компонентов гомогенной смеси – это интенсивные величины, зависящие от температуры, давления и концентраций других компонентов раствора. Например, объем, приходящийся на 1 моль компонента в растворе, будет зависеть от состава раствора и от внешних условий. Разность между парциальной мольной величиной в растворе (\bar{Z}_i) и мольной величиной для чистого компонента (Z_i^o) называется относительной парциальной мольной величиной $(\Delta \bar{Z}_i)$.

Парциальные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга. Взаимосвязь между интенсивными свойствами в растворе описывается, в частности, **уравнением Гиббса-Дюгема**:

$$-SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (2.10)$$

При $P, T = \text{const}$ это уравнение переходит в

$$\sum n_i d\mu_i = 0. \quad (2.11)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема позволяет по известной зависимости парциальной мольной величины, в данном случае химического потенциала, одного компонента от состава, устанавливать зависимость парциальной мольной величины от состава для других компонентов и на этой основе характеризовать свойства фазы (раствора).

2.4. Свойства идеальных разбавленных жидких растворов

При описании свойств растворов различают *идеальные (разбавленные и совершенные) и реальные растворы*. Признаком идеальности раствора является аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплостей и энтальпий компонентов, из которых образуется раствор. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, общий объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения. Для

компонентов идеальных растворов выполняется закон Рауля, который будет рассмотрен ниже.

Разбавленными называются растворы, в которых концентрация растворенного вещества стремится к нулю. Особенностью такого раствора является то, что молекулы растворенного вещества отделены друг от друга большим числом молекул растворителя. Поэтому в разбавленных растворах отсутствует взаимодействие между молекулами растворенного вещества, но существует взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. При добавлении к такому раствору при постоянной температуре новых порций растворителя, как и в смесях идеальных газов, с изменением объема не будут изменяться внутренняя энергия и энтальпия системы “раствор – растворитель”. Растворенное вещество самопроизвольно распространяется в объеме растворителя подобно тому, как газ расширяется в предоставленный объем. Таким образом, между веществами в состоянии бесконечно разбавленного раствора и в состоянии идеальных газов существует аналогия.

2.4.1. Закон Рауля

Если разбавленный раствор состоит из растворителя и нелетучих веществ, то пар над раствором будет содержать только растворитель. При этом испарение растворителя происходит до наступления состояния равновесия (в замкнутом объеме). Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался, называется **насыщенным**. Давление, которое оказывает этот пар на поверхность жидкости и на стенки сосуда, называется **давлением насыщенного пара**.

Для разбавленных растворов нелетучих веществ **Раулем** (1887 г.) установлен **закон**, который формулируется следующим образом: *давление насыщенного пара растворителя над раствором (P_1) пропорционально мольной доле растворителя в растворе (N_1):*

$$P_1 = P_1^o \cdot N_1, \quad (2.12)$$

где P_1^o – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Так как для бинарного раствора $N_1 + N_2 = 1$, то $N_1 = 1 - N_2$. Подставляя эту разность в уравнение (2.12) получим

$$P_1 = P_1^o \cdot (1 - N_2), \quad (2.13)$$

отсюда

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = \frac{\Delta P}{P_1^o} = N_2, \quad (2.14)$$

то есть относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над бинарным разбавленным раствором нелетучего вещества равно мольной доле растворенного вещества. Уравнение Рауля, учитывающее диссоциацию растворенного вещества в разбавленных растворах, имеет вид:

$$\frac{\Delta P}{P_1^o} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + i \cdot n_2}, \quad (2.15)$$

где i – **изотонический коэффициент Вант-Гоффа**, показывающий, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе за счет диссоциации, и связанный со степенью диссоциации (α) следующим соотношением:

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1), \quad (2.16)$$

где v – число частиц, на которые диссоциирует молекула в растворе.

Уравнение Рауля показывает, что при данной температуре давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором всегда меньше, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем.

2.4.2. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри и Сивертса

Идеальные газы при растворении в жидкостях образуют разбавленные растворы. Условием равновесия при распределении вещества между газом и жидкостью является равенство его химических потенциалов в этих фазах:

$$\mu_2^{(газ)} = \mu_2^{(ж)}. \quad (2.17)$$

Учитывая известные зависимости химических потенциалов от парциального давления компонента в газовой фазе (P_2) и от концентрации компонента в жидкости (c_2), можно записать

$$\mu_2^{o(газ)} + RT \ln P_2 = \mu_2^{o(ж)} + RT \ln c_2 \quad (2.18)$$

где $\mu_2^{o(газ)}$ и $\mu_2^{o(ж)}$ – стандартные химические потенциалы растворяемого компонента в газовой фазе и в растворе (при парциальном давлении и концентрации, соответственно, равных 1).

Отсюда

$$\ln \frac{c_2}{P_2} = \frac{\mu_2^{o(газ)} - \mu_2^{o(ж)}}{RT} = const; \quad \text{или} \quad \frac{c_2}{P_2} = const = K_{\Gamma}. \quad (2.19)$$

Величина, стоящая в правой части данного соотношения (K_{Γ}), является постоянной величиной при постоянной температуре, то есть для данной системы является константой, характеризующей равновесие при растворении газа в жидкости. Следовательно, *растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению в газовой смеси*:

$$c_2 = K_{\Gamma} \cdot P_2, \quad (2.20)$$

Или, в общем случае:

$$c_i = K_{\Gamma,i} \cdot P_i. \quad (2.21)$$

Это положение известно как **закон Генри**, установленный им опытным путем, а величина $K_{\Gamma,i}$ называется константой Генри. Данный закон может быть записан и в другой форме:

$$P_i = K'_{\Gamma,i} \cdot c_i, \quad \text{где} \quad K'_{\Gamma,i} = \frac{1}{K_{\Gamma}}. \quad (2.22)$$

Уравнения (2.20 – 2.22) справедливы, если вещества при растворении не меняют своей молекулярной массы. Например, при растворении азота в

воде, в которой он существует в виде двухатомных молекул, закон Генри может быть записан следующим образом:

$$c_{N_2} = K_{\Gamma} P_{N_2}. \quad (2.23)$$

В случае диссоциации растворенного газа в растворителе закон Генри применяется в следующей форме:

$$P_i = K'_{\Gamma,i} \cdot C_i^n, \quad (2.24)$$

где n — отношение молекулярной массы растворяемого вещества в газовой фазе к средней молекулярной массе продуктов диссоциации в жидкости (в растворе).

Константа Генри зависит от природы растворителя, природы растворяемого газа и от температуры. При растворении смеси газов в жидкостях каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению. **Общее давление компонентов над раствором** равно сумме парциальных давлений (**закон Дальтона**):

$$P = \sum P_i \quad (2.25)$$

Растворение газов в расплавленных металлах, имеющих высокие температуры, характеризуется рядом особенностей. Этот процесс осуществляется в несколько стадий. Сначала происходит адсорбция молекул газа на поверхности расплава. Под действием высокой температуры молекулы многоатомных, в частности, двухатомных газов распадаются на атомы. В дальнейшем происходит их диффузия в толщу расплавленного металла. Реакционноспособные атомы газов могут вступать в химическое взаимодействие с основным металлом или с другими компонентами расплава.

Например, при растворении двухатомных газов (N_2 , O_2 , H_2 и др.) в расплавленных металлах за счет воздействия высокой температуры сначала происходит диссоциация молекул на атомы. Для азота эта реакция может быть записана следующим образом

$$N_2 = 2 N. \quad (2.26)$$

Образующиеся атомы в дальнейшем растворяются в расплаве путем диффузии.

В этом случае справедлив **закон Сивертса**: *растворимость двух-атомных газов в жидких металлах пропорциональна корню квадратному из их парциального давления*

$$c_i = K_i \sqrt{P_i} \quad , \quad (2.27)$$

что является частным случаем закона Генри и соответствует уравнению (2.24). K_i – константа равновесия Сивертса, зависящая от природы расплавленного металла, природы растворяемого газа и от температуры.

Например, растворимость водорода и азота в расплавленном железе при температуре 1600 °С описывается следующими уравнениями:

$$[C_{H_2}] = 0,0027 \sqrt{P_{H_2}} \quad ; \quad (2.28)$$

$$[C_{N_2}] = 0,043 \sqrt{P_{N_2}} \quad , \quad (2.29)$$

где $[C_{H_2}]$ и $[C_{N_2}]$ – концентрации газов в расплавленном металле в состоянии равновесия, в % масс.,

P_{H_2} и P_{N_2} – парциальные давления водорода и азота, в атмосферах.

Пример 2.1. Определить содержание азота в расплавленном железе при температуре 1600 °С при дутье, обогащенном кислородом, если парциальное давление азота в смеси составляет 0,6 атм.

Содержание азота в расплаве определяем по уравнению (2.29):

$$[C_{N_2}] = 0,043 \sqrt{0,6} = 0,033 \text{ \%}.$$

Уравнения законов Генри и Сивертса показывают, что, чем больше константы равновесия, тем больше газа растворяется в жидкостях.

Зависимость констант равновесия Генри и Сивертса (K_i) от температуры описывается при постоянстве общего давления **уравнением изобары Вант-Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_i}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad , \quad (2.30)$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении.

Растворение газов в обычных жидкостях сопровождается выделением тепла, которое по природе аналогично теплоте конденсации (экзотермический процесс), и $\Delta H < 0$. В этом случае с увеличением температуры константы равновесия уменьшаются и, следовательно, растворимость газов в жидкостях при данном давлении падает.

При растворении газов в металлах обычно тепло затрачивается на диссоциацию молекул, на раздвижение атомов металла при внедрении атомов газа в расплав. Эти затраты не компенсируются энергией растворения. Поэтому в большинстве случаев процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H > 0$), и с увеличением температуры константы равновесия возрастают, то есть увеличивается концентрация газов в растворах. Однако в некоторых случаях растворяемые газы взаимодействуют с основным металлом или с компонентами расплава с выделением теплоты. При этом энергия взаимодействия может быть такой значительной, что превышает затраты энергии на диссоциацию и раздвижение атомов металла. Поэтому результирующий тепловой эффект растворения оказывается экзотермическим ($\Delta H < 0$). В этом случае растворимость газа уменьшается с ростом температуры. Такое явление наблюдается, например, при растворении водорода в расплавленном титане. На величину и характер теплового эффекта могут оказывать примеси, присутствующие в основном металле. Например, присутствие углерода уменьшает растворимость азота в жидком железе, а ванадий значительно ее увеличивает.

При рассмотрении растворимости газов в металлах необходимо отметить, что в жидких металлах, как правило, растворимость газов выше, чем в твердых. Поэтому при кристаллизации сплавов за счет выделения газов при снижении температуры и образования твердой фазы могут возникать дефекты из-за присутствия газовых пузырей.

2.4.3. Температура замерзания разбавленного раствора

Температурой замерзания чистого растворителя или разбавленного раствора, содержащего нелетучее вещество, называется температура, при которой устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазой. В этом случае давление насыщенного пара растворителя над чистым жидким растворителем или над раствором будет равно давлению пара растворителя над чистым растворителем в твердом состоянии. Так как в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже, чем его давление над чистым растворителем (уравнение (2.12)), то равновесие между жидкой и твердой фазой наступает при более низкой температуре. На рис. 2.1 представлены зависимости давления пара растворителя над твердым (OB) и жидким чистым растворителем (OA) и над раствором ($O'A'$) от температуры.

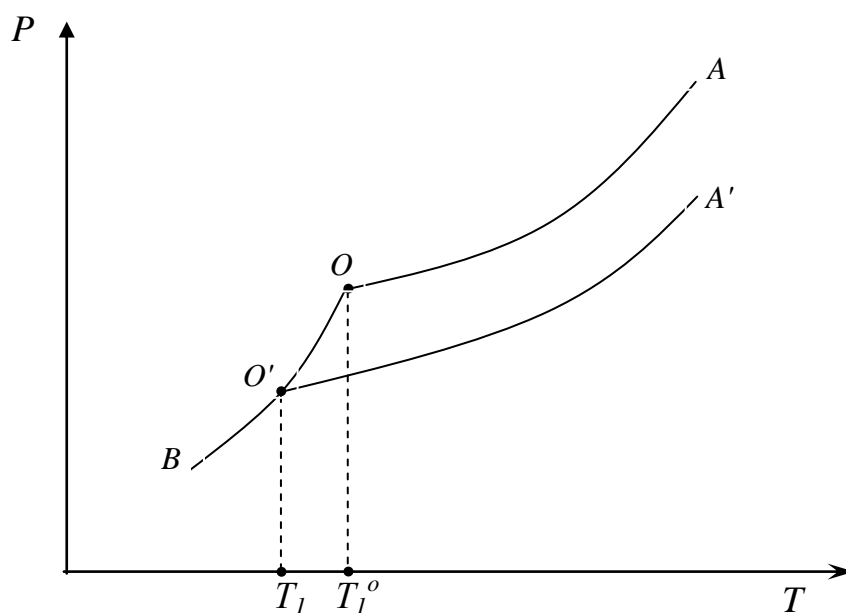


Рис. 2.1. Зависимости давления пара растворителя над твердым (OB) и жидким чистым растворителем (OA) и над раствором ($O'A'$) от температуры.

Как видно из диаграммы, температура замерзания раствора T_1 ниже температуры замерзания чистого растворителя T_1^o . Разность

$$\Delta T_{зам} = T_1^o - T_1 \quad (2.31)$$

называется понижением температуры замерзания раствора.

Установлено, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{зам} = K_{кр} \cdot m, \quad (2.32)$$

где $K_{кр}$ – криоскопическая константа растворителя;

m – моляльность раствора.

Если растворенное вещество диссоциирует в разбавленном растворе, то

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K_{кр} \cdot m, \quad (2.33)$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа (2.16).

Криоскопическая константа зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворяемого вещества. При отсутствии диссоциации она равна понижению температуры замерзания $\Delta T_{зам}$ при моляльности раствора, равной 1, то есть для раствора, в котором 1 моль растворенного вещества приходится на 1000 г растворителя. Величину этой константы можно рассчитать по формуле:

$$K_{кр.} = \frac{R(T_1^o)^2}{1000 \cdot l}, \quad (2.34)$$

где R – универсальная газовая постоянная; l – удельная теплота плавления растворителя (Дж/г); T_1^o – температура плавления растворителя, в К. Значения криоскопических констант приводятся в справочной литературе.

По понижению температуры замерзания, которое находится экспериментально, для разбавленных растворов могут быть определены концентрации растворов (m), изотонический коэффициент (i), степень диссоциации растворенного вещества (α) и, учитывая, что моляльность определяется соотношением (2.5), его молярная масса (M_2):

$$m = \frac{\Delta T_{зам.}}{K_{кр.}}; \quad m = \frac{\Delta T_{зам.}}{i \cdot K_{кр.}}; \quad (2.35)$$

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам.}}}{K_{\text{кр.}} \cdot m}; \quad \alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}; \quad (2.36)$$

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K_{\text{кр.}} \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам.}}}. \quad (2.37)$$

Метод определения характеристик растворов по понижению температуры замерзания называется **криоскопическим** (криоскопией).

Пример 2.2. Рассчитать температуру замерзания (кристаллизации) 0,8 % раствора серы *S* в железе *Fe*, если температура кристаллизации чистого железа составляет 1813 К, а его $K_{\text{кр.}} = 101,5$ К/моль. Молярная масса серы 32 г/моль.

Если данный раствор содержит 0,8 % растворенного вещества, то в 100 г этого раствора содержится 0,8 г серы g_2 и 99,2 г железа g_1 . Рассчитаем моляльность раствора серы в железе по уравнению (2.5):

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} = \frac{0,8 \cdot 1000}{32 \cdot 99,2} = 0,252 \text{ моль/1000 г Fe.}$$

Понижение температуры замерзания рассчитываем по уравнению (2.32):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot m = 101,5 \cdot 0,252 = 25,58 \text{ К.}$$

Температура замерзания раствора серы в железе:

$$T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.}}^0 - \Delta T_{\text{зам.}} = 1813 - 25,58 = 1787,42 \text{ К} = 1514,27^\circ \text{C.}$$

2.4.4. Температура кипения разбавленного раствора

Температурой кипения чистого растворителя или разбавленного раствора, содержащего нелетучее вещество, называется температура перехода из жидкого в газообразное состояние, при которой давление насыщенного пара растворителя над чистым жидким растворителем или над раствором будет равно внешнему давлению. При этом парообразование происходит не только с поверхности жидкости, но и по всему ее объему. Так как в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже, чем его давление над чистым растворителем, то равенство давлений между давлением насыщенного пара над жидкостью и внешним давлением для раствора устанавливается при более высокой температуре. На рис. 2.2 представлены зависимости давления пара растворителя над чистым растворителем (*OA*) и над разбавленным раствором (*O'A'*) от температуры и показано, что при заданном внешнем давлении

нии ($P_{вн}$) равенство указанных выше давлений в случае раствора наблюдается при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя.

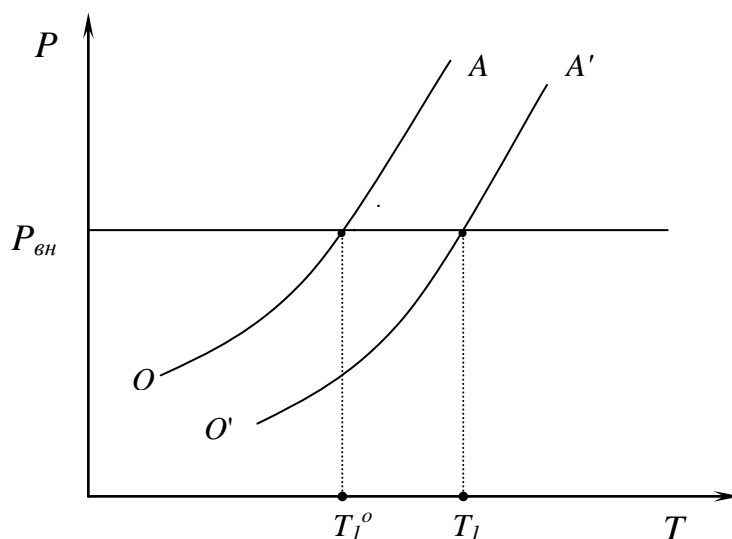


Рис. 2.2. Зависимости давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (OA) и над разбавленным раствором ($O'A'$) от температуры.

Как видно из диаграммы, температура кипения раствора T_1 выше температуры кипения чистого растворителя T_1^o . Разность

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_1 - T_1^o \quad (2.38)$$

называется повышением температуры кипения раствора.

Повышение температуры кипения раствора пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot m, \quad (2.39)$$

где $K_{\text{эб.}}$ – эбулиоскопическая константа растворителя;

m – моляльность раствора.

Если растворенное вещество диссоциирует в разбавленном растворе, то

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot K_{\text{эб.}} \cdot m, \quad (2.40)$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Эбулиоскопическая константа зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. При отсутствии диссоциации

она равна повышению температуры кипения $\Delta T_{\text{кип.}}$ при $m = 1$ моль/1000 г растворителя. Величину этой константы можно рассчитать по формуле:

$$K_{\text{эб.}} = \frac{R(T_1^o)^2}{1000 \cdot h}, \quad (2.41)$$

где R – универсальная газовая постоянная; h – удельная теплота испарения растворителя (Дж/г); T_1^o – температура кипения растворителя, К.

Значения эбулиоскопических констант приводятся в справочной литературе.

По повышению температуры кипения для разбавленных растворов могут быть определены концентрации растворов (m), изотонический коэффициент (i), степень диссоциации растворенного вещества (α) и молярная масса растворенного вещества (M_2):

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}}{K_{\text{эб.}}}; \quad m = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}}{i \cdot K_{\text{эб.}}}; \quad (2.42)$$

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}}{K_{\text{эб.}} \cdot m}; \quad \alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}; \quad (2.43)$$

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K_{\text{эб.}} \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{кип.}}}. \quad (2.44)$$

Метод определения характеристик растворов по повышению температуры кипения называется **эбулиоскопическим** (эбулиоскопией).

Пример 2.3. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли $BaCl_2$ в 3,2%-ном водном растворе, если температура кипения водного раствора равна 100,21 °С. Молярная масса хлорида бария $M_2 = 208$ г/моль. Эбулиоскопическая константа воды $K_{\text{эб.}} = 0,512$ град/моль.

Расчет выполняем для 100г раствора. При указанной массовой концентрации содержание $BaCl_2$ в этом количестве раствора составит 3,2 г g_2 , а растворителя – воды $g_1 = 100 - 3,2 = 96,8$ г.

Определим моляльность раствора:

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} = \frac{3,2 \cdot 1000}{208 \cdot 96,8} = 0,1589 \text{ моль/1000 г воды.}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 100,21 - 100 = 0,21 \text{ }^{\circ}\text{C (K)},$$

где $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура кипения чистого растворителя (воды).

Находим изотонический коэффициент из уравнения (2.43):

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}}{K_{\text{эб}} \cdot m} = \frac{0,21}{0,512 \cdot 0,1589} = 2,5812.$$

Рассчитываем степень диссоциации α , исходя из того, что для BaCl_2 $\nu = 3$, так как при диссоциации одной молекулы этой соли образуются три иона:

$$\alpha = \frac{2,5812 - 1}{3 - 1} = 0,7906.$$

Найденная степень диссоциации для сильного электролита является кажущейся, а истинная близка к 1.

2.4.5. Осмотическое давление

Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает молекулы растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества, от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией называется **осмосом**. Явление осмоса можно наблюдать, опустив стеклянный сосуд с раствором (1), закрытый снизу полупроницаемой мембраной (3), в сосуд с растворителем или раствором с меньшей концентрацией растворенного вещества (2) (рис. 2.3).

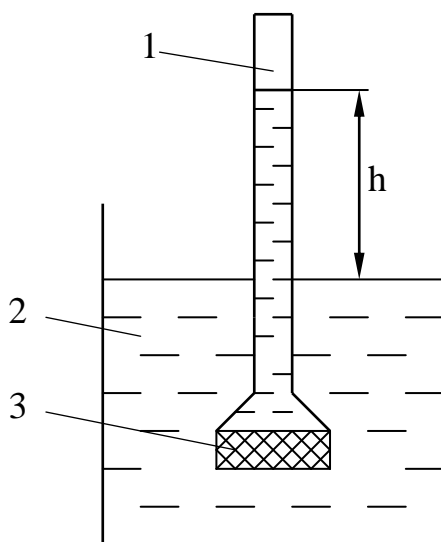


Рис.2.3. Осмометр: 1 – сосуд с раствором; 2 – сосуд с растворителем или раствором с меньшей концентрацией растворенного вещества; 3 – полупроницаемая мембрана.

Молекулы растворителя могут проходить через мембрану в обоих направлениях, однако преимущественно наблюдается их переход из сосуда 2 в сосуд 1, поэтому уровень жидкости в трубке постепенно повышается. При некоторой высоте столба жидкости в трубке скорости диффузии растворителя из одного сосуда в другой становятся равными, и подъем жидкости в трубке прекратится. Равновесие достигается при равенстве химических потенциалов растворителя в двух сосудах, разделенных мембраной. Давление, которое необходимо приложить к раствору в трубке для того, чтобы растворитель больше не проникал в нее, называется **осмотическим давлением**. Это давление проявляется только в случае отделения растворов полупроницаемой перегородкой (мембраной). Высота подъема жидкости h над уровнем раствора в сосуде количественно определяет осмотическое давление. Вант-Гофф показал, что осмотическое давление (π) в разбавленных растворах подчиняется уравнению:

$$\pi = cRT, \quad (2.45)$$

которое по форме совпадает с законом идеальных газов (c – концентрация растворенного вещества, моль/л). В случае, если растворенное вещество диссоциирует в растворе, это уравнение приобретает вид:

$$\pi = icRT, \quad (2.46)$$

где i – изотонический коэффициент.

Это уравнение показывает, что осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 22,4 л, имеет при температуре 0 °С осмотическое давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Осмотическое давление имеет очень большое значение в процессах жизнедеятельности различных организмов, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях.

2.4.6. Закон действующих масс для химических реакций, проходящих в разбавленных растворах

Для обратимых химических реакций, проходящих в разбавленных растворах, закон действующих масс (выражение для константы равновесия при данной температуре) может быть записан через равновесные концентрации всех реагентов, которые могут быть выражены различными способами. Например, для приведенной ниже химической реакции в общем виде



константа равновесия может быть выражена через равновесные молярные концентрации c_i или через равновесные молярные доли реагентов N_i :

$$K_c = \frac{c_E^e \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}. \quad (2.48)$$

2.5. Свойства совершенных растворов

Идеальным совершенным раствором называется раствор, образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема:

$$\Delta H = 0; \quad \Delta V = 0. \quad (2.49)$$

В идеальном растворе энергия взаимодействия различных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул, а объемы молекул всех компонентов сопоставимы между собой. Совершенные растворы образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений. Совершенными являются расплавы отдельных оксидов ($FeO - MnO$) и металлов ($Fe - Ni$). Эти растворы существуют при любом соотношении компонентов в системе. Совершенные растворы могут быть образованы при растворении твердого вещества в жидкости.

Распределение молекул совершенного раствора в пространстве будет равномерным, поэтому изменение энтропии при смешении компонентов идеального раствора не отличается от энтропии смешения идеальных газов, ее изменение для бинарного раствора определяется уравнением

$$\Delta S = -N_1 R \ln N_1 - N_2 R \ln N_2, \quad (2.50)$$

где N_1 и N_2 – мольные доли компонентов в растворе.

Так как изменение энтальпии при образовании идеального раствора равно 0 ($\Delta H = 0$), то изменение энергии Гиббса, определяемое уравнением (1) для совершенных растворов может быть представлено соотношением

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S. \quad (2.51)$$

При образовании растворов энтропия увеличивается ($\Delta S > 0$), поэтому $\Delta G < 0$. То есть совершенные растворы образуются самопроизвольно.

Для всех компонентов совершенного раствора справедлив **закон Рауля**: *давление насыщенного пара каждого компонента над раствором (P_i) пропорционально мольной доле данного компонента в растворе (N_i):*

$$P_i = P_i^o \cdot N_i, \quad (2.52)$$

где P_i^o – давление насыщенного пара индивидуального компонента i .

Общее давление пара над совершенным раствором равно сумме давлений паров компонентов:

$$P = \sum P_i. \quad (2.53)$$

Для бинарного раствора

$$P = P_1 + P_2 = P_1^o \cdot N_1 + P_2^o \cdot N_2, \quad (2.54)$$

так как $N_1 + N_2 = 1$, то $N_2 = 1 - N_1$. Тогда уравнение (2.54) может быть представлено выражением

$$P = P_1^o \cdot N_1 + P_2^o \cdot (1 - N_1) \quad \text{или} \quad P = P_2^o + (P_1^o - P_2^o) \cdot N_1. \quad (2.55)$$

Таким образом, не только парциальные давления компонентов линейно зависят от состава, но при постоянной температуре общее давление пара над совершенным раствором также является линейной функцией его

состава. На рисунке 2.4 представлены зависимости парциальных давлений паров компонентов (P_A и P_B) и общего давления пара (P) от состава совершенного бинарного раствора, состоящего из компонентов A и B , иллюстрирующие закон Рауля.

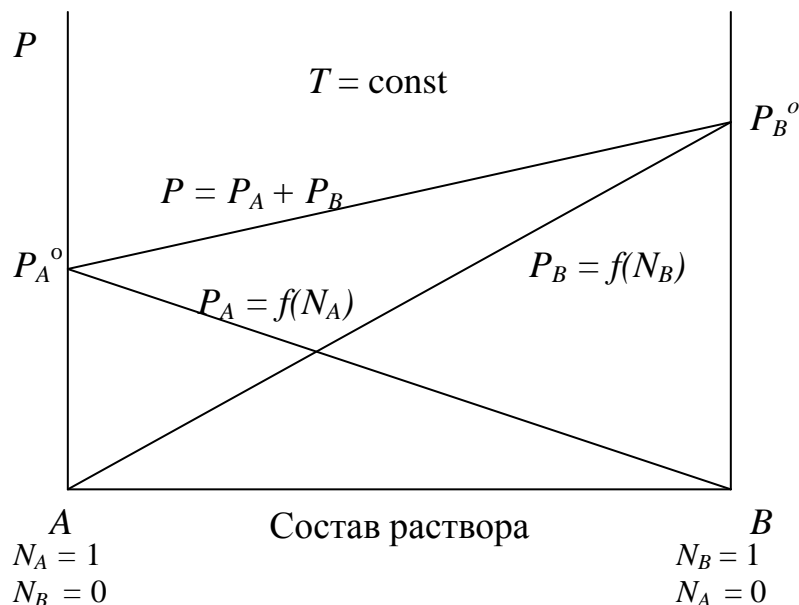


Рис. 2.4. Зависимости парциальных давлений паров компонентов и общего давления пара от состава совершенного бинарного раствора.

Пример 2.4. Рассчитать общее давление насыщенного пара над бинарным совершенным раствором при температуре 313 K, состоящим из 200 г дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$ (ДХЭ) и 350 г бензола C_6H_6 (Б), если давления насыщенного пара над этими чистыми веществами при указанной температуре составляют: $P_{ДХЭ}^o = 2,066 \cdot 10^4$ Па и $P_B^o = 2,433 \cdot 10^4$ Па. Молярные массы веществ: $M_{ДХЭ} = 99$ г/моль; $M_B = 78$ г/моль.

Находим количества молей компонентов в растворе:

$$n_{ДХЭ} = 200 / 99 = 2,020 \text{ моль}; \quad n_B = 350 / 78 = 4,487 \text{ моль};$$

суммарное количество молей веществ:

$$n_{ДХЭ} + n_B = 2,020 + 4,487 = 6,507 \text{ моль}.$$

Рассчитаем мольные доли каждого компонента в растворе:

$$N_{ДХЭ} = 2,020 / 6,507 = 0,31; \quad N_B = 4,487 / 6,507 = 0,69.$$

Давление насыщенного пара над раствором каждого компонента находится по уравнению закона Рауля для совершенных растворов (51):

$$P_{ДХЭ} = P_{ДХЭ}^o \cdot N_{ДХЭ} = 2,066 \cdot 10^4 \cdot 0,31 = 0,640 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$P_B = P_B^o \cdot N_B = 2,433 \cdot 10^4 \cdot 0,69 = 1,679 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Общее давление рассчитываем по уравнению (52):

$$P = P_{ДХЭ} + P_B = 0,640 \cdot 10^4 + 1,679 \cdot 10^4 = 2,319 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Теплота испарения компонентов из совершенного раствора не будет отличаться от теплоты испарения индивидуальных веществ.

Для химических реакций, протекающих между компонентами совершенных растворов справедлив закон действующих масс. При этом концентрации реагирующих веществ должны быть выражены в мольных долях. Например, для обратимой химической реакции (2.47) константа равновесия может быть выражена следующим образом:

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}. \quad (2.56)$$

2.6. Реальные растворы

В реальных растворах существует взаимодействие между частицами. В силу этого образование реальных растворов сопровождается тепловым эффектом и изменением общего объема. Компоненты реальных растворов не подчиняются закону Рауля. При этом наблюдаются положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля.

2.6.1. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля

В случае *положительного отклонения* от закона Рауля давление насыщенного пара компонентов над раствором больше, чем рассчитанное по закону Рауля (рис. 2.5). Это наблюдается, если силы взаимодействия между однородными частицами больше, чем силы взаимодействия между разнородными частицами. В этом случае образование раствора затрудняется, но облегчается переход компонентов в пар. Такие растворы образуются с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и с увеличением объема ($\Delta V > 0$). Теплота испарения компонентов из такого раствора будет иметь более низкое значение по сравнению с теплотой испарения индивидуальных веществ.

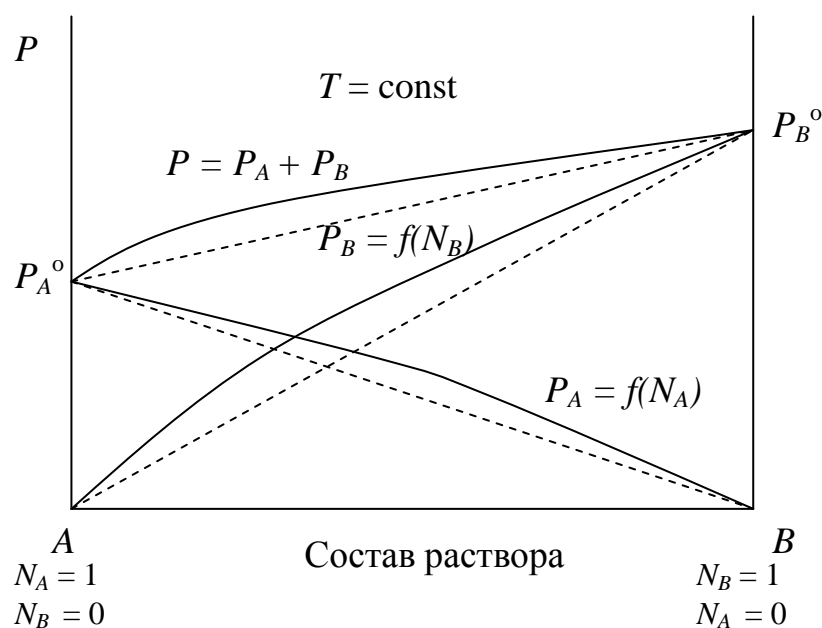


Рис. 2.5. Зависимости парциальных давлений паров компонентов и общего давления пара от состава реального бинарного раствора с положительным отклонением от закона Рауля (пунктиром условно показаны зависимости для идеального раствора).

При **отрицательных отклонениях** от закона Рауля давление насыщенного пара компонентов над раствором меньше, чем рассчитанное по закону Рауля (рис. 2.6).

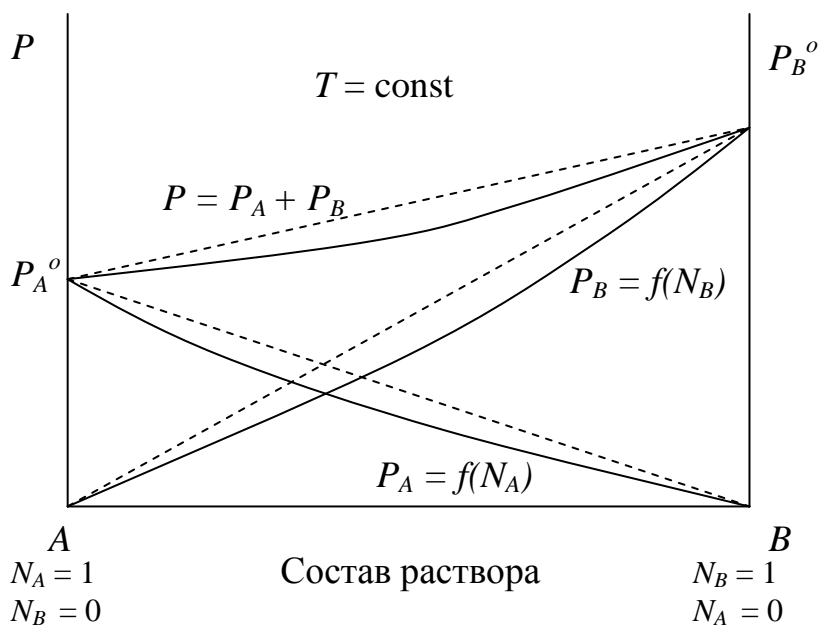


Рис.2.6. Зависимости парциальных давлений паров компонентов и общего давления пара от состава реального бинарного раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля (пунктиром условно показаны зависимости для идеального раствора).

Это наблюдается, если силы взаимодействия между однородными частицами меньше, чем силы взаимодействия между разнородными частицами. В этом случае образование раствора облегчается, но затрудняется переход компонентов в пар. Такие растворы образуются с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и с уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Теплота испарения компонентов из такого раствора будет иметь более высокое значение по сравнению с теплотой испарения индивидуальных веществ.

Отклонения от закона Рауля могут быть такими значительными, что на кривой общего давления появляются максимумы или минимумы.

Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация, комплексообразование и др.). За счет взаимодействий при образовании раствора может измениться средний размер частиц компонентов раствора. Например, положительные отклонения от закона Рауля будут наблюдаться, если при образовании раствора происходит уменьшение размера частиц за счет разрушения ассоциатов, присутствующих в исходных компонентах раствора, а отрицательные отклонения наблюдаются в случае увеличения размеров частиц раствора за счет их сближения.

Свойства реальных растворов существенно отличаются от свойств идеальных систем. Для упрощения их описания выделено две группы растворов: регулярные и атермальные. **Регулярными** называются растворы, при образовании которых не происходит изменения объема, изменение энтальпии отличается от нуля, а изменение энтропии рассчитывается так же, как и для совершенных растворов (уравнение (2.50)). Растворы, образующиеся без изменения энтальпии, но при образовании которых изменяется объем, а изменение энтропии отличается от вычисленного по уравнению (2.50), называются **атермальными**.

2.6.2. Термодинамическая активность. Коэффициент активности

Соотношения, выведенные для описания свойств идеальных растворов, не могут быть непосредственно использованы для описания равновесий в реальных системах. В частности, для химических реакций, проходящих в реальных растворах, не выполняется закон действующих масс, а именно, константа равновесия в этом случае не является постоянной величиной при постоянной температуре, а зависит от концентрации реагентов.

Для описания свойств реальных растворов Льюисом предложено *вместо концентрации* использовать величину, которую он назвал *термодинамической активностью*.

Термодинамическая активность компонента i (a_i) – это такая величина, через которую химический потенциал компонента реального раствора выражается так же, как и величины химических потенциалов в идеальных растворах выражаются через концентрацию. В соответствии с этим определением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.57)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал (при $a_i = 1$).

Активность выражается произведением концентрации компонента в растворе, которая может быть выражена различным способом, на коэффициент активности (γ):

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i; \quad a_i = \gamma_i \cdot N_i; \quad a_i = \gamma_i \cdot m_i. \quad (2.58)$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора. Его величина зависит от способа выражения концентрации раствора. Коэффициенты активности при различных способах выражения концентрации раствора связаны между собой определенными математическими соотношениями. Для растворов с положительным отклонением от закона Рауля $\gamma > 1$, а для растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля $\gamma < 1$. Для совер-

шенных и идеальных разбавленных растворов $\gamma = 1$, а активность совпадает с концентрацией.

С введением понятия термодинамической активности уравнения, установленные для идеальных систем, становятся пригодными для описания реальных систем, если в них вместо концентрации подставить активность компонентов.

По одному из определений *активностью называется величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, делает их применимыми для реальных растворов.*

Например, закон Рауля для реальных растворов может быть записан следующим образом:

$$P_i = P_i^o \cdot a_i. \quad (2.59)$$

Для химической реакции (2.47), протекающей в реальном растворе, уравнение для константы равновесия будет иметь вид:

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (2.60)$$

Таким образом, в термодинамике реальных растворов активность заняла такое же место, какое в термодинамике идеальных растворов отводится концентрации. Поэтому активность можно назвать эффективной или действующей концентрацией. Чем больше активность одного компонента, тем более изменяются при данной константе равновесия активности и, следовательно, концентрации других реагентов в состоянии равновесия для данной обратимой химической реакции. Активность твердых веществ принимается равной 1.

Активность и коэффициент активности зависят от природы веществ, количественного состава растворов, температуры и давления. Эти величины определяются экспериментально при изучении равновесий в растворах. Понятие активности было введено формально. Но показано, что актив-

ность данного компонента в растворе можно определить как отношение давления насыщенного пара этого компонента над этим раствором (P_i) к давлению насыщенного пара компонента в стандартном состоянии (P_i^{cm}):

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}}. \quad (2.61)$$

Так как активность пропорциональна давлению пара (P_i^{cm} – постоянная величина), то она характеризует стремление компонента покинуть данную фазу. Уравнение (2.61) показывает, что активность является безразмерной величиной. **Стандартное состояние** выбирается таким образом, чтобы в этих условиях поведение реального раствора становилось таким же, как идеального, а активность совпадала бы с концентрацией. При этом будет сохраняться форма уравнений, установленных для описания термодинамических свойств идеальных растворов. Для растворов разных типов удобно выбирать и различные состояния в качестве стандартных. Для растворов, близких к совершенным, в качестве стандартного состояния принимается состояние чистого компонента. В этом случае

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o}, \quad (2.62)$$

где P_i^o – давление насыщенного пара над чистым компонентом i .

Отсюда следует, что активность компонента в растворах, близких к совершенным, всегда отличается от 1, и только для компонентов, находящихся в чистом состоянии, активность равна 1.

Для растворов, близких к разбавленным, для растворителя в качестве стандартного состояния также принимается состояние чистого компонента, а для растворенного вещества выбирается такое состояние, чтобы в растворе соблюдался закон Генри, то есть разбавленные растворы (~1 %).

2.6.3. Параметры взаимодействия и их применение для расчета равновесий в металлургических системах

Химические превращения и другие процессы в металлургических процессах протекают в расплавах, представляющих собой реальные растворы ряда компонентов в основном металле – растворителе. Химический потенциал каждого компонента, а, следовательно, и его активность зависят от природы компонентов расплава, от их концентраций и от температуры. Для упрощения описания равновесий в этих сложных системах введены **параметры взаимодействия**. Было предложено логарифм коэффициента активности каждого растворенного компонента представлять в виде ряда Тейлора. При этом для практических расчетов ограничиваются лишь членами первого порядка.

Например, если в расплаве, в котором основной компонент металл-растворитель обозначить как компонент 1, находятся другие вещества 2,3,...j, то для компонента 2, учитывая, что на его коэффициент активности влияют все присутствующие компоненты, а также собственная концентрация, можно записать

$$\ln \gamma_2(N_2, N_3, \dots, N_j) = \ln \gamma_2^0 + N_2 \cdot \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} + N_3 \cdot \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} + \dots + N_j \cdot \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_j}, \quad (2.63)$$

где γ_2^0 – предельное значение коэффициента активности вещества 2 в чистом растворителе (постоянная величина, которая в разбавленном растворе равна 1).

Производные, входящие в это уравнение, называются **параметрами взаимодействия**. Они характеризуют зависимость логарифма коэффициента активности каждого компонента расплава, как от его собственной концентрации, так и от концентрации каждого присутствующего в растворе компонента и обозначаются следующим образом:

$$\epsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2}; \quad \epsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}; \dots; \quad \epsilon_2^{(j)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_j}. \quad (2.64)$$

Тогда уравнение (2.64) можно переписать в следующей упрощенной форме:

$$\ln \gamma_2(N_2, N_3, \dots, N_j) = \ln \gamma_2^0 + N_2 \cdot \epsilon_2^{(2)} + N_3 \cdot \epsilon_2^{(3)} + \dots + N_j \cdot \epsilon_2^{(j)}. \quad (2.65)$$

Данное уравнение приближенно описывает логарифм коэффициента активности компонента 2 как линейную функцию концентрации остальных компонентов расплава. Вклад каждого компонента раствора, например, j , в величину логарифма коэффициента активности компонента 2 согласно уравнению (2.65) составляет $N_j \cdot \epsilon_2^{(j)}$. Эти вклады могут быть обозначены следующим образом:

$$\ln \gamma_2^{(2)} = N_2 \cdot \epsilon_2^{(2)}; \quad \ln \gamma_2^{(3)} = N_3 \cdot \epsilon_2^{(3)}; \quad \ln \gamma_2^{(j)} = N_j \cdot \epsilon_2^{(j)}, \quad (2.66)$$

тогда коэффициент активности компонента 2 можно представить в виде произведения, где каждый сомножитель учитывает вклад определенного компонента в его величину:

$$\gamma_2 = \gamma_2^0 \cdot \gamma_2^{(2)} \cdot \gamma_2^{(3)} \cdot \dots \cdot \gamma_2^{(j)}. \quad (2.67)$$

Параметры взаимодействия определяются опытным путем в более простых (двух или трехкомпонентных) системах и приводятся в справочной литературе. При практических расчетах концентрации растворенных в металле компонентов выражают в массовых процентах $[j]$ и используют десятичные логарифмы. В этом случае вклад каждого компонента в логарифм коэффициента активности может быть представлен в виде уравнения:

$$\lg \gamma_i^{(j)} = [j] \cdot e_i^{(j)}, \quad (2.68)$$

где $e_i^{(j)}$ – параметр взаимодействия в трехкомпонентном расплаве $1 - i - j$ (справочная величина при выражении концентраций компонентов в расплаве в массовых процентах).

Пример 2.5. Рассчитать коэффициент активности азота, растворенного в расплаве при температуре 1600 °С и давлении азота 1 атм, если сплав имеет состав:

$[Fe] = 70 \%$, $[Cr] = 5 \%$, $[Ni] = 25 \%$, Параметры взаимодействия в расплавленном железе имеют следующие значения:

$$e_N^{(Cr)} = -0,042; \quad e_N^{(Ni)} = +0,01.$$

В рассматриваемой реальной системе присутствующие компоненты изменяют активность азота. Хром имеет большое сродство к азоту и уменьшает коэффициент его активности в железе ($e_N < 0$), а никель, не образующий прочных нитридов, повышает активность азота ($e_N > 0$), что способствует снижению равновесной концентрации азота в расплаве.

Находим логарифм коэффициента активности азота, суммируя вклады компонентов расплава, рассчитываемые по уравнению (2.68):

$$\lg \gamma_N = -0,042 \cdot 5 + 0,01 \cdot 25 = +0,04; \quad \text{отсюда } \gamma_N = 1,096,$$

то есть реальная концентрация азота в сплаве будет меньше, чем в чистом железе, так как присутствующие в сплаве компоненты изменили его активность.

2.6.4. Состав пара над растворами. Законы Коновалова. Диаграммы кипения двухкомпонентных растворов

Состав пара равен составу жидкости, из которой он образовался, только для идеальных растворов при условии равенства давлений насыщенного пара обоих чистых компонентов ($P_A^o = P_B^o$). Это наблюдается очень редко и характерно лишь для оптических изомеров. В общем случае составы пара и жидкости в состоянии равновесия различны. Если раствор состоит из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента. Зависимость состава пара от состава раствора описывается законами, установленными опытным путем Коноваловым Д.П.

Первый закон Коновалова: *пар по сравнению с равновесным раствором богаче тем компонентом, добавление которого в систему повышает общее давление пара или понижает температуру кипения смеси при данном внешнем давлении.*

Этот закон может быть сформулирован также следующим образом: *парообразная фаза по сравнению с жидкой обогащена более летучим компонентом, то есть тем компонентом, температура кипения которого ниже.*

Первый закон Коновалова можно проиллюстрировать с помощью **диаграммы кипения** (рис. 2.7).

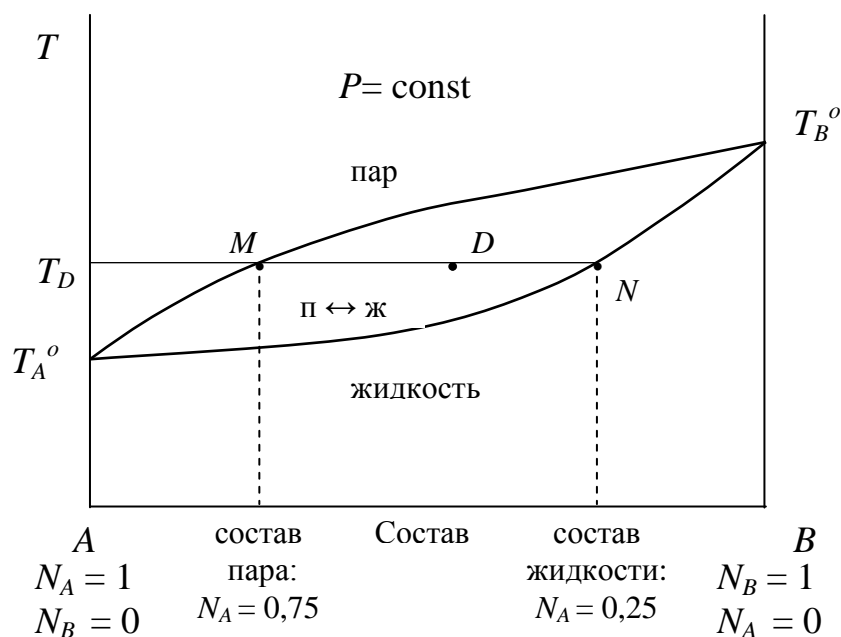


Рис. 2. 7. Зависимость температуры кипения раствора от состава пара ($T_A^o M T_B^o$) и от состава жидкости ($T_A^o N T_B^o$) при $P = \text{const}$.

Диаграммы кипения строятся на основе экспериментальных данных при условии постоянства давления в координатах температура кипения – состав пара и состав жидкости. По осям ординат указаны температуры кипения чистых индивидуальных веществ A и B (T_A^o и T_B^o). Линия $T_A^o M T_B^o$ графически отражает зависимость температуры кипения растворов от состава пара. Выше этой линии на диаграмме находится область, соответствующая парообразному состоянию системы. Линия $T_A^o N T_B^o$ характеризует зависимость температуры кипения растворов от состава жидкости. Ниже этой линии на диаграмме находится область, соответствующая жидкому состоянию системы. Между линиями находится область, соответствующая двухфазному состоянию системы (область гетерогенности). Например, для состава, отмеченного точкой D на диаграмме, при температуре T_D в равновесии будут находиться пар, состав которого характеризуется точкой M , и жидкость, состав которой соответствует точке N на линии жидкости. Температура кипения вещества A ниже температуры кипения вещества B ($T_A^o < T_B^o$),

то есть жидкость A является более легкокипящей. Поэтому в соответствии с первым законом Коновалова в паре будет больше компонента A , чем в жидкости, в равновесии с которой находится этот пар. Например, для состава указанного на диаграмме точкой D жидкость содержит 0,25 мольных долей (25 % мольн.) низкокипящего компонента A , а пар, находящийся в равновесии с этой жидкостью содержит 0,75 мольных долей (75 % мольн.) данного компонента A (рис. 2.7).

Второй закон Коновалова. При значительных отклонениях от закона Рауля на кривых, отражающих зависимость общего давления от состава бинарных растворов (при $T = \text{const}$) появляются максимумы или минимумы, а на диаграммах кипения этих систем кривые, отражающие зависимость температур кипения от состава пара и от состава жидкости, имеют общие точки (C) (рис. 2.8 и 2.9).

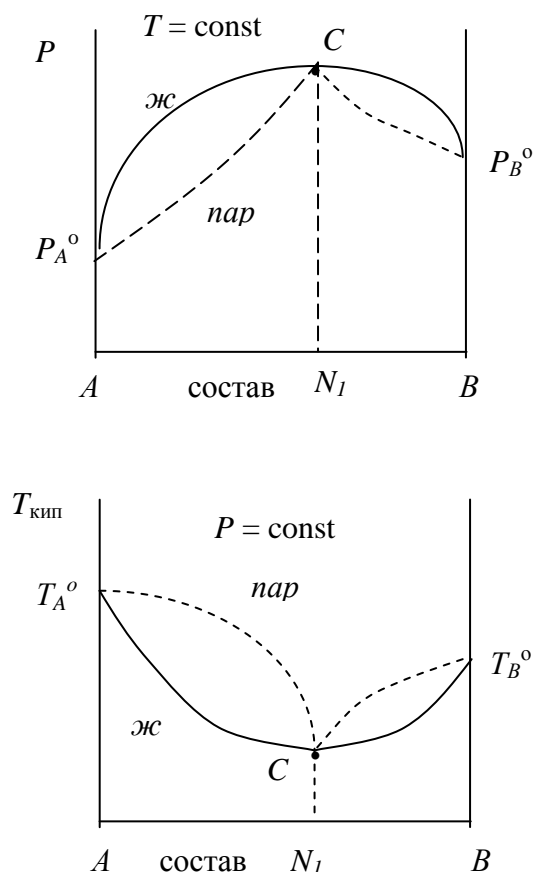


Рис.2.8. Диаграммы равновесия пар – жидкий раствор с большим положительным отклонением от закона Рауля

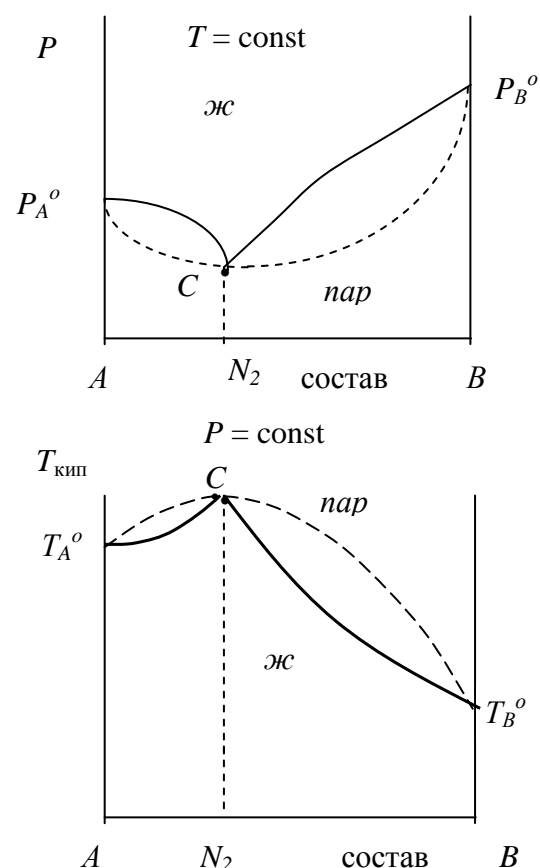


Рис. 2.9. Диаграммы равновесия пар – жидкий раствор с большим отрицательным отклонением от закона Рауля

Для таких систем Коноваловым установлен **второй закон**, который формулируется следующим образом: *точки максимума или минимума на кривых общего давления отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара.*

Точкам максимума на кривых зависимости давления от состава соответствуют точки минимума на кривых температура кипения – состав. И, наоборот, точкам минимума на зависимостях давления от состава соответствуют максимумы на зависимостях температур кипения от состава. Растворы, отвечающие по составу этим экстремальным точкам называются **азеотропными** или нераздельно кипящими (точки *C* на рис. 2.8 и 2.9). Состав этих растворов не меняется при кипении, а температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ.

С помощью диаграмм кипения можно определять температуры начала и окончания кипения растворов, температуры начала и окончания конденсации пара заданного состава, составы жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии, вычислить относительное количество жидкой и парообразной равновесных фаз по правилу рычага.

Например, для состава, обозначенного точкой *D* на рис. 2.7:

$$\frac{g_{\text{пар}}}{g_{\text{ж}}} = \frac{DN}{DM}, \quad (2.69)$$

где $g_{\text{пар}}$ и $g_{\text{ж}}$ – массы пара и жидкости, находящихся в равновесии.

Диаграммы кипения используются для обоснования возможности разделения жидких смесей методом перегонки и ректификации (фракционной перегонки).

Простая перегонка заключается в нагревании смеси жидкостей до кипения с отводом образующегося пара и последующей его конденсации. При перегонке смесь, состоящую из двух летучих компонентов, нельзя разделить на индивидуальные вещества, так как пар и жидкость содержат оба компонента. Однако можно отобрать и сконденсировать пар, обога-

щенный более летучим компонентом (конденсат), получив при этом в остатке жидкость с более высоким, по сравнению с исходной жидкостью, содержанием высококипящего компонента. Простая перегонка целесообразна лишь при очень большой разнице в составах пара и жидкости. Приблизительно эта разница характеризуется различием в температурах кипения чистых компонентов. Чаще всего простую перегонку используют при очистке веществ от небольшого количества примесей и тогда, когда не требуется высокой степени очистки получаемых продуктов.

Фракционная перегонка (ректификация) состоит в многократном повторении процессов испарения и конденсации при соответствующих температурных условиях. При этом пар, получаемый на каждой последующей ступени из конденсата, все более обогащается легкокипящим компонентом. Ректификация – сложный процесс, в ходе которого происходит непрерывный обмен веществом между потоками жидкости и пара. В результате многократного повторения последовательных процессов испарения и конденсации может быть достигнуто практически полное выделение легколетучего компонента из раствора. На практике разделение смесей проводят непрерывно в специальных аппаратах – ректификационных колоннах.

Если две жидкости образуют азеотропную смесь, то независимо от состава исходного раствора его нельзя разделить методом перегонки на два чистых компонента, так как в азеотропной точке состав пара равен составу жидкости. Однако такие растворы можно разделить при перегонке на азеотропную смесь и чистый компонент. При положительных отклонениях от закона Рауля более летучим будет азеотроп (рис. 2.8). Его температура кипения минимальна. Поэтому при перегонке бинарной смеси он окажется в конденсате, а в остатке – чистый компонент, которым была богаче исходная смесь, по сравнению с азеотропом. При отрицательных отклонениях температура кипения азеотропа будет наиболее высокой (рис. 2.9), по-

этому он всегда останется в остатке, а в отгоне будет один из чистых компонентов. Для разделения азеотропных смесей можно изменять внешнее давление. Это приводит к изменению температур кипения веществ и изменению состава азеотропной смеси.

2.6.5. Закон распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция

В системах, состоящих из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, вещества при наступлении состояния равновесия распределяются определенным образом в соответствии со своей растворимостью в данных фазах. *Условием равновесия* при распределении вещества i между двумя фазами является равенство химических потенциалов этого вещества в одной и другой фазе:

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)}, \quad (2.70)$$

где $\mu_i^{(I)}$ и $\mu_i^{(II)}$ – химические потенциалы компонента i в первой и второй фазах (растворителях).

Разность величин химических потенциалов компонента ($\Delta\mu_i$) в данном случае определяет направление перехода веществ из одной фазы в другую. Химический потенциал компонента в растворе определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.71)$$

где a_i – термодинамическая активность компонента в растворе;

μ_i^0 – стандартный химический потенциал (при $a_i = 1$).

После подстановки в равенство (2.70) выражений для химического потенциала распределяемого компонента в первом и во втором растворах получим

$$\mu_i^{0(I)} + RT \ln a_i^{(I)} = \mu_i^{0(II)} + RT \ln a_i^{(II)} \quad (2.72)$$

где $\mu_i^{(I)}$, $\mu_i^{(II)}$ – стандартные химические потенциалы компонента в первом и втором растворах (при активностях $a_i^{(I)} = 1$, $a_i^{(II)} = 1$, соответственно); $a_i^{(I)}$, $a_i^{(II)}$ – активности компонента i в первом и втором растворах.

Отсюда

$$\ln \frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}} = \frac{\mu_i^{o(I)} - \mu_i^{o(II)}}{RT}. \quad (2.73)$$

При постоянной температуре все члены в правой части уравнения постоянны. Следовательно,

$$\ln \frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}} = \frac{\Delta\mu_i^o}{RT} = \text{const}, \quad (2.74)$$

где $\Delta\mu_i^o$ – разность стандартных потенциалов распределяемого вещества в первом и втором растворах, зависящая от природы всех трех компонентов.

Из соотношения (2.74) следует:

$$\frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}} = e^{\frac{\Delta\mu_i^o}{RT}} = \text{const}, \quad (2.75)$$

или

$$K^o = \frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}} \quad (2.76)$$

Уравнение (2.76) является выражением **закона распределения**: компонент, добавленный к системе, состоящей из двух других взаимно неразстворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между ними в определенном, постоянном при данной температуре отношении. Величина K^o называется **термодинамической константой распределения**.

Уравнение (2.76) показывает, что термодинамическая константа распределения не зависит от активностей распределяемого вещества в обоих растворителях, так как при изменении активности компонента в одном

растворе изменится активность этого компонента и в другом растворе системы, а их отношение при данной температуре сохранится.

Так как активность связана с концентрацией компонентов в растворе следующим соотношением:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i, \quad (2.77)$$

то уравнение закона распределения можно записать в иной форме:

$$K^o = \frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}} = \frac{\gamma_i^{(II)} \cdot c_i^{(II)}}{\gamma_i^{(I)} \cdot c_i^{(I)}} = K \cdot \frac{\gamma_i^{(II)}}{\gamma_i^{(I)}}, \quad (2.78)$$

где K – коэффициент распределения:

$$K = \frac{c_i^{(II)}}{c_i^{(I)}}. \quad (2.79)$$

Коэффициентом распределения называется отношение концентрации вещества в одной жидкой фазе к его концентрации во второй жидкой фазе в условиях равновесия. Коэффициент распределения меняется с изменением концентраций распределяемого вещества в двух равновесных жидких фазах. Для разбавленных растворов ($c_i^{(I)} \rightarrow 0$, $c_i^{(II)} \rightarrow 0$) коэффициенты активности $\gamma_i^{(II)} \rightarrow 1$ и $\gamma_i^{(I)} \rightarrow 1$, тогда:

$$K = K^o = \frac{c_i^{(II)}}{c_i^{(I)}}. \quad (2.80)$$

В этом случае коэффициент распределения совпадает с термодинамической константой распределения и не зависит от концентраций распределяемого вещества в растворах.

Коэффициент распределения, а, в общем случае, термодинамическая константа распределения зависят от природы распределяемого вещества, природы растворителей (фаз) и от температуры.

Если распределяемое вещество ассоциирует или диссоциирует в растворителях, то в случае образования разбавленных растворов закон распределения может быть записан в следующей форме:

$$K = \frac{(c_i^{(II)})^n}{c_i^{(I)}}, \quad (2.81)$$

где n - величина, постоянная для данной системы при постоянной температуре, определяемая соотношением:

$$n = \frac{M_1}{M_2}, \quad (2.82)$$

где M_1 и M_2 - молекулярные массы распределяемого вещества, соответственно, в первом и втором растворителях.

Для разбавленных растворов справедливо соотношение:

$$K = \frac{c_i^{(II)} (1 - \alpha_2)}{c_i^{(I)} (1 - \alpha_1)}, \quad (2.83)$$

где α_1 и α_2 – степени диссоциации или ассоциации распределенного вещества, соответственно, в первой и второй фазах.

Все отклонения от законов идеальных растворов формально учитываются коэффициентами активности. Поэтому, если известны активности распределяемого компонента в двух растворителях, то уравнением (2.76) можно пользоваться также и при наличии диссоциации или ассоциации молекул в растворе.

Закон распределения относится не только к распределению вещества между двумя жидкостями, но имеет более общий характер. Так, известный закон Генри (2.21) является частным случаем рассматриваемого закона и описывает распределение вещества между газом и жидкостью.

Закон справедлив и в случае распределения вещества между контактирующими твердой и жидкой фазами при наступлении состояния равновесия. В этом случае закон распределения имеет вид:

$$K = \frac{c_i^{тв}}{c_i^{жс}}, \quad (2.84)$$

где $c_i^{тв}$ и $c_i^{ж}$ - концентрации распределяемого вещества в твердой и жидкой фазах при равновесии.

Зависимость константы распределения от температуры, как и для любых других констант равновесия в случае процесса при $P = \text{const}$ описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta H_{1-2}}{RT^2}, \quad (2.85)$$

где ΔH_{1-2} – изменение энтальпии (тепловой эффект) при переходе растворенного вещества из одной фазы в другую.

При $\Delta H_{1-2} > 0$ (эндотермический процесс) с увеличением T константа распределения возрастает; при $\Delta H_{1-2} < 0$ (экзотермический процесс) с увеличением T константа распределения уменьшается.

Закон распределения имеет важное теоретическое и практическое значение. С использованием этого закона можно определять степень диссоциации и ассоциации растворенного вещества в том или ином растворителе; активности и коэффициенты активности веществ; константы равновесия химических реакций, протекающих в одной из фаз, и другие величины. Этот закон обосновывает один из важнейших препаративных и технологических процессов – экстракцию.

Экстракция – извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (**экстрагента**), практически не смешивающегося с исходным раствором.

Экстракция может быть **однократной** или **многоступенчатой** (с применением на каждой ступени свежей порции растворителя – экстрагента). Схема одноступенчатой экстракции приведена на рисунке 2.10. При одноступенчатой экстракции исходный раствор, содержащий извлекаемое вещество, перемешивается до наступления равновесия с экстрагентом. После отстаивания экстрагент с извлеченным веществом (**экстракт**) отделя-

ется от раствора с оставшимся количеством растворенного вещества (*рафината*).

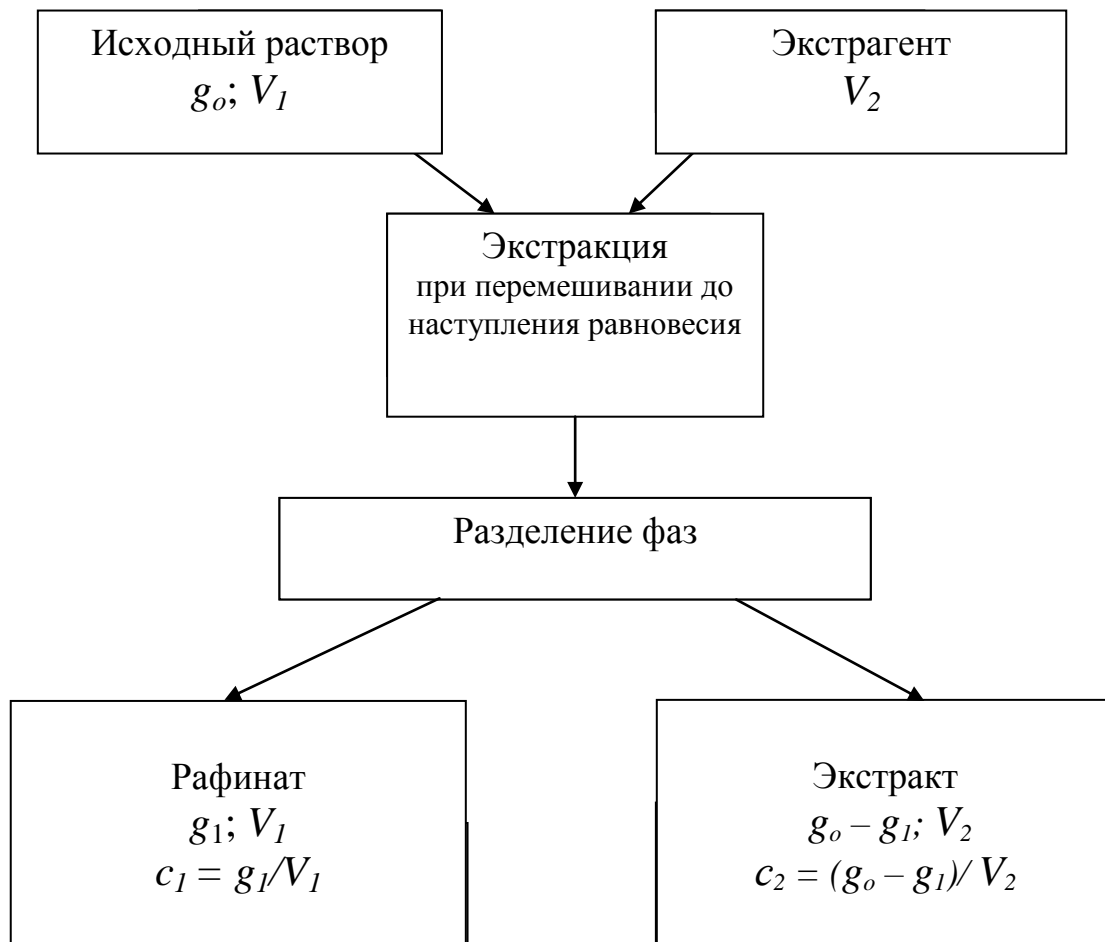


Рис. 2.10. Схема экстракции

На основании закона распределения можно рассчитать количество вещества g_n , которое остается в растворе после n экстракций одинаковым объемом экстрагента:

$$g_n = g_o \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n, \quad (2.86)$$

где g_o – количество извлекаемого вещества в исходном растворе;

V_1 – объем раствора, из которого извлекается вещество;

V_2 – объем экстрагента;

K – константа распределения вещества.

Из уравнения (2.86) следует, что большей эффективности экстракции (меньшему g_n) соответствуют больший объем экстрагента V_2 , больший коэффициент распределения K и увеличение числа экстракций n . Общее количество вещества, извлеченного при экстрагировании (g_{Σ}):

$$g_{\Sigma} = g_o - g_n. \quad (2.87)$$

Многократное экстрагирование порциями растворителя более эффективно, чем однократное экстрагирование общим объемом экстрагента – растворителя. Это связано с тем, что при каждой новой экстракции раствор с извлекаемым веществом приводится в контакт со свежей порцией экстрагента. В технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке, что обеспечивает эффективное извлечение веществ из растворов.

При жидкостной экстракции коэффициентом распределения условились называть отношения концентрации вещества в экстракте к его концентрации в рафинате. При перемене индексации несмешивающихся растворов уравнение (2.86) будет иметь другой вид. Величины коэффициентов распределения приводятся в справочниках.

Наиболее часто встречается извлечение веществ из водных растворов с помощью не смешивающихся с водой органических растворителей. Если в водном растворе экстрагируемое вещество частично диссоциирует, то перед экстракцией его диссоциацию подавляют добавлением электролита с одноименным ионом. Увеличение содержания недиссоциированных молекул в водной фазе способствует переходу вещества в органическую фазу. Для увеличения полноты извлечения экстрагируемого вещества из водной фазы также понижают его растворимость в воде, прибавляя к водному раствору соли (высаливание).

Расплавы металлов и шлаков представляют собой несмешивающиеся жидкости, между которыми распределяются различные растворяющиеся в них элементы и соединения. Распределение происходит в соответствии с

коэффициентами распределения компонентов, зависящими от качественного и количественного состава систем. Шлак по отношению к металлическому расплаву выступает в роли экстрагента, извлекающего из металла такие вредные примеси как сера и фосфор. Это используется для рафинирования (очистки) металлов. Путем наведения над расплавленным металлом слоя жидкого шлака с повышенной растворимостью в нем серы, фосфора, кислорода можно в значительной мере перевести эти элементы из жидкого металла в шлак, очистив тем самым металл от нежелательных примесей. Чем больше коэффициент распределения каждой примеси между шлаком и металлом, тем чище будет металл.

Одним из наиболее эффективных методов глубокой очистки металлов является зонная плавка. Метод основан на явлении распределения примеси между контактирующими в процессе плавления твердым металлом и его расплавом, приводящим к переходу примесей в жидкую фазу и получению в результате специальной технологии высокочистых металлов.

Экстракция широко применяется в лабораториях и производстве для выделения в более концентрированном состоянии какой-либо составной части раствора или для удаления нежелательной составной части (очистки) исходного раствора.

2.6.6. Растворение твердых веществ в жидкостях

Растворение твердых веществ в жидких растворителях происходит до наступления состояния равновесия, которое можно, например, для вещества A отразить уравнением:

$$A_{тв} \leftrightarrow A_{р-р} . \quad (2.88)$$

Константа равновесия этого гетерогенного процесса может быть записана следующим образом:

$$K = N_A, \quad (2.89)$$

где N_A – мольная доля растворенного вещества в растворе в состоянии равновесия.

В соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа, описывающим влияние температуры на константу равновесия при $P = \text{const}$, можно записать

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \text{ или } \frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.90)$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении.

Изменение энтальпии при растворении складывается из теплоты плавления твердого вещества $\Delta H_{нл}$ (молекулы должны быть подвижны друг относительно друга) и теплоты смешения молекул вещества с растворителем $\Delta H_{см}$. Представленное уравнение показывает, что при $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс, растворение происходит с поглощением теплоты) с увеличением температуры растворимость твердого вещества в растворителе возрастает; при $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс, растворение происходит с выделением теплоты) с увеличением температуры растворимость уменьшается.

При образовании совершенного раствора $\Delta H_{см} = 0$. Тогда $\Delta H = \Delta H_{нл}$. В этом случае уравнение изобары может быть записано следующим образом:

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\Delta H_{нл}}{RT^2}. \quad (2.91)$$

Представленное уравнение после его интегрирования позволяет рассчитывать так называемую *идеальную растворимость твердого вещества* при температуре T :

$$\ln N_A^T = \frac{\Delta H_{нл}}{R} \left(\frac{1}{T_{нл}} - \frac{1}{T} \right), \quad (2.92)$$

где N_A^T – мольная доля растворенного вещества в растворе при температуре T .

Чем выше температура плавления и теплота плавления твердого вещества, тем меньше его растворимость.

Пример 2.6. Рассчитать растворимость висмута в кадмии при температуре 200 °С (473 К), считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления висмута равна 10,5 кДж/моль, температура плавления висмута 273 °С (546 К).

По уравнению (2.95) рассчитываем растворимость висмута в случае образования идеального раствора:

$$\ln N^T = \frac{10500}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473} \right) = -0,3569;$$

$$N^T = 0,700.$$

При *растворении малорастворимых диссоциирующих соединений* образуются насыщенные растворы и устанавливаются *равновесия*, например, в случае образования ионов:



или, *в случае образования при диссоциации нейтральных молекул*:



Эти равновесия могут быть охарактеризованы константами равновесия, которые при образовании реальных растворов должны быть выражены через активности частиц в состоянии равновесия; для реакции (2.93):

$$K_a = \frac{a_{A^{y+}}^x \cdot a_{B^{x-}}^y}{a_{A_x B_y}}, \quad (2.95)$$

а для процесса (2.94):

$$K_a = \frac{a_A \cdot a_B}{a_{AB}}. \quad (2.96)$$

Активности твердых соединений есть величины постоянные и могут быть включены в константу, поэтому можно записать, что постоянными являются произведения, находящиеся в правой части уравнений:

$$a_{A^{y+}}^x \cdot a_{B^{x-}}^y = \text{const} = PP_{A_x B_y} \quad (2.100)$$

$$a_A \cdot a_B = \text{const} = PP_{AB}. \quad (2.101)$$

Эти произведения называются *произведениями растворимости*. Они характеризуют равновесие в системе раствор – осадок. Для разбавленных растворов вместо активности в этих формулах может быть использована

концентрация частиц. Произведения растворимости являются константами равновесия процесса растворения и для малорастворимых соединений приводятся в справочной литературе. Произведение растворимости зависит не только от природы веществ, но и от температуры. *Если фактическое произведение частиц в растворе, составленное по форме произведения растворимости для данного соединения превосходит величину его произведения растворимости при данной температуре, то в растворе выпадет осадок этого вещества (**правило выпадения осадков**)*. Это свойство используется в аналитической химии и в технологической практике для количественного осаждения и разделения компонентов введением в раствор одноименных с входящими в соединение ионов. *Процессы выделения избыточных фаз на основе известных значений произведения растворимости соединений используются в металлургии для изменения свойств сплавов металлов.*

3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучается взаимосвязь электрических и химических явлений. Электрохимические процессы имеют важное практическое значения, так как они широко используются в химической технологии и в металлургии (электролиз, гальванотехника), применяются для получения химических источников электрического тока. Электрохимические явления лежат в основе многих современных методов научных исследований и аналитического контроля процессов. Важную роль электрохимия играет в изучении коррозии и разработке эффективных методов защиты от нее металлов.

Проводники электрического тока разделяются на проводники первого и второго рода. В проводниках первого рода электрический ток осуществляется за счет движения электронов. К ним относятся твердые и жидкие металлы, а также некоторые неметаллы: графит, сульфиды цинка и свинца.

В проводниках второго рода электричество переносится положительными и отрицательными ионами. Известны вещества со смешанной проводимостью (сульфид серебра, оксид цинка и другие).

3.1. Понятие об электролитах. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень диссоциации и константа диссоциации слабых электролитов

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе или расплаве полностью или частично диссоциируют (распадаются) на ионы. Теория электролитической диссоциации разработана С. Аррениусом (1883-1887 г.г.) и включает **ряд положений**, утверждающих возможность распада молекул веществ на положительные (катионы) и отрицательные (анионы) ионы. При этом диссоциация может осуществляться не в полной мере. С. Аррениусом было введено понятие – степень диссоциации (α). **Степень диссоциации** – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему количеству молекул электролита в растворе. Катионы и анионы существуют в растворе электролита независимо от того, наложено ли на раствор электрическое поле или нет. Процесс диссоциации является **самопроизвольным** ($\Delta G < 0$) и происходит с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Одним из положений теории электролитической диссоциации С. Аррениуса было утверждение о том, что между ионами отсутствуют силы взаимодействия. Однако это положение оказалось справедливым только для электролитов с малой степенью диссоциации или в очень разбавленных растворах.

Диссоциация веществ на ионы осуществляется под действие высоких температур (в расплавах) или за счет взаимодействия с полярными молекулами растворителя. Существуют вещества, которые в твердом состоянии имеют ионную структуру, например, хлорид натрия. В узлах кристаллической решетки таких веществ находятся ионы, которые при взаимодействии

с дипольными молекулами полярного растворителя за счет сил электростатического притяжения втягиваются в раствор. Это наблюдается в том случае, если энергия взаимодействия ионов с растворителем становится соизмеримой с энергией ионов, колеблющихся около положения равновесия в кристаллической решетке. Таким образом, при растворении электролита с ионной связью в молекулах происходит лишь разведение ионов с переходом их в раствор, а не их образование:



Участие растворителя приводит к образованию ионов при диссоциации веществ с ковалентной связью атомов в молекулах. При растворении веществ, обладающих полярными молекулами, за счет взаимодействия с полярными молекулами растворителя происходит ослабление и поляризация связи между противоположно заряженными частями молекулы, что приводит к образованию ионов:



Ионы, переходя в раствор, окружаются полярными молекулами растворителя. Этот процесс называется *сольватацией*, а, в случае, если растворитель вода, то *гидратацией*. Большое количество энергии, выделяющейся при сольватации (гидратации) ионов, в значительной степени облегчает эндотермический сам по себе процесс диссоциации электролитов и вместе с тем стабилизирует ионы, затрудняя обратный процесс их взаимного соединения.

На степень диссоциации электролитов влияют их природа, а также природа растворителя, температура и концентрация электролитов в растворе.

По способности к диссоциации электролиты разделяются на слабые и сильные. К *слабым* относятся электролиты с низкой степенью диссоциации (< 15 %) (слабые кислоты, слабые основания, некоторые соли и органические соединения). *Сильные* электролиты в большинстве своем прак-

тически полностью диссоциируют на ионы (сильные кислоты, щелочи, большинство солей) ($\alpha \rightarrow 1$). Чем больше полярность растворителя (чем выше его диэлектрическая проницаемость), тем выше степень диссоциации. Поэтому сила электролита зависит не только от его природы, но и от природы растворителя. Так как процесс диссоциации является эндотермическим, то с увеличением температуры степень диссоциации возрастает. При повышении концентрации слабых электролитов степень диссоциации уменьшается, так как возрастает вероятность воссоединения ионов при встрече с образованием нейтральных молекул.

Степень диссоциации определяют экспериментально при изучении ряда свойств растворов электролитов, зависящих от числа частиц в растворах: давления насыщенного пара растворителя; температуры замерзания или температуры кипения растворов; определения осмотического давления. Степень диссоциации может быть найдена при исследовании электрической проводимости растворов.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым, который осуществляется до наступления состояния равновесия при неизменных внешних условиях. Равновесие в растворах слабых электролитов характеризуется константой равновесия – **константой диссоциации электролита** (K_D). Рассмотрим диссоциацию бинарного электролита:



Если c – общая концентрация электролита (г-экв/л), то в состоянии равновесия концентрация ионов будет определяться степенью диссоциации электролита:

$$c_{H^+} = c_{A^-} = c \cdot \alpha, \quad (3.4)$$

а концентрация недиссоциированной части

$$c_{HA} = c - c \cdot \alpha = c(1 - \alpha). \quad (3.5)$$

По закону действующих масс константа диссоциации (в состоянии равновесия)

$$K_{\text{Д}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} . \quad (3.6)$$

Подставив значения концентраций (3.4 и 3.5) в уравнение (3.6), получим

$$K_{\text{Д}} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (3.7)$$

Соотношение (3.7) называется законом разведения Оствальда для слабого одно-одновалентного электролита. Его можно выразить через разведение

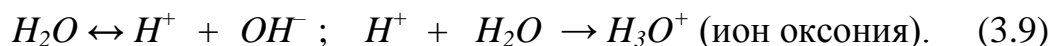
$V = \frac{1}{c}$ – объем раствора данной концентрации в литрах, содержащий 1 грамм-эквивалент растворенного вещества:

$$K_{\text{Д}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} . \quad (3.8)$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры и не зависит от концентрации, так как степень диссоциации снижается с ростом концентрации.

3.2. Диссоциация воды. Понятие о pH и pOH растворов

Вода, которая часто используется для получения растворов электролитов, является слабым электролитом и диссоциирует по схеме:



В состоянии равновесия концентрации ионов, образующихся при диссоциации воды равны 10^{-7} г-ион/л. А константа диссоциации (ионное произведение воды) будет составлять величину 10^{-14} . Чистая вода имеет нейтральную реакцию, но при наличии в ней диссоциирующих веществ равновесие может смещаться. Если $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$, то водный раствор имеет кислый характер, если $c_{\text{OH}^-} > c_{\text{H}^+}$, то водный раствор имеет щелочной (ос-

новой) характер. Для характеристики кислотности и основности растворов введены показатели:

$$pH = -\lg c_H^+ \quad \text{и} \quad pOH = -\lg c_{OH}^- . \quad (3.10)$$

Если $pH = 7$, то раствор имеет нейтральный характер. При $pH < 7$ раствор кислый, а при $pH > 7$ – щелочной. Сумма $(pH + pOH) = 14$.

3.3. Особенности растворов сильных электролитов

Сильные электролиты практически полностью диссоциируют на ионы, и к ним оказалось неприменимым положение о независимости константы диссоциации от концентрации электролитов. Растворы сильных электролитов проявляют себя при исследовании ряда их свойств, зависящих от количества частиц в растворе, так, как будто они обладают другой концентрацией. То есть они относятся к реальным растворам, и, следовательно, при описании их свойств вместо концентрации необходимо использовать термодинамическую активность.

Дебай и Хюккель (1923 г.) разработали теорию, объясняющую поведение растворов сильных электролитов, взяв за основу тот факт, что в растворах сильных электролитов ввиду высокой концентрации ионов большое значение имеет электростатическое взаимодействие между ними. Они ввели понятие о наличии ионной атмосферы вокруг каждого иона в пределах его электростатического воздействия на другие ионы. Ионная атмосфера содержит как положительные, так и отрицательные ионы. При этом одноименные ионы отталкиваются, а разноименные ионы притягиваются. В целом ионная атмосфера имеет заряд равный по величине, но противоположный по знаку заряду центрального иона. Плотность ионной атмосферы уменьшается по мере удаления от центрального иона. Каждый ион, являясь центральным, входит в ионную атмосферу других ионов.

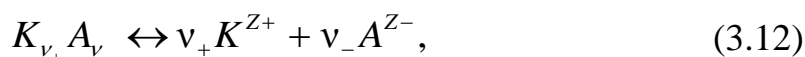
Исходя из положения, что силы взаимодействия между ионами электростатические, а растворитель оказывает влияние на взаимодействие ио-

нов, Дебаем и Хюккелем было предложено ряд уравнений, описывающих силы взаимодействия в растворах сильных электролитов, и формулы для расчета коэффициентов активности электролитов.

Так как в растворах электролитов находятся положительные и отрицательные ионы, а получить растворы только из ионов одного вида невозможно, то было введено понятие о средней активности ионов (a_{\pm}), среднем ионном коэффициенте (γ_{\pm}), средней концентрации ионов (чаще всего, средней ионной моляльности – m_{\pm}). Тогда средняя ионная активность может быть записана следующим образом:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}. \quad (3.11)$$

Каждая из средних величин представляет собой среднее геометрическое из соответствующих величин катионов и анионов. Например, для электролита, диссоциирующего по схеме:



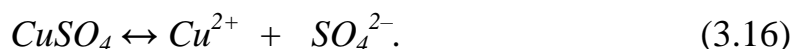
где v_+ и v_- – количество катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита, а общее количество ионов $v = v_+ + v_-$ можно записать:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}; \quad (3.13)$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-}}; \quad (3.14)$$

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}}. \quad (3.15)$$

Например, диссоциация сернокислой меди в растворе происходит в соответствии с уравнением:



Если исходный раствор имеет моляльность m , то при полной диссоциации в соответствии со стехиометрией данной реакции моляльности катионов и анионов будут равны моляльности: $m_+ = m$; $m_- = m$. При этом ко-

личества катионов и анионов равны единице: $\nu_+ = 1$; $\nu_- = 1$, а $\nu = 2$. Подставляя указанные значения величин в формулу (3.15), получим для данного раствора величину средней ионной моляльности:

$$m_{\pm} = \sqrt[2]{m_+^1 \cdot m_-^1} = m, \quad (3.17)$$

То есть, в данном случае, средняя ионная моляльность оказывается равной моляльности раствора электролита, а средняя ионная активность может быть рассчитана по формуле:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m. \quad (3.18)$$

Термодинамическая активность всего электролита описывается формулой:

$$a_{\text{эл}} = a_{\pm}^{\nu}. \quad (3.19)$$

Средние ионные коэффициенты активности определяют экспериментально. Они зависят от природы электролитов и от их концентрации. Значения средних ионных коэффициентов активности для ряда электролитов приводятся в справочной литературе. Кроме того, они могут быть рассчитаны для разбавленных растворов электролитов на основе теории Дебая и Хюккеля. Установлено, что средние ионные коэффициенты активности **для разбавленных растворов** зависят от общей концентрации всех присутствующих ионов и от их зарядов и не зависят от природы ионов. Для оценки этого влияния введено понятие об ионной силе растворов (I), которая определяется как полусумма произведения концентраций всех ионов на квадрат их зарядов (z):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2. \quad (3.20)$$

Например, по известной ионной силе растворов с $m \leq 0,01$ средний ионный коэффициент активности электролитов может быть рассчитан по формуле:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot \sqrt{I}, \quad (3.21)$$

где A – параметр, зависящий от природы растворителя и температуры;
 z_{+} и z_{-} – заряды катиона и аниона.

Например, для водного раствора электролита, молекула которого распадается при диссоциации на один катион и один анион (1–1-валентный электролит), уравнение для расчета среднего ионного коэффициента активности имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,507 \cdot \sqrt{m}. \quad (3.22)$$

3.4. Электрическая проводимость растворов электролитов

В растворах и расплавах ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. Если в раствор (расплав) электролитов поместить электроды и подключить их к внешнему источнику тока, то через эту систему начнет проходить электрический ток. При этом в растворе наблюдается упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам: катионов к отрицательному электроду (катоде), анионов – к положительному (аноду). При постоянном внешнем напряжении ионы разряжаются на электродах с образованием нейтральных веществ. Этот процесс называется электролизом и в дальнейшем будет рассмотрен подробно. Растворы сильных электролитов хорошо проводят электрический ток, слабые электролиты в меньшей степени проводят электрический ток. Мерой способности веществ проводить электрический ток является их электрическая проводимость.

Электрическая проводимость L – величина, обратная электрическому сопротивлению R :

$$L = \frac{1}{R}. \quad (3.23)$$

Она измеряется в Ом^{-1} или в Сименсах ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

3.4.1. Удельная электрическая проводимость. Факторы, влияющие на удельную электрическую проводимость

Электрическое сопротивление зависит от природы раствора электролита и геометрических параметров электролизера:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.24)$$

где ρ – удельное сопротивление раствора, Ом·см; l – расстояние между электродами, см; S – площадь электродов, см².

Отношение расстояния между электродами к их площади называется **постоянной электролитической ячейки** ($K = l/S$).

Подставив значение сопротивления в (3.23), получим

$$L = \frac{I}{R} = \frac{I}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}. \quad (3.25)$$

Величина обратная удельному сопротивлению, называется **удельной электрической проводимостью** и обозначается буквой χ (каппа). Если $S = 1 \text{ см}^2$, $l = 1 \text{ см}$, то

$$L = \chi = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (3.26)$$

Удельная электрическая проводимость характеризует электрическую проводимость раствора, заключенного между двумя параллельными инертными электродами площадью 1 см^2 и находящимися на расстоянии 1 см друг от друга. То есть, это электрическая проводимость объема раствора электролита, равного 1 см^3 , в котором может быть растворено произвольное количество вещества.

Физический смысл удельной электрической проводимости следует из закона Ома: $I = \frac{E}{R}$. Подставив в данное уравнение вместо $\frac{1}{R}$ его значение из (3.25) и умножив правую и левую части на время τ получим

$$I\tau = \chi \cdot \frac{E}{l} S \cdot \tau = q, \quad (3.27)$$

где q – количество электричества, Кл;
 $\frac{E}{l}$ – градиент падения напряжения, В/см.

Если $S = 1 \text{ см}^2$, $\frac{E}{l} = 1 \text{ В/см}$, $\tau = 1 \text{ с}$, тогда

$$\chi = q. \quad (3.28)$$

По *физическому смыслу* удельная электрическая проводимость – это количество электричества, проходящее через сечение проводника площадью 1 см^2 при градиенте падения напряжения 1 В/см за время одну секунду.

Скорость движения ионов при напряженности поля 1 В/см называется *абсолютной скоростью*. Абсолютная скорость катионов обозначается V_k^0 , анионов – V_a^0 , размерность ее $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Исходя из уравнения (3.24) и формулы (3.26) можно выразить сопротивление раствора следующим образом:

$$R = K / \chi. \quad (3.29)$$

Это уравнение может быть использовано для нахождения постоянной измерительной ячейки K . Для этого измеряют сопротивление стандартного раствора $R_{\text{ст}}$ с известной электрической проводимостью $\chi_{\text{ст}}$:

$$R_{\text{ст}} = K / \chi_{\text{ст}}, \quad (3.30)$$

тогда

$$K = \chi_{\text{ст}} \cdot R_{\text{ст}}. \quad (3.31)$$

В дальнейшем, зная K и измеряя в данной ячейке сопротивления растворов электролитов, можно рассчитывать их удельную электрическую проводимость:

$$\chi_i = \frac{K}{R_i}. \quad (3.32)$$

Этот метод определения удельной электрической проводимости называется относительным.

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от природы ионов и от скорости их движения, а, следовательно, от величины ионов и их заряда, внешнего напряжения, температуры и концентрации раствора.

Влияние заряда иона на удельную электрическую проводимость раствора электролита проявляется в том, что чем больше заряд иона, тем большее количество электричества он способен перенести, и тем выше электрическая проводимость. Поэтому при равных молярных концентрациях электролиты, содержащие многозарядные ионы [$Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_3(PO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$] обладают большей электрической проводимостью, чем электролиты с однозарядными ионами ($NaCl$, KCl , KNO_3).

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов увеличивается с ростом скоростей движения ионов. Под действием приложенной разности потенциалов ионы приобретают направленное движение к электродам, и их скорости, а, следовательно, электрическая проводимость возрастает с увеличением приложенной разности потенциалов.

С повышением температуры электрическая проводимость растворов электролитов возрастает примерно на 1,5–2,0 % на каждый градус, главным образом, благодаря увеличению скорости движения ионов вследствие уменьшения сольватации и вязкости среды:

$$\chi_2 = \chi_1 [1 + \alpha^*(T_2 - T_1)], \quad (3.33)$$

где χ_1 и χ_2 – удельные электрические проводимости при температурах T_1 и T_2 ; α^* – температурный коэффициент электрической проводимости.

Зависимости удельной электрической проводимости от концентрации растворов электролита $\chi = f(c)$ для слабых и сильных электролитов представлены на рис. 3.1.

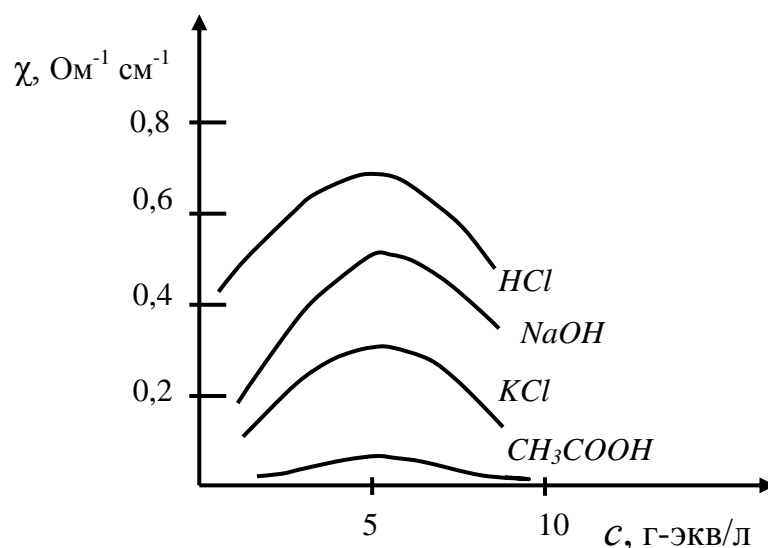


Рис. 3.1. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов некоторых электролитов от концентрации

Они имеют идентичный характер: электрическая проводимость вначале возрастает, затем достигает максимума и уменьшается (рис. 3.1). Однако сильные электролиты обладают большими значениями электрической проводимости, чем слабые. Экстремальная зависимость объясняется тем, что при малых концентрациях, как для растворов сильных, так и для растворов слабых электролитов сначала происходит увеличение электрической проводимости из-за роста числа носителей заряда (ионов) в 1 см³ раствора. Снижение удельной электрической проводимости после точки максимума для слабых электролитов связано с уменьшением степени диссоциации при увеличении концентрации, а для сильных – с увеличением межионного взаимодействия.

3.4.2. Эквивалентная электрическая проводимость

Для характеристики растворов электролитов и для понимания их свойств введено понятие об эквивалентной электрической проводимости λ_V (лямбда V). **Эквивалентной электрической проводимостью** называется электрическая проводимость раствора, находящегося между двумя параллельными инертными электродами, расположенными на расстоянии

одного сантиметра друг от друга и с такой поверхностью, чтобы между электродами поместился объем раствора данной концентрации, содержащий один грамм-эквивалент растворенного вещества ($V = 1/c$). Таким образом, эквивалентная электрическая проводимость характеризует электрическую проводимость объема раствора данной концентрации, в котором содержится постоянное количество вещества, равное 1 г-экв. Взаимосвязь удельной электрической проводимости χ и эквивалентной электрической проводимости λ_V характеризуется следующим соотношением:

$$\lambda_V = \chi / c, \quad (3.34)$$

или

$$\lambda_V = \chi \cdot V. \quad (3.35)$$

Если концентрация электролита c выражена в г-экв/л, то

$$V = \frac{1}{c} \cdot 10^3 \quad \text{см}^3/\text{г-экв}. \quad (3.36)$$

Тогда

$$\lambda_V = \chi \cdot \frac{1000}{c} \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}. \quad (3.37)$$

Таким образом, если концентрация раствора электролита $c = 1$ г-экв/л, то это означает, что между электродами, расположенными на расстоянии 1 см, условно помещают 1 литр раствора, и тогда его электрическая проводимость будет равна λ_V . Если раствор имеет концентрацию $c = 0,01$ г-экв/л, то между электродами условно нужно поместить 100 литров раствора и т. д.

Пример 3.1. Сопротивление раствора концентрации 0,015 г-экв/л составляет 1800 Ом. Постоянная измерительной ячейки равна 2,5 см⁻¹. Рассчитать удельную и эквивалентную электрические проводимости раствора.

По уравнению (3.32): $\chi = \frac{K}{R} = \frac{2,5}{1800} = 0,00139 \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$

Находим эквивалентную электрическую проводимость по уравнению (3.37):

$$\lambda_V = \frac{0,00139 \cdot 1000}{0,015} = 92,67 \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

Значение эквивалентной электрической проводимости было бы постоянным для каждого электролита, если бы степень диссоциации слабых электролитов была постоянной, и отсутствовало бы межионное взаимодействие в растворах сильных электролитов. Но, так как в растворах различных концентраций меняются степень диссоциации у слабых электролитов и межионное взаимодействие у сильных электролитов, то зависимости эквивалентной электрической проводимости от концентрации имеют вид, представленный на рис. 3.2. С увеличением разведения V эквивалентная электрическая проводимость возрастает и при некотором достаточно большом разведении она достигает постоянного предельного значения (рис. 3.3). Разведение, при котором эквивалентная электрическая проводимость достигает предельного значения, условно называется бесконечным, а эквивалентная электрическая проводимость, соответствующая этому разведению, называется **эквивалентной электрической проводимостью при бесконечном разведении** и обозначается λ^∞ .

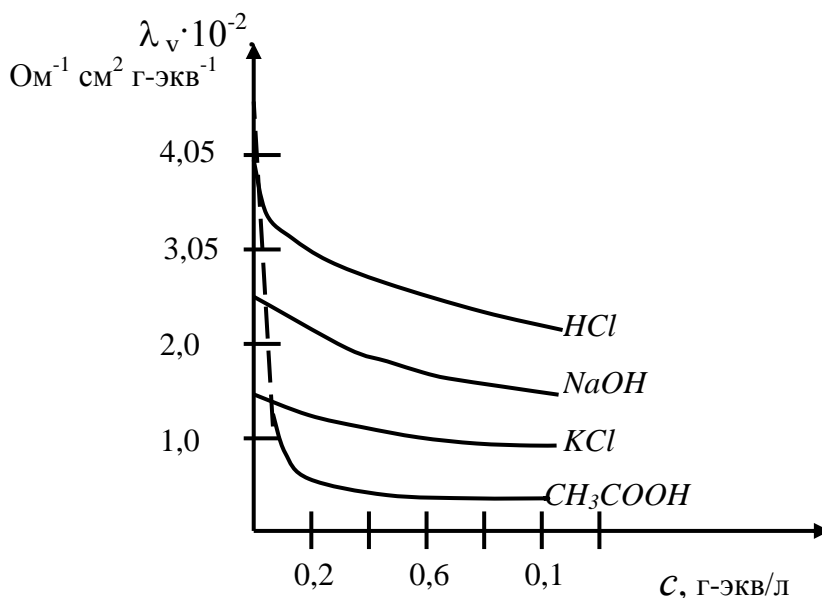


Рис. 3.2. Зависимость эквивалентной электрической проводимости электролитов от концентрации

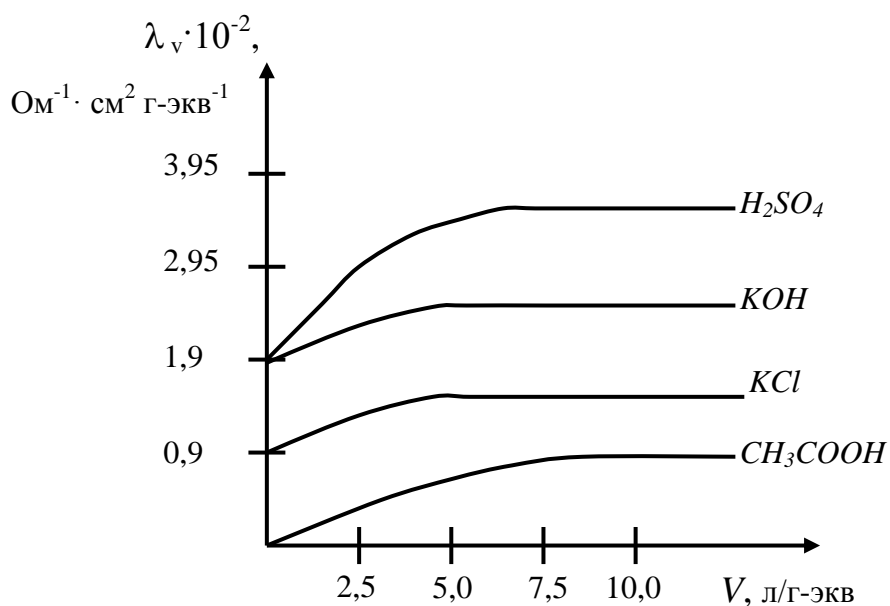


Рис. 3.3. Зависимость эквивалентной электрической проводимости растворов электролитов от разведения

Для сильных электролитов эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении λ^∞ может быть найдена экспериментально. Для слабых электролитов она не достигается при всех доступных исследованию разведениях и не может быть экспериментально определена путем непосредственного измерения электрической проводимости.

Электрическая проводимость раствора электролита определяется суммарным количеством электричества, перенесенного катионами и анионами. Произведение абсолютной скорости ионов на число Фарадея ($F = 96493 \sim 96500$ Кл/г-экв – количество электричества, переносимого 1 г-экв ионов) называется подвижностью ионов. Подвижность катионов обозначают λ_k , а аниона – λ_a :

$$\lambda_k = V_k^o \cdot F, \quad \lambda_a = V_a^o \cdot F. \quad (3.38)$$

При бесконечном разведении эквивалентная электрическая проводимость λ_v стремится к эквивалентной электрической проводимости электролита при бесконечном разведении λ^∞ , а $\lambda_k \rightarrow \lambda_k^\infty$, $\lambda_a \rightarrow \lambda_a^\infty$. Эквивалентная электрическая проводимость **при бесконечном разведении** как для силь-

ных, так и для слабых электролитов может быть вычислена с помощью **закона независимого движения ионов**, который заключается в том, что в разбавленных растворах электролитов катионы и анионы переносят электричество независимо друг от друга, и их эквивалентные электрические проводимости имеют предельное значение, поэтому

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{\kappa}^{\infty} + \lambda_a^{\infty}. \quad (3.39)$$

Этот закон, который также называется **законом аддитивности**, установлен Кольраушем и носит его имя. Таким образом, эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме подвижностей катионов и анионов при бесконечном разведении, которые найдены опытным путем и приводятся в справочниках.

Сумма подвижностей ионов при данном разбавлении ($\lambda_{\kappa} + \lambda_a$) всегда меньше, чем сумма подвижностей тех же ионов при бесконечном разведении ($\lambda_{\kappa}^{\infty} + \lambda_a^{\infty}$). Отношение этих сумм называется **коэффициентом электрической проводимости f** :

$$f = \frac{\lambda_{\kappa} + \lambda_a}{\lambda_{\kappa}^{\infty} + \lambda_a^{\infty}}. \quad (3.40)$$

Он характеризует степень межионного взаимодействия в растворе. По мере разведения взаимодействие между ионами уменьшается, а коэффициент электрической проводимости f возрастает, и при бесконечно большом разведении, когда межионное взаимодействие исчезает, он становится равным единице.

Коэффициент электрической проводимости сильных электролитов может быть найден по формуле:

$$f = \lambda_v / \lambda^{\infty}. \quad (3.41)$$

Для слабых электролитов по известной эквивалентной электрической проводимости при данном разведении и эквивалентной электрической

проводимости при бесконечном разведении можно рассчитать степень диссоциации электролита:

$$\alpha = \lambda_V / \lambda^\infty. \quad (3.42)$$

Величины λ_V для нахождения f и α определяют экспериментально, а λ^∞ вычисляют по закону Кольрауша (3.39). Значения подвижностей ионов при бесконечном разведении приводятся в справочниках.

Наиболее высокой подвижностью обладают ионы водорода H^+ и ионы гидроксила OH^- . Предельные подвижности этих ионов составляют 349,8 и 199,2, соответственно, в то время как эти величины для других ионов находятся в пределах 40-80 Ом⁻¹см²г-экв⁻¹. Это объясняется тем, что катион водорода, присоединившись к молекуле воды с образованием иона гидроксония, перемещается не только поступательно под действием электрического поля, но происходит перескок H^+ к соседней молекуле воды:



При таком механизме, называемом *эстафетным*, подвижность иона оказывается больше по сравнению с подвижностью при миграционном перемещении. Ион гидроксила также участвует в двух движениях. Под действием электрического поля ковалентная связь в молекулах воды разрывается с образованием катионов водорода и гидроксильных ионов, образующиеся катионы присоединяются к OH^- , при этом появляются новые молекулы воды:



Каждый вновь образовавшийся ион OH^- оказывается ближе к положительному электроду, что и повышает его подвижность.

3.4.3. Особенности электрической проводимости сильных электролитов

Как указывалось выше, при повышенных концентрациях удельная электрическая проводимость сильных электролитов снижается с ростом концентрации. Эквивалентная электрическая проводимость убывает с увеличением

концентрации сильных электролитов. Это связано с тем, что при высокой степени диссоциации значительное влияние на скорость движения ионов и, следовательно, на их электрическую проводимость оказывает межионное взаимодействие. Экспериментальная зависимость эквивалентной электрической проводимости сильных электролитов от концентрации установлена Кольраушем:

$$\lambda_V = \lambda^\infty - A\sqrt{c} . \quad (3.45)$$

Более точно зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации выражается уравнением Онзагера:

$$\lambda_V = \lambda^\infty - (A + B \cdot \lambda^\infty) \cdot \sqrt{c} . \quad (3.46)$$

где A и B – параметры, зависящие от природы растворителя (его диэлектрической проницаемости ϵ , вязкости η) и температуры:

$$A = \frac{82,4}{(\epsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta}; \quad B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} . \quad (3.47)$$

Из уравнений (3.45) и (3.46) следует, что при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций, происходит снижение эквивалентной электрической проводимости пропорционально корню квадратному из концентрации сильного электролита.

Уравнение (3.45) в координатах $\lambda_V - \sqrt{c}$ является уравнением прямой с тангенсом угла наклона равным параметру A (рис. 3.4). Зависимость $\lambda_V = f(\sqrt{c})$ позволяет экспериментально определить эквивалентную электрическую проводимость растворов сильных электролитов при бесконечном разведении λ^∞ путем графической экстраполяции прямой до нулевой концентрации.

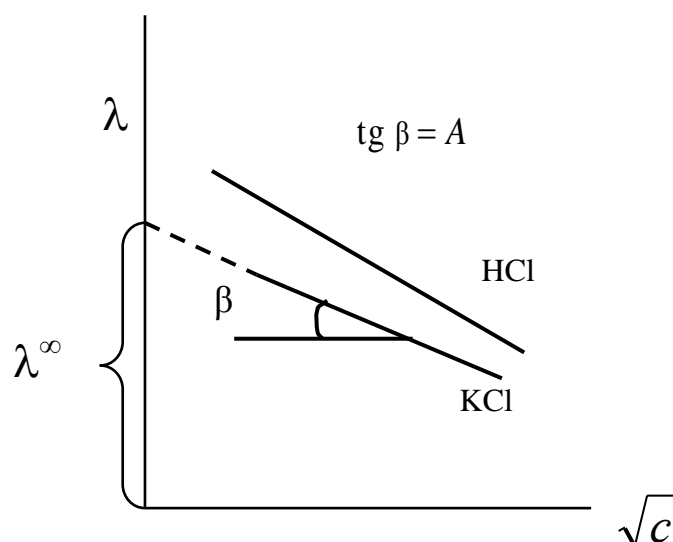


Рис.3.4. Зависимость эквивалентной электрической проводимости от \sqrt{c} для сильных электролитов

Согласно **теории сильных электролитов Дебая – Гюккеля** электролит является упорядоченной системой с определенной структурой, в которой вокруг каждого иона, принятого за центральный, образуется ионная атмосфера (облако). Суммарный электрический заряд ионного облака, в которое входят как положительные, так и отрицательные ионы, в среднем равен и противоположен знаку заряда центрального иона. Взаимодействие между ионами носит электростатический характер. При движении ионов сильного электролита под действием приложенного электрического поля возникают **два эффекта торможения**, связанные с взаимодействием центрального иона с ионной атмосферой, что и приводит к снижению электрической проводимости:

1. **Электрофоретический эффект** связан с тем, что в электрическом поле центральный ион движется в одну сторону, а ионная атмосфера, заряженная противоположно, – в другую. В целом получается, что ион движется в среде, которая также движется, но в другую сторону. Это обстоятельство эквивалентно повышению вязкости среды и оказывает тормозящее влияние на движение ионов.

2. **Релаксационный эффект** обусловлен асимметрией ионной атмосферы, которая возникает при движении иона в электрическом поле. В отсутствии электрического поля ионная атмосфера симметрична. В электрическом поле эта симметрия нарушается, так как позади иона при его движении будет всегда находиться некоторый избыток заряда противоположного знака. Возникающие при этом электростатические силы притяжения тормозят движение иона.

Эффекты торможения, связанные с существованием ионной атмосферы, должны исчезнуть, если исчезнет сама ионная атмосфера. При помещении электролита в поле высокой напряженности ($\sim 2 \cdot 10^7$ В/м) наблюдается увеличение эквивалентной электрической проводимости и достижение ее постоянного значения, равного предельному значению λ^∞ . Наблюдаемый эффект называется **эффектом Вина** и объясняется тем, что в полях высокой напряженности ионы движутся с такой большой скоростью, что ионная атмосфера практически не успевает образоваться вокруг них. Это приводит к исчезновению обоих эффектов торможения. Если электролит помещают в поле высокой частоты, то электрическая проводимость также будет возрастать до некоторого постоянного значения при определенных частотах электрического поля ($\sim 10^8$ Гц), но при этом она не будет достигать предельного значения λ^∞ . Данный эффект называется **эффектом Дебая – Фалькенгагена** и объясняется тем, что в таких условиях исчезает торможение, связанное с релаксацией, а электрофоретическое торможение остается.

Необходимо отметить, что для расчета электрической проводимости концентрированных растворов предложены и другие полуэмпирические уравнения.

3.4.4. Числа переноса

Ионы, участвующие в переносе электричества, имеют разную скорость и переносят неодинаковое количество электричества. Для характеристики вклада каждого иона введено понятие о числах переноса. **Числами переноса** называется доля электричества, переносимого ионами данного вида.

Если молекула электролита продиссоциировала на один катион и один анион, то общее количество переносимого электричества (q) будет складываться из количества электричества, переносимого катионами и анионами:

$$q = q_k + q_a, \quad (3.48)$$

то числа переноса катионов (n_k) и анионов (n_a) в соответствии с определением будут выражаться следующим образом:

$$n_k = \frac{q_k}{q}; \quad n_a = \frac{q_a}{q}. \quad (3.49)$$

Количества электричества, переносимого катионами и анионами составляют:

$$q_k = \frac{c \cdot \alpha}{1000} \cdot V_k \cdot F \cdot S \cdot \tau; \quad q_a = \frac{c \cdot \alpha}{1000} \cdot V_a \cdot F \cdot S \cdot \tau, \quad (3.50)$$

где c – концентрация электролита; α – степень диссоциации; F – число Фарадея; V_k и V_a – скорости движения катионов и анионов; S – сечение электролита; τ – время.

С учетом уравнения (3.44) общее количество электричества, переносимого ионами может быть представлено уравнением:

$$q = \frac{c \cdot \alpha}{1000} \cdot F (V_k + V_a) \cdot S \cdot \tau. \quad (3.51)$$

Тогда числа переноса после подстановки уравнений (3.50) и (3.51) в формулы (3.49) будут выражаться через относительные скорости движения ионов:

$$n_{\kappa} = \frac{V_{\kappa}}{V_{\kappa} + V_a}; \quad n_a = \frac{V_a}{V_{\kappa} + V_a}. \quad (3.52)$$

Сумма чисел переноса равна 1 (единице).

Скорости движения ионов зависят от приложенного напряжения (U):

$$V_{\kappa} = V_{\kappa}^o \cdot \frac{U}{l}; \quad V_a = V_a^o \cdot \frac{U}{l}, \quad (3.53)$$

$\frac{U}{l}$ – напряженность поля (градиент падения напряжения); l – расстояние между электродами; V_{κ}^o и V_a^o – абсолютные скорости движения ионов.

Тогда числа переноса может выразить через относительные абсолютные скорости движения ионов:

$$n_{\kappa} = \frac{V_{\kappa}^o}{V_{\kappa}^o + V_a^o}; \quad n_a = \frac{V_a^o}{V_{\kappa}^o + V_a^o}. \quad (3.54)$$

Если умножить числители и знаменатели выражений (3.54) на число Фарадея, то получим формулы, показывающие, что числа переноса можно выражать через подвижности ионов:

$$n_{\kappa} = \frac{V_{\kappa}^o \cdot F}{V_{\kappa}^o \cdot F + V_a^o \cdot F} = \frac{\lambda_{\kappa}^{\infty}}{\lambda_{\kappa}^{\infty} + \lambda_a^{\infty}} = \frac{\lambda_{\kappa}^{\infty}}{\lambda^{\infty}}; \quad (3.55)$$

$$n_a = \frac{V_a^o \cdot F}{V_{\kappa}^o \cdot F + V_a^o \cdot F} = \frac{\lambda_a^{\infty}}{\lambda_{\kappa}^{\infty} + \lambda_a^{\infty}} = \frac{\lambda_a^{\infty}}{\lambda^{\infty}}. \quad (3.56)$$

Числа переноса зависят от концентрации электролитов, природы растворителя и от температуры. Эти характеристики электролитов определя-

ют экспериментально, например, при изучении их электролиза. Знание чисел переноса позволяет находить подвижности ионов:

$$\lambda_{\kappa}^{\infty} = n_{\kappa} \cdot \lambda^{\infty}; \quad \lambda_{\text{a}}^{\infty} = n_{\text{a}} \cdot \lambda^{\infty}; \quad (3.57)$$

установить наличие комплексообразования в растворах электролитов. Числа переноса каждого иона зависят от скорости движения ионов второго вида. Например, в растворах хлористого водорода HCl (соляной кислоты) и азотной кислоты HNO_3 подвижности ионов водорода одинаковы, а числа переноса в соответствующих растворах различны.

3.5. Электрическая проводимость твердых и расплавленных электролитов

Ряд твердых веществ (оксиды, соли, гидроксиды) имеют кристаллическую решетку, состоящую из ионов, находящихся в определенном положении. При этом катионы и анионы совершают, в основном, колебательные движения относительно положения равновесия. Однако в кристаллах имеются дефекты в их строении, заключающиеся в том, что отдельные ионы могут оказаться между узлами кристаллической решетки, а в ее структуре появляются незанятые места (“дырки”). Дефекты в виде незанятых узлов также могут возникать при переходе отдельных ионов на поверхность кристалла. Если к такому кристаллу приложить внешнее напряжение, то дефекты и, соответственно, ионы могут перемещаться в твердом теле, что и объясняет их электрическую проводимость. При повышении температуры степень дефектности кристаллов увеличивается, и возрастает их электрическая проводимость.

Многие практически важные электрохимические процессы (производство алюминия, магния, щелочных металлов, галогенов, рафинирование металлов и другие) осуществляются в расплавах электролитов. Расплавы электролитов используют в ядерной энергетике, в топливных элементах и

других химических источниках тока. Расплавленные электролиты называются ионными жидкостями. Их разделяют на 2 класса: расплавы солей и их смесей и расплавы оксидов металлов и неметаллов и их смесей.

При плавлении кристаллов, имеющих ионную структуру, происходит увеличение объема ~ на 10-15 %, ионное строение сохраняется, но вследствие теплового движения увеличивается количество вакансий (“дырок”) подвижность ионов увеличивается, что и приводит к высокой электрической проводимости.

Электрическая проводимость расплавов веществ зависит от типа связи в молекулах. Соли с ионной связью ($NaCl$ и другие) характеризуются высокой электрической проводимостью в расплавленном состоянии. Расплавы веществ с ковалентной связью (BCl_3 , $AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ и другие) плохо проводят или практически не проводят электрический ток. Установлено, что расплав соли с ионным строением кристаллической решетки имеет электрическую проводимость на 1-2 порядка выше электрической проводимости водного раствора этой соли. С увеличением температуры электрическая проводимость расплавов электролитов возрастает. В ряде случаев в расплавах могут возникать, так называемые, ионные пары, например, $Na^+ Cl^-$, которые уменьшают электрическую проводимость.

Электрическая проводимость зависит от состава смесей, что связано с различными числами переноса ионов. Показано, что иногда при смешении не проводящих ток расплавов можно получить системы с высокой электрической проводимостью. Электрическая проводимость расплавов оксидов возрастает с увеличением содержания в них катионов металла. Ионная проводимость расплавов электролитов зависит от чистоты компонентов расплавов.

3.6. Гальванические элементы

Гальванические элементы – это устройства, позволяющие получать постоянный электрический ток за счет окислительно-восстановительных химических реакций. Гальванический элемент состоит из двух электродов с различными электрическими потенциалами, возникающими на границе раздела фаз.

3.6.1. Возникновение электрических потенциалов на границе раздела фаз.

Принцип работы гальванического элемента

В зависимости от характера и природы соприкасающихся сред различают контактный потенциал, диффузионный потенциал и потенциал на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Контактная разность потенциалов возникает на границе соприкосновения двух разнородных металлов за счет перехода электронов из одного металла в другой. При этом металл, из которого уходят электроны, заряжается положительно, а металл, принимающий электроны – отрицательно. На границе раздела возникает двойной электрический слой, которому в состоянии равновесия будет соответствовать определенная разность потенциалов.

Диффузионная разность потенциалов (диффузионный потенциал) возникает на границе соприкосновения двух растворов электролитов, отличающихся концентрацией или природой растворимого вещества, за счет перехода ионов из одного раствора в другой. Этот процесс осуществляется до установления состояния равновесия с образованием на границе раздела фаз двойного электрического слоя, которому и будет соответствовать определенная диффузионная разность потенциалов.

Величины контактного и диффузионного потенциалов невелики (не превышают нескольких сотых долей вольта), поэтому в гальванических элементах при получении электрического тока за счет химических реакций

они не имеют практического значения, но их возникновение может сопровождать процессы при работе гальванических элементов.

При проведении окислительно-восстановительных реакций в растворе происходит переход электронов от одних частиц к другим, и этот процесс движения электронов носит хаотический характер. Например, при протекании следующей окислительно-восстановительной химической реакции в растворе в одном сосуде:



не будет наблюдаться электрический ток, который, представляет собой направленное движение заряженных частиц. Постоянный электрический ток в виде направленного движения электронов по металлическим проводникам за счет химической реакции может быть получен лишь при разделении процессов окисления и восстановления в пространстве, что и осуществляется в гальваническом элементе.

При этом важное значение имеет возникновение разности потенциалов на границе твердой (металл) и жидкой фаз.

Металл состоит из ионов металла, образующих кристаллическую решетку, и относительно свободных электронов, заполняющих промежутки между ионами. При соприкосновении металла с раствором, содержащим его собственные ионы, между поверхностью металла и раствором происходит обмен ионами металлов. Преимущественный переход ионов металлов из кристаллической решетки в раствор или ионов металла из раствора в металл определяется величинами химических потенциалов катионов металла в твердой фазе ($\mu_{\text{ТВ}}$) и катионов металла в растворе ($\mu_{\text{Ж}}$). Если $\mu_{\text{ТВ}} > \mu_{\text{Ж}}$, то катионы переходят из металла в раствор до тех пор, пока не сравняются их химические потенциалы. При этом поверхность металла приобретает избыточный отрицательный заряд, а раствор, прилегающий к поверхности металла, заряжается положительно. Если $\mu_{\text{Ж}} > \mu_{\text{ТВ}}$, то катио-

ны из жидкой фазы переходят в твердую фазу до наступления равновесия. При этом они присоединяют электроны, находящиеся в металле, вследствие чего поверхность металла приобретает положительный заряд, а раствор – отрицательный за счет анионов солей металлов.

Электростатические силы притяжения, возникающие между заряженными поверхностями металлов и ионами противоположного знака в растворах, не дают последним удалиться от поверхности в глубину раствора. Таким образом, на границе раздела металл – раствор образуется двойной электрический слой (ДЭС), приводящий к возникновению разности электрических потенциалов. Разность потенциалов, возникающая на границе раздела твердой и жидкой фаз, называется *скачком потенциала*.

Рассмотрим процессы, протекающие на электродах, на примере классического цинк-медного гальванического элемента Якоби – Даниэля.

Если цинковую пластинку погрузить в водный раствор соли цинка ($ZnSO_4$), то ионы цинка, находящиеся в поверхностном слое металла, переходят в раствор, так как химический потенциал катионов цинка в металле больше химического потенциала ионов цинка в растворе ($\mu_{\text{тв}} > \mu_{\text{ж}}$):



Поверхность металлического цинка вследствие протекания этой электродной реакции заряжается отрицательно, а поверхность раствора, прилегающего к металлу – положительно. Возникающая разность потенциалов между металлом и раствором определяет величину скачка потенциала:

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn} = \varphi_1 - \varphi_2, \quad (3.60)$$

где φ_1 и φ_2 – потенциалы металла и раствора.

При некотором значении этого потенциала дальнейшее растворение катионов становится невозможным вследствие электростатического притяжения катионов к отрицательно заряженной пластине. В этом случае ус-

танавливается равновесие между твердой и жидкой фазами, а электрический потенциал, при котором это происходит, называется *равновесным*.

Электрическое поле, создаваемое поверхностью заряженного металла, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе. Отрицательно заряженная поверхность металла притягивает катионы, и концентрация их в слое, непосредственно прилегающем к поверхности металла, является повышенной (плотный адсорбционный слой). В растворе, по мере удаления от поверхности металла, концентрация катионов уменьшается, и они располагаются в виде размытого за счет теплового движения диффузионного слоя. Строение двойного электрического слоя на границах металл – раствор представлено на рис. 3.5 (а и б).

Если медную пластинку поместить в водный раствор ее соли ($CuSO_4$), то ионы меди будут восстанавливаться на ней, так как химический потенциал катионов меди в растворе больше химического потенциала ионов меди в металле ($\mu_{ж} > \mu_{ТВ}$):



В этом случае поверхность металлической пластинки зарядится положительно (φ_1'), а раствор – отрицательно (φ_2'). Образуется двойной электрический слой (рис. 3.5, б). Величина скачка потенциала на границе раздела фаз металл – раствор определяется соотношением:

$$\varphi_{Cu^{2+}}|_{Cu} = \varphi_1' - \varphi_2' \quad (3.62).$$

Абсолютные величины скачков потенциалов между фазами не поддаются экспериментальному определению. Поэтому скачки потенциалов определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого при определенных условиях принят равным нулю.

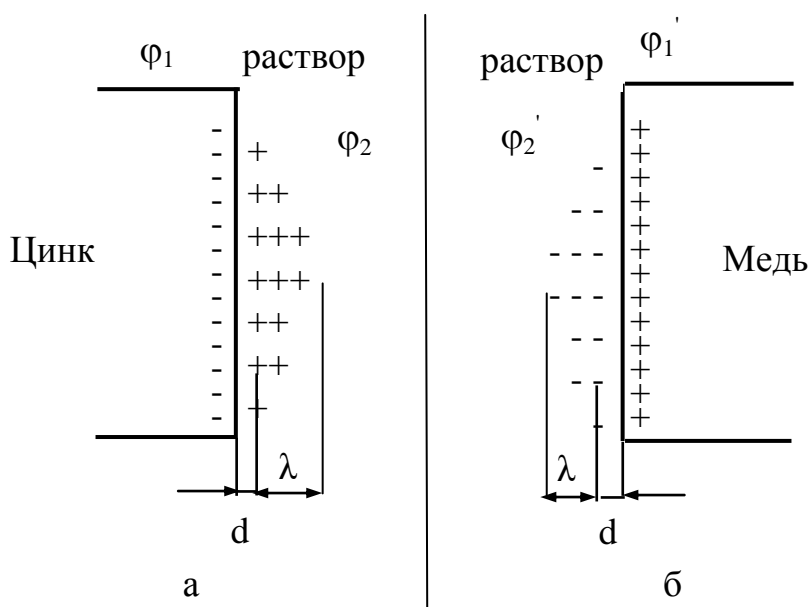


Рис. 3.5. Строение двойного электрического слоя на границах металл-раствор ($Zn - ZnSO_4$ и $Cu - CuSO_4$).

При соединении цинковой и медной пластин, находящихся в растворах своих солей, металлическим проводником, а растворов электролитическим мостиком (сифонной трубкой, наполненной насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 , катионы и анионы которых имеют одинаковую подвижность) электроны от цинковой пластинки будут переходить на медную. В результате нарушаются установившиеся электродные равновесия, и в системе начнут протекать самопроизвольные процессы, направленные на их восстановление. Полученное устройство и будет представлять собой *гальванический элемент*.

Таким образом, при работе гальванического элемента Якоби – Даниэля на цинковом электроде протекает процесс окисления цинка (3.59), а на медном электроде – процесс восстановления ионов меди (3.61). Эти процессы пространственно разделены. Суммарная химическая реакция, за счет которой получается электрический ток в рассматриваемом гальваническом элементе, может быть представлена уравнением:



Представленная химическая реакция (3.63) по содержанию соответствует реакции, приведенной выше (3.58), но в отличие от нее процессы

окисления и восстановления разделены в пространстве, что и позволяет получить постоянный электрический ток в гальваническом элементе.

Схема рассмотренного гальванического элемента Якоби – Даниэля представлена на рис. 3.6.

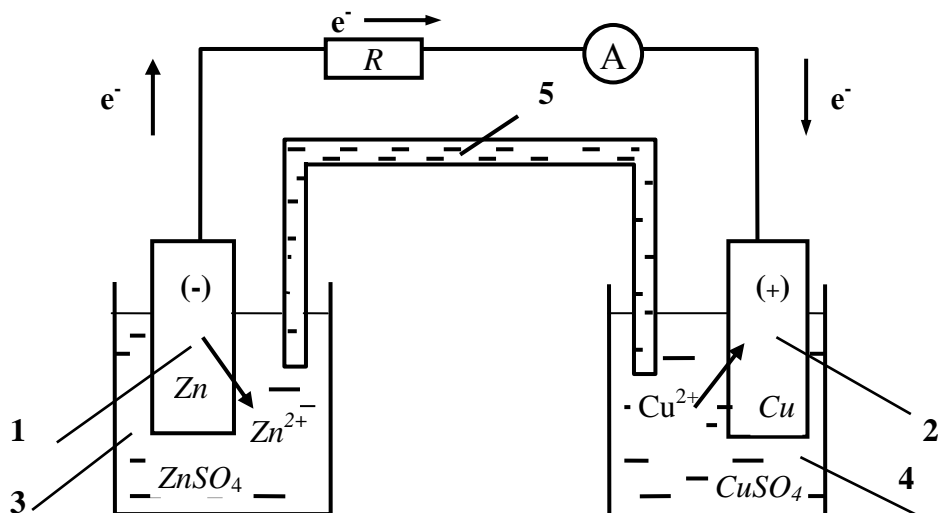


Рис.3.6. Схема цинк-медного гальванического элемента Якоби-Даниэля:

1 – цинковый электрод; 2 – медный электрод; 3 – сосуд с раствором $ZnSO_4$; 4 – сосуд с раствором $CuSO_4$; 5 – электролитический мостик; R – сопротивление; A – амперметр.

Химическая окислительно-восстановительная реакция (3.63) является гетерогенной, поэтому константа равновесия для нее может быть записана следующим образом:

$$K_a = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}, \quad (3.64)$$

где $a_{Zn^{2+}}$ и $a_{Cu^{2+}}$ – активности потенциалопределяющих ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в растворах полуэлементов.

Различают обратимые и необратимые электроды. При перемене направления электрического тока (за счет внешнего источника) на обратимых электродах протекают реакции, противоположные по направлению электродным процессам, имеющим место при работе гальванического элемента.

Гальванические элементы записываются в строку, в которой слева указывается материал электрода (металла) с более отрицательным потенциалом, а справа – материал электрода (металла) с более положительным потенциалом. После отделения одной вертикальной чертой записываются формулы солей, в раствор которых погружены электроды; записи полуэлементов разделяют двумя вертикальными чертами (в случае устранения диффузионного потенциала). Иногда между удвоенными вертикальными чертами указывают формулу соли, находящейся в электролитическом мостике. Ниже приведены примеры записи цинк-медного гальванического элемента:



3.6.2. Электродвижущая сила гальванических элементов. Уравнения Нернста для расчета потенциалов электродов и электродвижущей силы гальванических элементов

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (E) – величина положительная и определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов:

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}. \quad (3.67)$$

ЭДС измеряется в вольтах (В).

Для рассмотренного гальванического элемента:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}. \quad (3.68)$$

Наибольшая разность потенциалов (ЭДС) достигается при термодинамически обратимых условиях работы гальванического элемента (при протекании тока бесконечно малой величины). При необратимом протекании процесса часть энергии химической реакции теряется, превращаясь в теплоту, а не в электрическую работу.

Как указывалось выше, абсолютное значение электродных потенциалов не подлежит экспериментальному определению и расчету. Измерение электродного потенциала сводится к измерению электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, составленного из изучаемого электрода и стандартного водородного электрода сравнения, потенциал которого принят равным нулю.

Для расчета потенциалов электродов (φ , В) в относительной шкале на основе представленного механизма возникновения равновесного электродного потенциала Нернстом выведено уравнение:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}, \quad (3.69)$$

где величина φ° называется **стандартным электродным потенциалом** и характеризует потенциал электрода при активностях **потенциалопределяющих** (участвующих в электродных реакциях) ионов, равных 1;

z – число электронов, участвующих в одном акте электродной реакции;

F – число Фарадея;

$a_{M^{z+}}$ – активность ионов металла в растворе; a_M – активность ионов металла; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Уравнение (3.69) описывает зависимость электродного потенциала от природы металлов; от активности ионов, определяющих потенциал; и от температуры.

Значения стандартных электродных потенциалов (соответствующих электродных реакций), найденные по отношению к стандартному водородному электроду, приводятся в справочных таблицах стандартных потенциалов.

Так как активность чистых индивидуальных веществ (в данном случае, металла) равна 1, то **уравнение Нернста для электродного потенциала** может быть записано в следующем виде:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (3.70)$$

Зная уравнения для величин электродных потенциалов, можно рассчитывать *электродвижущие силы гальванических элементов*, вычитая из уравнения для потенциала положительного электрода уравнение для потенциала отрицательного электрода.

Запишем уравнение Нернста в общем виде для потенциалов положительного и отрицательного электродов:

$$\varphi_{(+)} = \varphi^{\circ}_{(+)} + \frac{RT}{zF} \ln a'_{M^{z+}}; \quad \varphi_{(-)} = \varphi^{\circ}_{(-)} + \frac{RT}{zF} \ln a''_{M^{z+}}. \quad (3.71)$$

Тогда *уравнение Нернста для расчета электродвижущей силы гальванического элемента* будет иметь вид:

$$E = \varphi^{\circ}_{(+)} - \varphi^{\circ}_{(-)} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_{M^{z+}}}{a''_{M^{z+}}}. \quad (3.72)$$

В этих уравнениях $a'_{M^{z+}}$ и $a''_{M^{z+}}$ – активности потенциалобразующих ионов положительного и отрицательного электродов. Разность стандартных электродных потенциалов положительного и отрицательного электродов называется стандартной электродвижущей силой (ЭДС) данного гальванического элемента и обозначается E° :

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{(+)} - \varphi^{\circ}_{(-)} \quad (3.73)$$

Стандартная ЭДС – это ЭДС гальванического элемента при активностях потенциалобразующих ионов положительного и отрицательного электрода или их отношения, равных 1 (единице).

Для цинк-медного гальванического элемента уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}, \quad (3.74)$$

где $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi^{\circ}_{Zn^{2+}|Zn}$; $z = 2$.

Таким образом, электродвижущая сила гальванических элементов зависит от природы электродов, от активности ионов, определяющих потенциал, и от температуры.

3.6.3. Термодинамические характеристики химической реакции, проходящей в гальваническом элементе

В гальванических элементах происходит превращение энергии химических реакций в электрическую. Применение законов термодинамики к электрохимическим системам позволяет рассчитать для равновесного обратимого процесса (химической реакции), протекающего в гальваническом элементе, изменения термодинамических функций и значение константы равновесия.

Электрическая работа гальванического элемента равна количеству переносимого электричества ($q = z \cdot F$), умноженному на ЭДС (E) элемента:

$$A = z \cdot F \cdot E \quad (3.75)$$

При изобарно-изотермическом обратимом процессе работа совершается за счет убыли энергии Гиббса:

$$A = -\Delta G, \quad (3.76)$$

тогда

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E, \text{ Дж/моль.} \quad (3.77)$$

Изменение энтропии можно определить из соотношения:

$$\Delta S = -\frac{d(\Delta G)}{dT}. \quad (3.78)$$

После подстановки значение ΔG (уравнение 3.77) в соотношение (3.78) и дифференцирования получим:

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \frac{dE}{dT}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}. \quad (3.79)$$

Изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.80)$$

отсюда изменение энтальпии ΔH может быть выражено следующим образом:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S, \quad (3.81)$$

или после подстановки ΔG (3.77) и ΔS (3.79) в уравнение (3.81):

$$\Delta H = -zFE + zFT \frac{dE}{dT}. \quad (3.82)$$

В уравнениях (3.79) и (3.82) величина $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент ЭДС. Он показывает изменение ЭДС при изменении температуры на один градус. Среднее значение температурного коэффициента может быть найдено по формуле:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}, \quad (3.83)$$

где E_1 и E_2 – ЭДС гальванического элемента при температуре T_1 и T_2 , соответственно.

Если учесть, что $A = z \cdot F \cdot E$, то из уравнения (3.82) получим:

$$A = -\Delta H + zFT \frac{dE}{dT}. \quad (3.84)$$

Из этого уравнения следует, что электрическая работа равна убыли энтальпии химической реакции только при $\frac{dE}{dT} = 0$. В случае, если $\frac{dE}{dT} < 0$ (ЭДС уменьшается с ростом температуры), электрическая работа меньше энергии химического процесса; электрохимическая система отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в условиях тепловой изоляции. При $\frac{dE}{dT} > 0$ (ЭДС возрастает с ростом температуры) электрическая работа системы больше энергии химической реакции; недостаток энергии система заимствует из окружающей среды или охлаждается в условиях тепловой изоляции.

Для расчета константы равновесия (K^o) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа для реакций, протекающих в стандартных условиях (активности потенциалопределяющих ионов или их отношения равны единице):

$$\Delta G^o = -RT \ln K^o . \quad (3.85)$$

Подставив в это выражение уравнение (3.77) для ΔG , получим:

$$zFE^o = RT \ln K_a , \quad (3.86)$$

где E^o – стандартная ЭДС.

Тогда

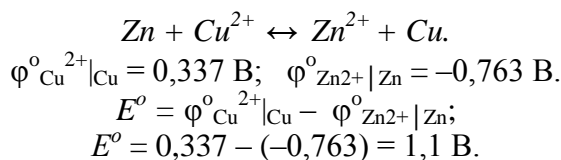
$$\ln K^o = \frac{zFE^o}{RT} , \quad (3.87)$$

а сама константа равновесия:

$$K^o = e^{\frac{zFE^o}{RT}} . \quad (3.88)$$

Пример 3.2. Рассчитать стандартную константу равновесия химической реакции, протекающей в цинк-медном гальваническом элементе при стандартной температуре.

Химическая реакция, за счет которой получается электрический ток в данном гальваническом элементе:



По уравнению (3.87) находим $\ln K^o$, а по уравнению (3.88) K^o :

$$\ln K^o = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,1}{8,314 \cdot 298} = 85,68; \quad K^o = 1,64 \cdot 10^{37}.$$

Высокое значение константы равновесия указывает на практически полное протекание химической реакции в прямом направлении

3.6.4. Типы электродов

По свойствам веществ, участвующих в электродной реакции, по природе потенциалопределяющих ионов принята следующая классификация электродов: электроды первого рода; электроды второго рода; газовые электроды; окислительно-восстановительные электроды; ионоселективные электроды.

Электроды первого рода – это электроды, обратимые или к катиону или к аниону. Потенциалопределяющими ионами являются катионы или анионы. К электродам первого рода относятся системы, представляющие собой металлы или неметаллы, погруженные в растворы своих солей. Их электродные реакции можно записать следующим образом:



Потенциал электрода, обратимого по отношению к катиону, с ростом активности потенциалопределяющих ионов растет; а обратимого по отношению к аниону – уменьшается. Примеры электродов первого рода, обратимых к катиону: цинковый, кадмиевый, медный, помещенные в растворы своих солей. Примером металлоидных электродов первого рода может служить селеновый электрод $Se^{2-} | Se$, на котором происходит электродная реакция:



а потенциал которого определяется соотношением:

$$\varphi_{Se^{2-}|Se} = \varphi^{\circ}_{Se^{2-}|Se} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Se^{2-}}. \quad (3.92)$$

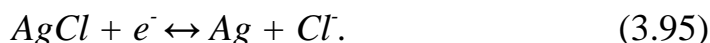
Электродами второго рода называются электроды, обратимые относительно катиона и аниона. В потенциалопределяющей реакции на этом электроде принимают участие, как катионы, так и анионы. Такие электроды представляют собой систему, состоящую из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор, содержащий одноименные анионы с анионами труднорастворимой соли. Схематически его можно представить так:



Примером электрода второго рода является хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебро, покрытое слоем труднорастворимой соли – хлорида серебра ($AgCl$) и погруженное в раствор хлорида калия:



На электроде протекает реакция:



Обратимость хлорсеребряного электрода по отношению к ионам серебра определяется электродным равновесием:



Потенциал данного электрода может быть описан уравнениями:

$$\varphi_{Cl^- | AgCl | Ag} = \varphi^0_{Cl^- | AgCl | Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}; \quad (3.97)$$

$$\varphi_{Cl^- | AgCl | Ag} = \varphi^0_{Cl^- | AgCl | Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \quad (3.98)$$

Вследствие устойчивости потенциалов, хорошей воспроизводимости измерений электроды второго рода могут быть использованы как электроды сравнения (с известным потенциалом) для определения потенциалов других электродов. Потенциал хлорсеребряного электрода относительно стандартного водородного электрода при использовании насыщенного раствора KCl составляет при $25^\circ C$ 0,222 В.

Газовый электрод представляет собой систему, состоящую из инертного металлического проводника, погруженного в раствор, насыщенный газом под давлением P_i и содержащий ионы, одноименные с данным газом. Инертный металл не принимает участия в электродной реакции, а только служит носителем газа и приемником или источником электронов.

К газовым электродам относится, например, водородный электрод, который состоит из платиновой пластины, опущенной в раствор, содержащий ионы водорода (кислота), насыщенный газообразным водородом под парциальным давлением P_{H_2} : $H^+ | H_2 | Pt$.

В водородном электроде протекает реакция:



которой отвечает следующее уравнение для электродного потенциала:

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi_{H^+|H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}. \quad (3.100)$$

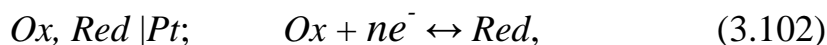
При разработке шкалы стандартных электродных потенциалов для водородного электрода было принято стандартное состояние, при котором $a_{H^+} = 1$; $P_{H_2} = 1$ атм. Стандартный потенциал водородного электрода $\varphi_{H^+|H_2}^{\circ}$ в этих условиях при температуре 298 К принят равным 0 (нулю), а уравнение (3.100) тогда может быть записано следующим образом:

$$\varphi_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}. \quad (3.101)$$

Электродвижущая сила гальванического элемента из электрода с известным потенциалом и стандартного водородного электрода дает величину потенциала этого электрода в водородной шкале. Применение водородного электрода на практике связано с определенными трудностями: необходим газообразный водород высокой чистоты, особое состояние поверхности платины. Поэтому для измерений потенциалов в качестве стандартных электродов чаще применяются электроды второго рода, потенциалы которых определены по отношению к стандартному водородному электроду.

Окислительно-восстановительные (редокси-электроды) состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платины), по-

груженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления (*Red* – восстанавливаемая форма, *Ox* – окисленная форма вещества). Инертный металл в этих системах обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесия. В общем виде схема электрода и уравнение потенциалопределяющей реакции записываются следующим образом:



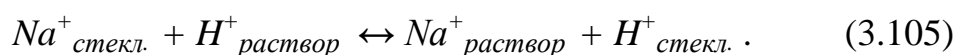
например:



Потенциал окислительно-восстановительного электрода в общем случае может быть рассчитан по следующему уравнению Нернста:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (3.104)$$

Ионоселективные (ионообменные) электроды состоят из вещества (ионитов или стекол специального состава), способного к обмену с ионами определенного вида, и раствора, содержащего эти ионы. Например, потенциал на границе раздела фаз может возникать за счет ионообменных процессов между ионами щелочного металла, например, Na^+ , содержащимися в стекле, и ионами H^+ , находящимися в растворе:



Величина потенциала определяется активностями ионов в растворе и величиной константы равновесия данной реакции обмена.

Гальванические элементы имеют большое практическое значение, так как позволяют получать постоянный электрический ток в течение довольно длительного времени, что дает возможность использовать их в качестве химических источников тока в различных устройствах и конструкциях.

В настоящее время разработаны гальванические элементы различной конструкции и размеров с применением широкого ряда окислительно-

восстановительных реакций, в том числе, с применением редкоземельных металлов и полимеров. Значительный интерес представляют топливные гальванические элементы, в которых энергия реакции окисления топлива или продуктов его переработки (водорода, оксида углерода, водяного газа и др.) непосредственно используется для получения электрической энергии. Это позволяет получить высокий коэффициент использования топлива (70-80 %) по сравнению с производящими электроэнергию теплосиловыми установками, имеющими коэффициент полезного действия ~30 %.

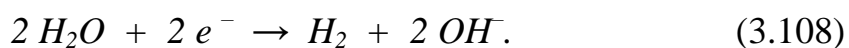
3.7. Электролиз. Схема электролиза

Электролизом называется совокупность электрохимических окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Схема электролиза представлена на рисунке 3.7.

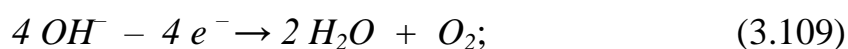
При электролизе на катоде происходит процесс *восстановления* ($K^+ + e^- = K$), а на аноде – *окисления* ($A^- - e^- = A$). Катионы восстанавливаются в ионы более низкой степени окисления или в атомы, например:



Нейтральные молекулы могут участвовать в превращениях на катоде непосредственно или взаимодействовать с продуктами катодного процесса, которые рассматриваются в этом случае как промежуточные вещества. Например, восстановление воды:



На аноде окисляются ионы или молекулы, поступающие из объема электролита, например:



или принадлежащие материалу анода. В последнем случае анод растворяется, например, растворение медного анода может происходить по схеме:

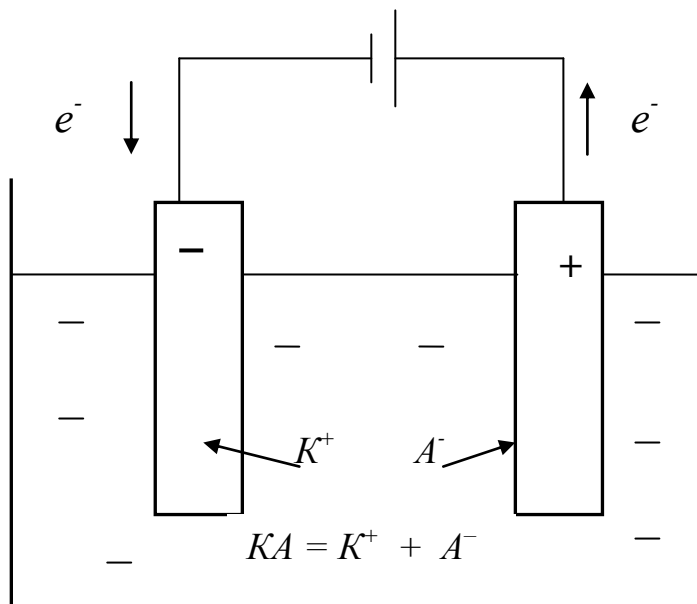


Рис. 3.7 – Схема электролиза

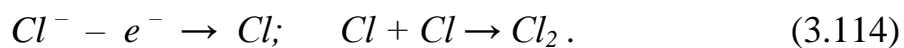
Например, при электролизе расплава хлористого натрия на катоде будет выделяться натрий, а на аноде – хлор в соответствии со следующими реакциями:



на катоде:



на аноде:



3.5.1. Законы электролиза Фарадея

Существуют строго определенные соотношения между количеством прошедшего электричества и количеством веществ, разряжающихся на электродах при электролизе, которые описываются **законами Фарадея** (1833 г.). В соответствии с **первым законом Фарадея** массы веществ, ис-

пытавших электрохимические превращения на электродах, прямо пропорциональны количеству протекшего через электролит электричества:

$$m = K \cdot q, \quad (3.115)$$

где m – масса вещества, превратившегося на электроде (выделившегося на электроде); K – **электрохимический эквивалент** – величина характеризующая массу продуктов электролиза, выделившихся на электродах при прохождении через электролит 1 Кл электричества; q – количество прошедшего электричества, Кл.

Второй закон Фарадея формулируется следующим образом: *в процессе электролиза различных электролитов при протекании одинаковых количеств электричества на электродах выделяются количества веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент выражается следующей формулой:

$$K = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad (3.116)$$

где \mathcal{E} – химический эквивалент вещества (эквивалентная масса вещества) при окислительно-восстановительном превращении, г/экв;

F – число Фарадея (96493 Кл/г-экв) – количество электричества, необходимое для химического превращения (выделения на электроде) 1 г-экв вещества.

Так как $q = I \cdot \tau$ (I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с), то **объединенное уравнение закона Фарадея** может быть записано следующим образом:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot q = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau. \quad (3.117)$$

Химический эквивалент вещества (эквивалентная масса вещества) при окислительно-восстановительном превращении рассчитывается по формуле:

$$\Theta = \frac{M}{z}, \quad (3.118)$$

где M – молярная или атомная масса вещества, претерпевающего превращение на электроде, г/моль;

z – количество электронов, участвующих в одном акте химического превращения.

По законам Фарадея (3.117) рассчитываются теоретически возможные количества превращающихся веществ на электродах. На практике при электрохимических процессах наблюдаются отклонения от законов Фарадея: масса действительно полученного или разложившегося продукта может не соответствовать теоретической. Эти отклонения – кажущиеся и возникают за счет одновременного протекания побочных электрохимических процессов; химических реакций, в которые вступает продукт; потерь продукта и потерь электроэнергии на преодоление сопротивления электролизера. Эффективность электрохимического процесса оценивается **выходом по току** B_m , величина которого может быть выражена в процентах:

$$B_T = \frac{m_{\text{практич.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%. \quad (3.119)$$

Тогда практическое количество вещества, образующегося при электролизе, рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{практ.}} = \frac{m_{\text{теор.}} \cdot B_T(\%)}{100}. \quad (3.120)$$

3.7.2. Последовательность выделения веществ на электродах

Водные растворы электролитов и расплавы содержат катионы и анионы нескольких видов. Последовательность, в которой ионы разных видов разряжаются на электродах, определяется, прежде всего, электродным потенциалом ионов; химической природой электрода; состоянием электролита, в том числе, его концентрацией. При электролизе водных растворов

солей металлов, имеющих низкие отрицательные электродные потенциалы: щелочных, щелочно-земельных металлов, алюминия, титана, циркония и др. ($\varphi^0 < -1,2$ В), на катоде будет выделяться водород при прохождении следующих реакций:

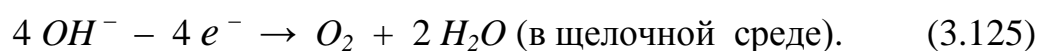


При электролизе водных растворов солей металлов, значения электродных потенциалов которых лежат в интервале от $(-1,2$ В) до 0, на катоде могут одновременно восстанавливаться как катионы металлов, так и водород. При электролизе водных растворов солей металлов с положительными значениями электродных потенциалов (ртути, серебра, платины, золота) на катоде восстанавливаются только катионы металлов. Исключением из этого правила являются растворы солей меди, в случае которых на катоде наряду с медью может выделяться водород.

Процессы, происходящие при электролизе на аноде, подразделяются на процессы с нерастворимым анодом и процессы электролиза с растворимым анодом. В случае нерастворимого анода (приемника электронов из веществ с высоким значением стандартного электродного потенциала – графита, золота, платины и др.) при электролизе водных растворов солей бескислородных кислот или самих кислот на аноде разряжаются (окисляются) анионы этих соединений (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.), например:



При электролизе кислородсодержащих кислот и их солей на нерастворимом аноде происходит окисление молекул воды:



В случае электролиза с растворимым (металлическим) анодом (M) основной электродной реакцией является окисление электрода с переходом ионов металлов в раствор, что в общем виде может быть представлено реакцией:



Эта реакция используется для очистки (рафинирования) ряда металлов (меди, никеля, кобальта, олова и др.) путем электролиза. Ионы металла в дальнейшем восстанавливаются на катоде с получением электролитически чистого металла.

Если в растворе имеется несколько веществ, способных окисляться или восстанавливаться, то в первую очередь на катоде будет восстанавливаться вещество с наиболее высоким потенциалом, а на аноде окисляться вещество с наименьшим окислительно-восстановительным потенциалом. Таким образом, при определении очередности реакций на электродах при электролизе необходимо исходить, прежде всего, из имеющейся шкалы стандартных электродных потенциалов (таблицы стандартных потенциалов).

3.7.3. Стадии процесса электролиза. Поляризация и перенапряжение при электролизе

Процесс электролиза осуществляется в ряд стадий:

- подвод реагентов к поверхности электродов;
- собственно электрохимическая стадия – восстановление или окисление на электродах;
- фазовые превращения (выделение газов, кристаллизация или разрушение кристаллической решетки);
- прохождение химических реакций, предшествующих электрохимической стадии или последующих за ней.

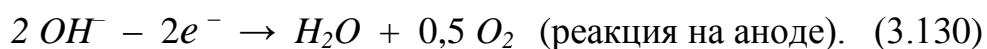
Скорость процесса электролиза определяется скоростью самой медленной стадии, называемой лимитирующей.

При погружении рабочих электродов в растворы или расплавы электролитов (в окислительно-восстановительную систему) в отсутствие внешнего напряжения на них, как известно, устанавливается равновесный электродный потенциал ($\phi_{\text{равн}}$), который определяется уравнением Нернста.

Для того, чтобы пошел процесс электролиза необходимо подать внешнее напряжение и изменить потенциалы рабочих электродов. Разность потенциалов в рабочем состоянии (ϕ) и в состоянии равновесия называется **поляризацией** (η):

$$\eta = \Delta\phi = \phi - \phi_{\text{равн}} \quad (3.127)$$

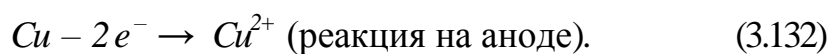
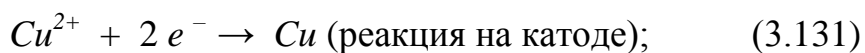
Величина поляризации зависит от лимитирующей стадии процесса электролиза. Поляризация может быть вызвана образованием продуктов электролиза, в связи с чем различают химическую и концентрационную поляризации. **Химическая поляризация** возникает вследствие того, что выделение продуктов электролиза приводит к образованию гальванической цепи с ЭДС, противодействующей электролизу. Например, при электролизе водного раствора CuSO_4 с платиновыми электродами происходит выделение меди на катоде и кислорода на аноде:



В результате возникает гальванический элемент из медного и кислородного электродов: $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \parallel \text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$, электродвижущая сила которого противодействует электролизу и обуславливает поляризацию электродов.

Концентрационная поляризация возникает вследствие того, что по мере проведения электролиза концентрации электролита в анодном и катодном пространствах становятся различными. Например, при электролизе

раствора сернокислой меди с медными электродами происходят следующие реакции:



При этом концентрация ионов меди в катодном пространстве уменьшается, а в анодном пространстве увеличивается. В результате образуется концентрационный гальванический элемент $Cu / CuSO_4 // CuSO_4 / Cu$, ЭДС которого противодействует электролизу.

Разность между величинами приложенного внешнего напряжения и электродвижущей силы образующихся гальванических элементов называется **перенапряжением** при электролизе. Перенапряжение необходимо для того, чтобы электролиз проходил с необходимой скоростью. Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения процесса электролиза, называется **потенциалом** или **напряжением разложения**.

Наличие поляризационных явлений приводит к перерасходу электроэнергии, поэтому разработаны различные методы и приемы для осуществления деполяризации.

Однако перенапряжение и поляризация могут играть и положительную роль. Вследствие перенапряжения потенциал выделения водорода становится бóльшим, что создает возможность электролитически выделять электролизом металлы, стоящие в таблице стандартных потенциалов до водорода (цинк, железо, никель). Кроме того, явление поляризации позволяет накапливать электрическую энергию в аккумуляторах.

3.5.4. Применение электролиза

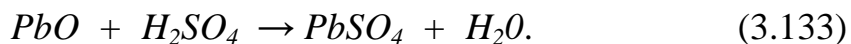
Электролиз широко применяется во многих областях техники и в промышленности. В химической промышленности его используют для получения электролитическим способом перманганата калия, перхлората натрия, хлора, фторпроизводных и других, в том числе, органических соеди-

нений. Путем электролиза воды возможно получение водорода и кислорода. При электролизе водных растворов хлорида натрия получают раствор натриевой щелочи и хлор. Электролиз применяют для синтеза ряда лекарственных препаратов. Единственным способом получения таких важнейших металлов как алюминий и магний является электролиз расплавов их солей и оксидов. С применением электролиза возможно осуществление покрытий по металлам (хромирование, никелирование, золочение, серебрение и т. д.), проведение очистки металлов от примесей (рафинирование). Электролиз применяется для количественных определений в аналитической химии. С применением электролиза оказалось возможным накопление электроэнергии в аккумуляторах.

Аккумуляторы – это устройства для накопления электрической энергии, которые представляют собой обратимые гальванические элементы. При электролизе под действием постоянного электрического тока за счет выделения на электродах продуктов электролиза происходит их поляризация с образованием гальванического элемента (зарядка), который при последующей эксплуатации позволяет получать постоянный электрический ток. Повторение циклов зарядка – разряд позволяет использовать аккумуляторы длительное время. Вещества, из которых изготавливаются электроды и необходимые электролиты, подбираются таким образом, чтобы обратимость химических процессов достигалась с минимальной потерей энергии на побочные реакции и в виде теплоты. Кроме того, аккумуляторы должны быть компактными и иметь невысокую массу. В настоящее время наиболее широко используются свинцовые (кислотные), никелевые (щелочные), цинк-серебряные, никель-кадмиевые и некоторые другие аккумуляторы.

Электродами свинцового аккумулятора служат свинцовые пластины, которые первоначально покрывают пастой из оксида свинца. В качестве электролита используется водный раствор серной кислоты (20–30 %). При

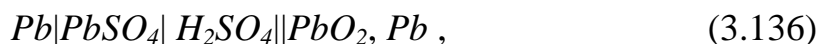
погружении электродов в раствор серной кислоты происходит образование сернокислого свинца (малорастворимая соль):



При электролизе под действием постоянного электрического тока на катоде будет восстанавливаться свинец, а на аноде ионы Pb^{2+} окисляются до Pb^{4+} с образованием диоксида свинца:

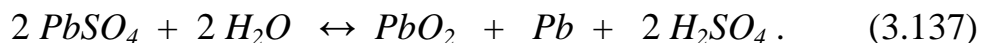


Вследствие произошедшей поляризации электродов образуется гальванический элемент:



в котором отрицательным электродом является электрод второго рода, а положительным – окислительно-восстановительный электрод.

Общая химическая реакция, проходящая при работе аккумулятора:



Прямая реакция происходит при зарядке аккумулятора. При этом увеличивается концентрация серной кислоты в электролите. При разрядке идет обратная реакция с получением постоянного электрического тока во внешней цепи. При этом концентрация серной кислоты снижается. Изменение энергии Гиббса для указанной химической реакции составляет (–384930 Дж). Учитывая, что для гальванического элемента $\Delta G = -zFE$ (3.73), а для данной реакции $z = 2$, можно рассчитать величину ЭДС данного аккумулятора:

$$E = -\Delta G / z \cdot F = 384930 / (2 \cdot 96493) = 1,99 \text{ В}. \quad (3.138)$$

При необходимости получения большего напряжения используется батарея аккумуляторов.

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

4.1. Формальная кинетика гомогенных химических реакций.

Основные понятия

Кинетикой химических реакций называется учение о скорости их протекания, механизме химического взаимодействия и зависимости их от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и пр.). Химическая кинетика позволяет рассчитать время достижения необходимой степени превращения исходных веществ, выбрать эффективные факторы воздействия на скорость химических реакций, то есть наряду с химической термодинамикой она является теоретической основой химических процессов. Химическая кинетика состоит из двух разделов: молекулярной кинетики и формальной кинетики.

Молекулярная кинетика – это учение о механизмах химического взаимодействия. *Формальная кинетика* – раздел, в котором рассматривается зависимость скорости реакции от концентрации реагентов и от температуры без учета механизма реакции. В данном пособии рассматриваются основные положения формальной кинетики. При описании кинетических закономерностей различают гомогенные и гетерогенные химические реакции. Химические реакции бывают простые и сложные. Простые реакции осуществляются в одну стадию. Эти реакции называются элементарными. Сложные реакции проходят в две и более стадий.

4.1.1. Зависимость скорости гомогенных химических реакций от концентрации реагирующих веществ. Кинетические уравнения

Скоростью гомогенной химической реакции (v) по некоторому компоненту (i) называется изменение количества молей этого компонента (n_i) в единице объема (V) за единицу времени:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (4.1)$$

где τ – время.

Если объем системы во время реакции не меняется, то его можно внести под знак дифференциала, при этом

$$c_i = \frac{n_i}{V}. \quad (4.2)$$

Тогда вместо (4.1) получим

$$v = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (4.3)$$

где c_i – концентрация рассматриваемого i -го вещества в данный момент времени. Таким образом, для гомогенного химического процесса скоростью химической реакции по некоторому i -му веществу называется изменение концентрации i -го вещества в единицу времени. Размерность скорости в этом случае равна моль/(л·с) или моль/(л·мин).

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают экспериментально зависимость концентрации какого-либо компонента (i -го вещества) от времени и изображают эту зависимость в виде графика $c_i = f(\tau)$ (рис. 4.1). Эта графическая зависимость называется **кинетической кривой**.

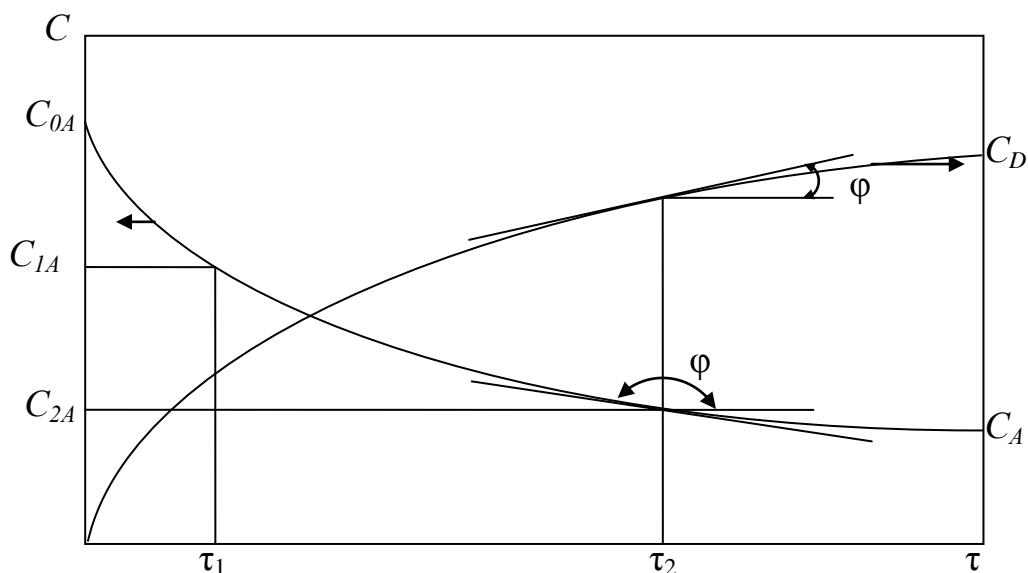


Рис 4.1. Кинетические кривые (зависимости концентраций веществ A и D от времени)

Если в системе протекает химическая реакция



где a, b, e, d – стехиометрические коэффициенты, то изменение концентрации одного из исходных веществ (например, A) и одного из продуктов (например, D) от времени можно изобразить графически (рис. 4.1).

Различают среднюю скорость в промежутке $\tau_1 - \tau_2$ ($\Delta\tau$), определяемую как отношение изменения концентрации к промежутку времени, за которое оно произошло:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_{2A} - c_{1A}}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (4.5)$$

и истинную скорость в каждый момент времени, определяемую отношением:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (4.6)$$

В этом случае скорость может быть определена как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой для данного момента времени (для момента τ_2 $v = \text{tg}\varphi$). Двойные знаки в соотношениях для скорости химических реакций вводятся потому, что скорость химической реакции всегда величина положительная, а изменение концентрации вещества может быть и отрицательным и положительным, в зависимости от того, является ли вещество исходным или конечным.

В общем случае скорость реакции, протекающей по уравнению (4.4), может быть выражена через изменение концентрации любого из реагентов. При этом действительны следующие соотношения:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{d\tau}. \quad (4.7)$$

Так, например, для реакции



можно записать

$$v = -\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = -\frac{dc_{J_2}}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dc_{HJ}}{d\tau}. \quad (4.9)$$

Скорость гомогенной реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, присутствия катализатора и его концентрации; среды, в которой протекает реакция; условий протекания реакции: температуры, давления и др.

Основным постулатом химической кинетики является **закон действия масс** (ЗДМ), установленный Гульдбергом и Вааге в 1867 году и выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: *при постоянной температуре скорость односторонней химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в соответствующих степенях.*

В соответствии с ЗДМ для реакции (4.4) можно записать уравнение:

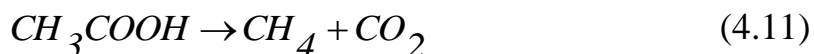
$$v = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} . \quad (4.10)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации называется **кинетическим уравнением**.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (4.10) называется **константой скорости химической реакции**. По **физическому смыслу** k равна самой скорости, когда концентрация каждого из реагирующих веществ равна единице. Константа скорости зависит от всех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением концентрации реагирующих веществ и времени. Численное значение k зависит также от выбора единиц измерения времени и концентрации. Размерность ее определяется тем кинетическим уравнением, по которому ведется ее расчет, то есть зависит от значений показателей степеней концентраций реагентов.

В химической кинетике принято все реакции классифицировать по их молекулярности и порядку. **Молекулярность** реакции определяется числом молекул (одинаковых или различных), при одновременном взаимодействии между которыми совершается элементарный акт химического пре-

вращения. Молекулярность реакции – всегда целое положительное число: 1, 2, реже 3. По виду уравнения химической реакции молекулярность нельзя определить. Однако, если известно, что реакция элементарная, то в этом случае можно утверждать, какую молекулярность она имеет. Например, реакция



мономолекулярная, а реакция



бимолекулярная. Реакция, в которой принимают участие три молекулы, называется тримолекулярной. Реакции более высокой молекулярности не встречаются из-за очень малой вероятности одновременного столкновения четырех и более молекул.

Порядок химической реакции определяется по устанавливаемому на основе экспериментальных данных виду кинетического уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Например, если скорость реакции (4.4) выражается кинетическим уравнением (4.10), то каждый из показателей степени при концентрациях выражает **частный порядок** по i -компоненту. **Общим порядком** реакции называется сумма показателей степеней концентрации в кинетическом уравнении (сумма частных порядков): $n = n_A + n_B$.

Для простых (элементарных) реакций, проходящих в одну стадию, механизм реакции соответствует химическому уравнению. В этом случае порядок химических реакций совпадает с молекулярностью и равен сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении (например, для реакции 4.4 в случае, если она элементарная, $n = a + b$).

В большинстве случаев химические реакции протекают сложным путем, состоящим из многих стадий, совершающихся последовательно или параллельно. Химическое уравнение выражает лишь суммарный результат

реакции, поэтому молекулярность и порядок совпадают лишь для очень небольшого числа самых простых реакций. Например, реакция



согласно ее уравнению должна иметь тринадцатый порядок и такую же молекулярность. Но опытные данные показывают, что она протекает как реакция третьего порядка, а говорить о молекулярности данной сложной реакции можно лишь для отдельных ее стадий.

Порядки химических реакций являются формальными величинами и их определяют экспериментально. Они могут принимать целые, дробные, нулевые, отрицательные значения.

При экспериментальном определении порядков химических реакций по отдельным реагентам используется следующий прием понижения порядка реакции. Концентрацию одного из веществ увеличивают таким образом, что она практически не будет изменяться при протекании химического процесса, и, следовательно, может быть включена в соответствующей степени в константу скорости химической реакции.

Например, если в реакцию вступают два вещества A и B :



то скорость этой реакции может быть выражена кинетическим уравнением:

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \quad (4.15)$$

Если эту реакцию провести при избытке компонента B , то

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k' \cdot c_A^{n_A}, \quad (4.16)$$

где

$$k' = k \cdot c_B^{n_B}. \quad (4.17)$$

Порядок такой реакции составляет уже не величину $(n_A + n_B)$, а $n = n_A$ и будет называться **псевдопорядком** или кажущимся порядком реакции.

О скорости реакций судят не только по их константам скоростей, но и по периодам полупревращения (полураспада). **Периодом полупревращения** ($\tau_{1/2}$) называется время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается в два раза.

Рассмотрим кинетические уравнения для гомогенных химических реакций первого и второго порядков.

По первому порядку протекают многие реакции разложения и изомеризации. Согласно закону действующих масс **кинетическое уравнение для односторонней мономолекулярной реакции первого порядка**



следует записать следующим образом:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c, \quad (4.19)$$

где c – концентрация реагента А.

Разделим переменные и проведем определенное интегрирование уравнения

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot d\tau; \quad - \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^{\tau} k \cdot d\tau \quad (4.20)$$

c_0 – начальная концентрация исходного вещества А в момент $\tau = 0$, а c – концентрация вещества в момент τ .

После интегрирования получим:

$$-\ln \frac{c}{c_0} = k \cdot \tau \quad \text{или} \quad \ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau \quad (4.21)$$

отсюда константа скорости реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (4.22)$$

Как видно из данного уравнения, константа скорости реакции первого порядка имеет размерность (время)⁻¹ (с⁻¹; мин⁻¹; ч⁻¹), поэтому ее числовое значение зависит от единиц, в которых выражается время.

Из уравнений (4.21) и (4.22) можно выразить концентрацию реагирующего вещества в момент времени τ :

$$c = c_o \cdot e^{-k \cdot \tau}, \quad (4.23)$$

или после логарифмирования:

$$\ln c = \ln c_o - k \cdot \tau. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) показывает, что для реакций первого порядка существует линейная зависимость $\ln c = f(\tau)$. Подставив в уравнение (4.24) величину

$c = \frac{c_o}{2}$, можно получить выражение для расчета периода полупревращения для реакций первого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (4.25)$$

Из этого уравнения следует, что период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента.

Уравнение для константы скорости реакции первого порядка может быть представлено и в следующей форме:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (4.26)$$

где $a = c_o \cdot V$ – начальное количество вещества в молях;

$a - x = c \cdot V$ – количество вещества, которое осталось во всем объеме V системы к моменту времени τ , в молях.

Из уравнения (4.26) можно определить количество прореагировавшего вещества (x):

$$x = a(1 - e^{-k\tau}), \quad (4.27)$$

а также количество непрореагировавшего вещества к моменту времени τ :

$$(a - x) = ae^{-k\tau}. \quad (4.28)$$

Бимолекулярную реакцию второго порядка можно представить схемой:



Кинетическим уравнением реакций второго порядка является выражение:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A \cdot c_B, \quad (4.30)$$

или, в частном случае, когда концентрации реагирующих веществ равны: $c_A = c_B = c$ (c_A , c_B , c – концентрации реагирующих веществ в момент времени τ):

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2. \quad (4.31)$$

Разделим переменные и проведем определенное интегрирование уравнения:

$$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot d\tau; \quad \int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2} = \int_0^\tau k \cdot d\tau, \quad (4.32)$$

где c_0 – начальная концентрация исходного вещества;

c – текущая концентрация.

После интегрирования и подстановки пределов интегрирования получим уравнение:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau, \quad (4.33)$$

из которого может быть получена формула для расчета константы скорости химической реакции второго порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c}. \quad (4.34)$$

Константа скорости реакции второго порядка имеет размерность: время⁻¹·концентрация⁻¹. Поскольку в размерность константы скорости реакции второго порядка входят концентрация и время, то численное значение константы зависит от способа выражения концентрации и от того, в каких единицах измерялось время. Чаще всего константа выражается в л·моль⁻¹·мин⁻¹, в системе СИ – м³·кмоль⁻¹·с⁻¹.

Из уравнения (4.33) можно выразить величину 1/с:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + k \cdot \tau. \quad (4.35)$$

Уравнение (4.35) показывает, что для реакций второго порядка существует линейная зависимость $1/c = f(\tau)$.

Если выразить концентрацию через количество молей исходного вещества a и прореагировавшего вещества x к моменту времени τ , то уравнение для константы скорости реакции второго порядка можно представить следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (4.36)$$

Размерность константы скорости в этом случае равна $[a^{-1} \cdot \tau^{-1}]$, например, кмоль⁻¹·с⁻¹.

Период полупревращения для реакций второго порядка можно найти из уравнений (4.34) и (4.36):

$$\tau''_{1/2} = \frac{1}{k c_o}, \quad (4.37)$$

$$\tau''_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}. \quad (4.38)$$

Если концентрации реагирующих веществ не равны, то, подставив в уравнение (4.30):

$$c_A = \frac{a-x}{V}; \quad c_B = \frac{b-x}{V}; \quad \frac{dc_A}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} \quad , \quad (4.39)$$

проведя его интегрирование и преобразования, получим уравнение следующего вида

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (4.40)$$

где a и b – число молей (киломолей) реагирующих веществ в начале реакции, когда $\tau = 0$; x – убыль вещества к моменту времени τ .

Кроме реакций первого и второго порядка различают реакции третьего порядка, а также дробных и нулевых порядков. Дробный порядок реакции указывает, обычно, на одновременное протекание нескольких стадий реакций. Нулевой порядок получается при постоянстве скорости реакции, то есть независимости ее от концентрации одного или нескольких реагирующих веществ. Кинетическое уравнение для реакций нулевого порядка в дифференциальной форме можно записать как

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k \quad , \quad (4.41)$$

Или после интегрирования:

$$k = \frac{c_o - c}{\tau} \quad (4.42)$$

Необходимо помнить, что константы скорости реакций разных порядков являются разными физическими величинами, и сопоставление их абсолютных значений лишено смысла. Сопоставлять между собой можно только реакции одного порядка с учетом одинаковых единиц измерения. В табл. 4. 1 представлены уравнения для расчета кинетических характеристик химических реакций нулевого, первого, второго и третьего порядка.

Таблица 4.1

Уравнения для расчета кинетических характеристик химических реакций различного порядка
(C_0 – начальная концентрация реагента)

| Величина | Порядок химической реакции n | | | |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| | $n = 0$ | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ |
| Кинетическое уравнение | $-\frac{dc}{d\tau} = k$ | $-\frac{dc}{d\tau} = kc$ | $-\frac{dc}{d\tau} = kc^2$ | $-\frac{dc}{d\tau} = kc^3$ |
| Константа скорости k | $k = \frac{1}{\tau} \cdot (c_o - c)$ | $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_o}{c}$ | $k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_o} \right)$ | $k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_o^2} \right)$ |
| Размерность k | моль \cdot л ⁻¹ \cdot с ⁻¹ | с ⁻¹ | л \cdot моль ⁻¹ \cdot с ⁻¹ | л ² \cdot моль ⁻² \cdot с ⁻¹ |
| Концентрация реагента c в момент времени τ , моль/л | $c = c_o - k \cdot \tau$ | $\ln c = \ln c_o - k \cdot \tau$ | $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + k \cdot \tau$ | $\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_o^2} + 2 \cdot k \cdot \tau$ |
| Время полупревращения $\tau_{1/2}$ | $\tau_{1/2} = \frac{c_o}{2k}$ | $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ | $\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_o}$ | $\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_o^2}$ |

4.1.2. Методы определения порядков химических реакций

Определение порядка химической реакции основывается на экспериментальных данных об изменении концентрации реагирующих веществ с течением времени при постоянной температуре. При этом используются либо начальные участки серии кинетических кривых, либо одна более полная кинетическая кривая.

Существуют различные способы определения порядка реакции, предполагающие использование одного из следующих двух подходов:

- 1) метод равных концентраций;
- 2) метод избытка Оствальда.

Метод равных концентраций применяют при определении порядка реакций в целом. Метод избытка Оствальда (метод изоляции) используют при определении порядка реакции по каждому из реагентов.

По этому методу проводят серии опытов, в каждом из которых изучается влияние концентрации только одного из исходных веществ на скорость реакции. Для этого все остальные исходные вещества берутся в таком избытке, чтобы их концентрации в ходе реакции можно было считать постоянными. Это позволяет упростить кинетическое уравнение и определить порядок реакции по одному из исходных реагентов. Сумма порядков реакции по всем исходным веществам представляет собой порядок реакции в целом. Таким образом, и первый и второй подход предполагают определение показателей степеней кинетического уравнения вида

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n. \quad (4.43)$$

Метод подстановки заключается в подстановке экспериментальных значений концентраций реагирующего вещества, соответствующих определенным промежуткам времени от начала реакции, в кинетические уравнения различных порядков, например, в уравнения (4.22) и (4.34) и уста-

новление такого уравнения, которое дает постоянное значение константы скорости.

Графический метод основан на том, что зависимость функции концентрации от времени для реакций различных порядков может быть выражена прямой линией, если выбрать соответствующую систему координат. Так, для реакции первого порядка прямая получается в системе координат $\ln c - \tau$, для реакций второго порядка (когда начальные концентрации реагентов одинаковы) – в системе $1/c - \tau$ и для третьего порядка – в системе $1/c^2 - \tau$. Получение графической зависимости в виде прямой линии в соответствующей системе координат будет указывать на определенный порядок химической реакции. По тангенсу угла наклона прямой можно определить константу скорости реакции.

Порядок химической реакции может быть определен *по периоду полупревращения*, так как эта величина для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации вещества.

Способ Оствальда – Нойеса основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества (c_o) и временем превращения (τ) определенной доли его в продукт, в том числе, и $\tau_{1/2}$. Для вычисления порядка реакции используют уравнение

$$n = \frac{\lg \frac{\tau'}{\tau''}}{\lg \frac{c_o}{c'_o}} + 1, \quad (4.44)$$

где τ' и τ'' – время превращения одинаковой доли исходного вещества в двух опытах с различными начальными концентрациями реагента (c_o' , c_o''). Метод удобно применять для определения нецелочисленных порядков химических реакций.

Дифференциальный метод Вант-Гоффа основан на исследовании логарифмической формы уравнения $v = k \cdot c^n$:

$$\lg v = \lg k + n \lg c. \quad (4.45)$$

При определении порядка реакции этим методом строится график зависимости $\lg v = f(\lg c)$, который будет представлять собой прямую линию. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси координат, дает значение $\lg k$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n по исследуемому веществу.

Зная порядок реакции, используют кинетические уравнения для расчета констант скорости, концентраций веществ в заданный момент времени, необходимой продолжительности реакции, периода полупревращения.

4.1.3. Влияние температуры на скорость химических реакций. Понятие об энергии активации

Для большинства химических реакций скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры на десять градусов скорость гомогенной реакции возрастает в $2 \div 4$ раза. Эта закономерность называется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**. Число, показывающее во сколько раз возрастает константа скорости при повышении температуры на десять градусов, называется **температурным коэффициентом константы скорости** и обозначается γ :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (4.46)$$

Правило Вант-Гоффа – приближенное, так как температурный коэффициент сохраняет постоянное значение только в узкой температурной области. Правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \ln \gamma. \quad (4.47)$$

Более точную зависимость константы скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус, предложивший уравнение

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (4.48)$$

где E – энергия активации; k – константа скорости.

Энергией активации называется избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию.

После определенного интегрирования уравнения (4.51) можно получить уравнения, позволяющие рассчитывать константы скорости при различных температурах и энергию активации:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (4.49)$$

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (4.50)$$

где k_{T_1}, k_{T_2} – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 .

Понятие “энергия активации” было введено Аррениусом в теории активных столкновений (ТАС), сущность которой состоит в следующем: химическое взаимодействие осуществляется только при взаимодействии активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве относительно друг друга определенным образом.

При неопределенном интегрировании уравнения Аррениуса получим:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (4.51)$$

Введя обозначение $\text{const} = \ln A$, можно получить следующее уравнение:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (4.52)$$

или

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.53)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который как и энергия активации определяется опытным путем по температурной зависимости константы скорости, в частности, графическим методом. Откладывая на основании уравнения (4.52) по оси ординат $\ln k$, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, получают прямую линию. Отрезок, отсекаемый данной прямой на оси ординат, равен величине $\ln A$; а тангенс угла наклона прямой $\text{tg } \varphi = -\frac{E}{R}$; отсюда энергия активации $E = -R \cdot \text{tg } \varphi$.

4.2. Кинетика гетерогенных процессов

4.2.1. Особенности кинетики гетерогенных процессов

Гетерогенными процессами, в том числе, **гетерогенными химическими реакциями** называются процессы, происходящие между веществами, находящимися в различных фазах. Разновидностью гетерогенных процессов являются топохимические реакции (процессы).

В металлургическом производстве множество происходящих процессов являются гетерогенными (физическими и химическими). В качестве **примеров химических гетерогенных реакций** можно привести такие, как горение твердого и жидкого топлива, разложение кристаллогидратов минералов, восстановление металлов из оксидов газами или углеродом; процессы, происходящие при получении металлов методами электролиза. **Примерами физических гетерогенных процессов** являются процессы растворения и выделения газов из металла и шлака, кристаллизация распла-

вов, распределение веществ между соприкасающимися фазами, фазовые превращения в твердых металлах и сплавах.

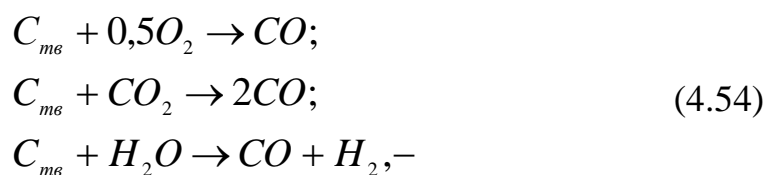
Собственно гетерогенный процесс осуществляется на границе раздела фаз, которая является *зоной реакции*. Поэтому скорость гетерогенного процесса во всех случаях пропорциональна величине поверхности раздела. Гетерогенные процессы отличаются сложностью и являются многостадийными. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий:

1. Подвод реагирующих веществ к поверхности раздела – зоне реакции.
2. Собственно гетерогенная химическая реакция (или физический гетерогенный процесс).
3. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Например, рафинирование стали, то есть извлечение вредных примесей (фосфора, серы, кислорода) из металла в шлак экстракцией, состоит из следующих последовательных стадий:

1. Подвод веществ из объема металла к его границе со шлаком.
2. Процесс извлечения и, возможно, химического превращения на границе фаз.
3. Отвод продуктов в объем шлака.

Взаимодействие твердого углерода с окислителем, газификация углерода диоксидом углерода и водяным паром:



являются гетерогенными процессами и включают пять последовательных стадий:

1. Доставка окислителя из газового потока к поверхности раздела фаз.
2. Адсорбция окислителя на поверхности углерода.
3. Образование адсорбированных продуктов реакции на поверхности.
4. Десорбция продуктов реакции в газовую фазу с поверхности.

5. Отвод газообразных продуктов от поверхности.

Процессы переноса реагентов, происходящие на отдельных стадиях, называются *массопередачей*. Различают внешнюю и внутреннюю массопередачу. Массопередача, осуществляемая в газовом или жидком потоке, прилегающем к поверхности твердого тела, называется *внешней*. Массопередача, происходящая в порах твердого тела, называется *внутренней*.

При последовательном осуществлении стадий процесса скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии. Эту стадию называют *лимитирующей*. Если скорость всего процесса будет определяться подводом или отводом веществ к реакционной зоне или от нее, то такой процесс называется *диффузионным* или происходящим в диффузионной области. Если самой медленной стадией является химическое взаимодействие на границе раздела фаз, то такой процесс относят к *кинетическому* или происходящему в кинетической области. Если скорости диффузии и скорости химической реакции сопоставимы, то процесс характеризуют как *смешанный*.

Прохождение процесса в определенной области (в диффузионной, кинетической или смешанной) зависит от многих факторов: природы реагентов, структуры твердого тела, температуры, давления, концентраций компонентов, скорости потока, коэффициентов диффузии. При низких температурах процесс чаще проходит в кинетической области, так как скорость химической реакции при понижении температуры снижается быстрее, чем скорость диффузии.

При анализе кинетики сложных гетерогенных процессов основной задачей является выявление лимитирующих стадий с целью последующего эффективного и целенаправленного влияния на скорость всего процесса путем воздействия на медленные стадии.

При взаимодействии газов или жидкостей с твердыми реагентами при малых скоростях потоков газа или жидкости относительно поверхности твердого реагента *лимитирующей стадией* чаще всего является *внешняя*

массопередача, а скорости внутренней диффузии не зависят от скорости внешнего потока. В этом случае скорость процесса, измеряемая количеством прореагировавшего или поглощенного вещества в единице объема слоя газа или жидкости в единицу времени, определяется соотношением:

$$da/d\tau = \beta \cdot (c_V - c_{нов}), \quad (4.55)$$

где a – количество прореагировавшего или поглощенного вещества в единице объема слоя газа или жидкости; τ – время;

$da/d\tau$ – скорость процесса массопередачи;

c_V – концентрация реагирующего вещества в объеме газа или жидкости;

$c_{нов}$ – концентрация реагирующего вещества на поверхности раздела (на границе зерен);

β – коэффициент массопередачи.

Если скорость диффузии в глубину зерен велика, или осуществляется быстрое взаимодействие вещества газа или жидкости с твердым реагентом ($c_{нов} \rightarrow 0$), то уравнение (4.58) можно представить в следующем виде:

$$da/d\tau = \beta \cdot c_V. \quad (4.56)$$

Процессы, в которых лимитирующей стадией является внешняя массопередача, характеризуются следующими признаками:

- 1) величина коэффициента массопередачи β зависит от скорости потока газа или жидкости относительно поверхности твердого реагента и не зависит от пористости твердого тела;
- 2) диффузионное сопротивление ($1/\beta$) не зависит от времени;
- 3) если процесс прерывается, а потом возобновляется в тех же условиях, то скорость процесса не изменяется;
- 4) скорость процесса мало зависит от температуры;
- 5) количество прореагировавшего или поглощенного вещества пропорционально времени.

Примером процесса, в котором важную роль играет внешняя массопередача, является рафинирование стали извлечением примесных элементов из расплавленного металла шлаковым расплавом. В частности, при извлечении серы скорость процесса лимитируется массопередачей в металле. Как показано опытным путем, кинетика процесса десульфурации (удаления серы) подчиняется уравнению для реакции первого порядка и зависит не только от коэффициента массопередачи, но и от термодинамического фактора, определяемого величиной коэффициента распределения серы между расплавленными шлаком и металлом (K_S). Уменьшение концентрации серы в металле $[S]$ в зависимости от времени может быть описано следующим уравнением:

$$-\frac{d[S]}{d\tau} = \beta \cdot \frac{F}{G} \cdot \left([S] - \frac{(S)}{K_S} \right) \quad (4.57)$$

где $[S]$ и (S) – концентрации серы в расплавленных металле и шлаке;

β – суммарный коэффициент массопередачи;

F – величина поверхности раздела между фазами;

G – масса расплавленного металла;

K_S – коэффициент распределения серы между расплавленными шлаком и металлом – отношение концентраций серы в металле и в шлаке в состоянии равновесия при данной температуре.

Из уравнения следует, что скорость процесса десульфурации при прочих равных условиях прямо пропорциональна поверхности раздела фаз и обратно пропорциональна массе расплавленного металла.

Внешняя массопередача является сложным процессом, который определяется не только молекулярной, но и конвективной диффузией, так как передача вещества осуществляется и благодаря наличию скорости потока. Количественное описание таких систем предполагает знание законов, по которым меняется скорость потока в зависимости от расстояния от обтекаемого тела, то есть законов, описывающих движение газа или жидкости при обтекании твердой поверхности, которая может иметь сложные геометрические особенности. В настоящее время решены задачи конвектив-

ной диффузии с получением соответствующих уравнений для ряда важнейших практических случаев.

При увеличении скорости потока газа или жидкости относительно поверхности твердого реагента *скорость гетерогенного процесса определяется* условиями *внутренней массопередачи*.

Процессы, в которых лимитирующей стадией является внутренняя массопередача, характеризуются следующими признаками:

- 1) скорость химической реакции не зависит от скорости движения газа или жидкости относительно твердого тела;
- 2) скорость существенно зависит от пористости твердого тела (его измельченности);
- 3) диффузионное сопротивление возрастает со временем.

По мере протекания гетерогенного процесса в данном случае происходит его торможение. Это объясняется тем, что со временем увеличивается путь внутренней диффузии. Установлено, что в этом случае величина поглощенного вещества пропорциональна корню квадратному из продолжительности процесса. Глубина проникновения вещества зависит от соотношения между коэффициентом диффузии (D) и константой скорости реакции (k). В качестве меры глубины зоны реакции используется расстояние L , на котором концентрация вещества на поверхности твердого тела C_0 убывает в e раз (e – основание натурального логарифма):

$$L = \sqrt{\frac{D}{k}}. \quad (4.58)$$

Скорость процесса в этом случае может быть определена величиной потока вещества через единицу поверхности раздела.

Процессы, в которых *лимитирующей стадией* является *химическая реакция*, характеризуются следующими признаками:

- 1) скорость реакции не зависит от скорости газа или жидкости относительно поверхности твердого реагента;

- 2) скорость реакции не зависит от пористости и величин зерен твердых реагентов;
- 3) процесс развивается во всем объеме тела;
- 4) скорость реакции увеличивается с ростом температуры.

В большинстве случаев энергия активации химических реакций существенно больше, чем энергия активации диффузионных процессов. Поэтому при низких температурах чаще всего гетерогенные процессы лимитируются именно скоростью химического превращения. С ростом температуры скорость химического взаимодействия растет быстрее, чем скорость диффузии и при высоких температурах ее величина намного больше величины скорости диффузии. Поэтому при повышенных температурах, как правило, гетерогенные процессы лимитируются подводом или отводом веществ путем диффузии.

В зависимости от выявленной лимитирующей стадии при необходимости увеличения скорости реакции выбираются различные методы (увеличение скорости газа или жидкости, измельчение твердых реагентов до оптимальных размеров, повышение температуры, применение катализаторов).

4.2.2. Топохимические процессы и их особенности

Топохимическими называются физические процессы или химические реакции, в которых зона или фронт превращения происходит по поверхности раздела твердое исходное вещество – твердый продукт. В этом случае исчезают исходные твердые фазы и появляются твердые продукты, отличающиеся не только кристаллической структурой, но и, в случае химических превращений, составом. Топохимические процессы с участием твердых тел имеют большое значение в металлургии. Они происходят на стадии подготовки руд, при разложении различных соединений, восстановлении металлов, при изготовлении огнеупорных материалов, при получении композиционных материалов. При термической обработке

сплавов в твердом состоянии осуществляются химические процессы и фазовые переходы, которые также относятся к топохимическим.

Новая твердая фаза зарождается в массе исходного твердого тела. Начало твердофазной реакции облегчается при наличии дефектов в кристаллической решетке исходной фазы.

Для твердофазных реакций вводится понятие о степени превращения исходного вещества (α), которая определяется отношением количества превращенного исходного вещества к его начальной массе:

$$\alpha = (m_o - m)/m_o , \quad (4.59)$$

где m_o – начальная масса исходного вещества;

m – масса исходного вещества, оставшаяся к моменту времени τ .

Скорость топохимического процесса определяется изменением степени превращения исходного твердого реагента в единицу времени:

$$v = d\alpha/d\tau . \quad (4.60)$$

Топохимические реакции характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. Скорость топохимической реакции может определяться как числом зародышей новой фазы, так и скоростью их роста. На скорость процесса оказывают влияние температура, при участии газообразных веществ – давление. Скорость не является величиной постоянной, а зависит от времени (степени превращения).

Различные группы твердофазных реакций отличаются между собой характером лимитирующей (самой медленной) стадии:

- 1) скорость определяется образованием и ростом зародышей новой фазы (например, реакции разложения карбонатов металлов);
- 2) скорость определяется объемной диффузией реагентов через слой образовавшегося продукта реакции (например, окисление металлов);

- 3) скорость определяется скоростью химического превращения на поверхности (реакции восстановления металлов из оксидов и сульфидов газами).

Ввиду сложности и многостадийности топохимических реакций математическое описание кинетики данных гетерогенных процессов имеет значительные трудности, однако в настоящее время установлены зависимости, описывающие с определенными приближениями скорости процессов с различными лимитирующими стадиями.

Примером реакции, относящейся к первой группе, является обжиг известняка (разложение карбоната кальция):



Сначала на активных центрах происходит образование реакционной поверхности раздела и появляются островки (зародыши) новой фазы – CaO (оксида кальция). В первый, так называемый индукционный период, образуются лишь микроскопические зародыши, и скорость реакции очень мала. Установлено, что добавление твердого продукта реакции к исходному твердому реагенту уменьшает продолжительность индукционного периода. При возникновении зародышей искажается кристаллическая решетка исходной фазы, что способствует возникновению новых зародышей. Скорость реакции при этом возрастает со временем, так как увеличивается поверхность раздела между исходной и новой фазой. То есть, появление и возрастание количества продукта реакции способствуют увеличению скорости реакции. Такие процессы относятся к автокаталитическими. Увеличение скорости реакции продолжается до тех пор, пока зоны продукта реакции, образовавшиеся вокруг зародышей, не начнут сливаться. При достижении поверхностью раздела максимального значения скорость процесса также достигает максимума. В дальнейшем процесс замедляется.

Примерами твердофазных реакций, скорость которых ограничивается диффузией реагентов, являются процессы высокотемпературного окисле-

ния металлов. При взаимодействии металла с кислородом воздуха на его поверхности образуется пленка из оксида металла. По мере протекания окисления толщина пленки (h) увеличивается, затрудняется диффузия кислорода к металлу, и скорость окисления уменьшается. В этом случае скорость процесса удобно описывать изменением толщины оксидной пленки в единицу времени, которая зависит от коэффициента диффузии кислорода (D) и пропорциональна градиенту его концентрации:

$$dh/d\tau = D \cdot (c_o - c) / h \quad (4.62)$$

где c_o – концентрация кислорода на внешней стороне пленки;

c – концентрация кислорода на границе с металлом.

Скорость химического взаимодействия кислорода с металлом намного больше скорости подвода кислорода к поверхности раздела металл – оксид металла путем диффузии, поэтому можно принять величину c , равной 0 ($c = 0$). Тогда уравнение (4.65) принимает вид

$$dh/d\tau = D \cdot c_o / h \quad (4.63)$$

После разделения переменных и неопределенного интегрирования получим

$$h^2 = 2 \cdot D \cdot c_o \cdot \tau + \text{const}; \quad (4.64)$$

для граничных условий: при $\tau = 0$ $h = 0$, поэтому $\text{const} = 0$, тогда

$$h^2 = 2 \cdot D \cdot c_o \cdot \tau. \quad (4.65)$$

Произведение $2 \cdot D \cdot c_o = k$ – константе скорости процесса окисления.

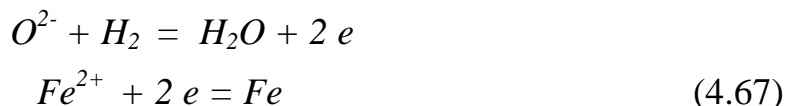
В окончательном виде

$$h^2 = k \cdot \tau. \quad (4.66)$$

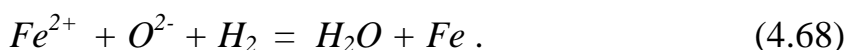
Полученный закон называется параболическим законом Таммана – по имени ученого, установившего эту зависимость для высокотемпературного окисления металлов.

Примерами топохимических реакций, в которых самой медленной стадией является собственно химическое превращение, являются реакции восстановления металлов из оксидов и сульфидов газами. Для таких реакций предложен электронно-ионный механизм. Например, реакция восста-

новления железа из оксида железа водородом протекает на поверхности оксида таким образом, что ионы кислорода из оксида мигрируют к поверхности, а в противоположном направлении через слой оксида железа двигаются электроны, образующиеся при взаимодействии ионов кислорода с водородом:



Суммарная реакция:



Скорость данной топохимической реакции пропорциональна поверхности раздела старой и новой фаз и, следовательно, зависит от размера частиц исходного оксида металла. По мере протекания процесса скорость уменьшается, так как уменьшается величина частиц невосстановленного оксида и, соответственно, поверхность раздела – зона реакции. На величину скорости влияет и парциальное давление водорода, которое уменьшается при протекании реакции за счет образования при взаимодействии паров воды. В реальных условиях скорость реакции зависит от соотношения P_{H_2} / P_{H_2O} .

Топохимические процессы могут осуществляться и без участия газовой фазы. К таким процессам относятся рекристаллизация, полиморфные превращения; процессы, проходящие при старении металлов. Общей особенностью этих процессов является превращение термодинамически неустойчивых фаз в устойчивые, при котором новая фаза возникает внутри старой в виде зародышей, которые затем растут.

Например, после пластической деформации металла в нем остаются области вещества, находящиеся в напряженном состоянии – с деформированной и искаженной кристаллической решеткой. При отжиге (при повышении температуры) возникают зародыши зерен, в которых отсутствуют напряжения, и будет происходить рост зерен этой ненапряженной фазы. Этот процесс называется **рекристаллизацией**, а температура, выше которой этот процесс протекает с заметной скоростью, называется **темпера-**

турой рекристаллизации. Примеси, присутствующие в металле, в случае их концентрирования на границах деформированных зерен увеличивают их устойчивость и, следовательно, повышают температуру рекристаллизации. При рекристаллизации перемещение атомов совершается под влиянием поля напряжений. Введением определенных примесей рекристаллизацию можно осуществлять в определенном направлении, например, формировать крупные кристаллы.

Проведение процессов закалки и отпуска стали при различных режимах позволяет получать материалы с различными свойствами и, следовательно, различного назначения. В основе термической обработки лежит свойство железа и стали изменять свое кристаллическое состояние при изменении температуры. Скорости этих процессов определяются процессами образования и роста зародышей новых фаз. Установлено, что чистое железо выше температуры 911 °С существует в виде кристаллической γ -модификации, имеющей гранецентрированную кубическую решетку. Ниже этой температуры γ -Fe превращается в модификацию α -Fe с объемноцентрированной кубической решеткой. Присутствие углерода изменяет свойства железа и понижает температуру данного полиморфного превращения. Растворимость углерода в высокотемпературной модификации железа (γ -Fe) достигает 1,7 % масс., что значительно выше растворимости углерода в низкотемпературной модификации (0,02 % масс.). Твердый раствор углерода в γ -Fe называется аустенитом, а в α -Fe – ферритом. При быстром охлаждении высокотемпературной модификации (закалке) аустенит изменяет свою структуру и исчезает. Однако при этом не образуется феррит. Это объясняется тем, что вследствие высокой скорости охлаждения успевают осуществиться только изменение кристаллической решетки. В результате образуется ультрамикронеоднородная система – углерод в α -Fe, которая называется мартенситом. Данное превращение называется **мартенситным**. Мартенсит, получаемый в результате закалки, отличается высокой твердостью. Мартенситные превращения характерны не

только для сплавов железо-углерод, но и для сплавов цветных металлов. Важная особенность кинетики мартенситных превращений состоит в том, что они являются бездиффузионными. Зародыши новой фазы при таких превращениях образуются с большой скоростью при таких низких температурах, при которых диффузия атомов практически не происходит. Особенностью мартенситных превращений является наличие упругой связи между кристаллами новой и старой фаз, в результате чего в процессе роста кристаллов возникают упругие деформации, вызываемые сдвигами кристаллов новой фазы, и образцы стали изменяют свои размеры. Установлено, что существует так называемое термоупругое равновесие, и мартенситные превращения могут протекать и в обратном направлении. Это используется при изготовлении изделий, обладающих эффектом памяти формы (при охлаждении форма изменяется, при нагревании восстанавливается).

Топохимический процесс, состоящий в том, что при определенных условиях из твердого пересыщенного раствора выделяются избыточные фазы, называется *старением*. Этот процесс используется в технике для упрочнения металлов. Например, в применяемом в авиационном машиностроении сплаве – дюралюминии при старении (при охлаждении) выделяются мелкие кристаллы соединения $CuAl_2$. При старении при низких температурах скорость процесса определяется скоростью образования зародышей новой фазы, а при высоких – ростом зародышей путем диффузии. Регулируемое старение при различных видах термообработки сплавов называется искусственным в отличие от естественного старения, происходящего в условиях эксплуатации материалов.

4.2.3. Особенности кинетики кристаллизации

Кристаллизация – фазовый переход веществ из жидкого в твердое состояние, это гетерогенный процесс, скорость и особенности которого имеют для металлургии большое значение. Кристаллизация начинается при охлаждении жидкостей до определенной температуры с образованием зародышей новой фазы внутри старой путем флуктуаций. Пока зародыши

не достигают критического размера, их рост сопровождается увеличением энергии Гиббса. Эта энергия затрачивается на создание поверхности раздела между новой и старой фазами. При понижении температуры жидкости ниже точки ее плавления молярная энергия Гиббса (химический потенциал) жидкости становится больше, чем соответствующая величина для твердой фазы, что приводит к самопроизвольному процессу кристаллизации (при этом энергия Гиббса понижается). Таким образом, процесс кристаллизации состоит из стадий зарождения центров кристаллизации и их роста.

Скорость зарождения центров кристаллизации (зародышей) V описывается выражением, содержащим два экспоненциальных множителя:

$$v = k \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot e^{\frac{A_{кр}}{RT}}, \quad (4.69)$$

I
II

где k – константа скорости зарождения центров кристаллизации,

E – энергия активации процесса транспорта молекул,

$A_{кр}$ – работа образования зародышей, определяемая свойствами охлаждаемой жидкости (расплава).

Множитель I характеризует скорость молекулярного обмена между зародышем и фазой, а множитель II характеризует вероятность образования центров кристаллизации (зародышей новой фазы). При понижении температуры множитель I уменьшается (затрудняется транспорт молекул), а множитель II возрастает. Если энергия активации E велика (диффузионная подвижность молекул мала), то при охлаждении жидкость переходит не в кристаллическое состояние, а в аморфное (неупорядоченное). В жидких металлах атомы обладают большой подвижностью, энергия активации E мала по сравнению с работой образования зародышей $A_{кр}$, поэтому металлы трудно переохлаждаются и при обычных скоростях охлаждения затвердевают с образованием кристаллической структуры.

Рост кристалла происходит вследствие того, что на гранях зародыша формируются слои кристаллизующегося вещества. Уравнение для линей-

ной скорости кристаллизации показывает, что она зависит от переохлаждения ΔT ($\Delta T = T_{нл} - T$):

$$v = C \cdot e^{-\frac{L}{RT}} \cdot e^{-\frac{D\chi^2}{T \cdot (\Delta T)}}, \quad (4.70)$$

где L – энергия активации, C и D – некоторые постоянные, χ – межфазное натяжение на границах двумерного зародыша.

Ускоряющее действие переохлаждения при зарождении кристаллов действует сильнее, чем при их росте.

В развитие теории кристаллизации значительный вклад внес В. И. Данилов. Предложенная теория кристаллизации и представленные уравнения позволяют объяснить ряд важных особенностей кинетики кристаллизации. Установлено, что существенное влияние на скорость зарождения центров кристаллизации оказывают примеси, находящиеся в жидкости в мелкодисперсном состоянии. Это связано с тем, что центры кристаллизации могут возникать на частичках примесей. В то же время, растворимые примеси могут уменьшать поверхностное натяжение жидкостей и величину межфазного натяжения на границе кристалл – жидкость, что увеличивает скорость зарождения центров кристаллизации. В ряде случаев растворимые примеси могут концентрироваться на поверхности возникшего центра кристаллизации, что замедляет обмен молекулами между зародышами и переохлажденной жидкостью. Растворимые примеси, с помощью которых можно регулировать кинетику кристаллизации и форму кристаллов, называются *модификаторами*.

Показано, что на процесс кристаллизации можно влиять использованием ультразвуковых колебаний. Под действием колебаний в этом случае происходит диспергирование растущих кристаллов (увеличение центров кристаллизации) и их перемещение в глубину жидкости, что ускоряет процесс кристаллизации.

В реальных условиях скорость кристаллизации расплавленных металлов определяется не только физическими свойствами расплавов, но, в зна-

чительной степени, условиями теплоотвода, которые зависят от материала изложницы, ее формы, размера, толщины стенок и т. д.

4.2.4. Роль диффузии при прохождении процессов в гетерогенных условиях и ее закономерности

При протекании гетерогенных процессов важная роль отводится диффузии в различных средах. *Диффузией* называется самопроизвольное выравнивание концентрации веществ в предоставленном объеме или перенос веществ в газовой фазе, жидком или твердом растворе. Молекулярная диффузия происходит самопроизвольно без воздействия внешних факторов за счет теплового движения молекул и является необратимым процессом. При этом движущей силой переноса массы вещества является градиент концентраций, то есть изменение концентрации диффундирующего вещества на единицу расстояния в направлении диффузии. С точки зрения термодинамики движущей силой диффузии является разность химических потенциалов веществ в различных частях системы. В состоянии равновесия химические потенциалы и концентрации диффундирующего вещества становятся одинаковыми во всех частях рассматриваемой системы. При диффузии за счет перемешивания в системе возрастает энтропия.

Механизм перемещения (блуждания) диффундирующих частиц может быть самым разнообразным. При диффузии веществ в газовой или жидкой среде молекулы меняют направление своего движения при столкновении с другими молекулами. Диффузия в твердых телах имеет свои особенности, так как колебания атомов в твердом теле вокруг положения равновесия не вызывают блужданий. Поверхностная диффузия может происходить за счет блуждания адсорбированных молекул от одного адсорбционного центра к другому. Капиллярная диффузия происходит в результате столкновений диффундирующих молекул со стенками трубок. В связи с возможным воздействием на диффузию внешних факторов выделяют конвективную диффузию. При *конвективной диффузии* выравнивание

состава происходит под влиянием внешних сил: механического, электромагнитного, теплового перемешивания. Механическое воздействие на потоки может значительно активировать диффузию и приводить к так называемой *турбулентной диффузии*.

При математическом описании процесса диффузии рассматривается одномерная диффузия, происходящая в одном направлении, а также диффузия веществ в пространстве. Уравнения диффузии на основе опытных данных предложены Фиком (1855 г.) по аналогии с уравнениями для потока тепла, установленными Фурье (1824 г.).

Первый закон Фика для одномерной диффузии (в направлении x) в дифференциальной форме записывается в виде следующего уравнения:

$$dm = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dS \cdot d\tau \quad (4.71)$$

где dm – изменение количества вещества (масса вещества, переносимого путем диффузии);

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентраций в направлении x ;

dS – площадь поперечного сечения, через которое диффундирует вещество;

$d\tau$ – продолжительность диффузии;

D – коэффициент диффузии (коэффициент пропорциональности).

В соответствии с **первым законом Фика** масса вещества, переносимого путем диффузии в направлении x пропорциональна градиенту концентрации этого вещества, величине поверхности, через которую осуществляется диффузия и продолжительности процесса.

Уравнение первого закона Фика может быть представлено и в следующей форме, описывающей скорость одномерной диффузии:

$$j_D = \frac{dm}{dS \cdot d\tau} = -D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (4.72)$$

где j_D – плотность диффузионного потока (масса вещества, переносимого путем диффузии через единицу поверхности за единицу времени).

Физический смысл коэффициента диффузии вытекает из уравнения (4.74). **Коэффициент диффузии** численно равен количеству вещества, переносимого путем диффузии в направлении x при градиенте концентрации

$\frac{dc}{dx} = 1$, через сечение в 1 единицу площади за 1 единицу времени. Коэффициент диффузии имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$. Концентрация в уравнениях (4.74) и (4.75) измеряется в $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{моль}/\text{м}^3$. Знак $(-)$ в уравнении (4.74) позволяет выразить массу вещества, переносимого путем диффузии, в виде положительного числа, так как градиент концентраций – это величина отрицательная (движение веществ осуществляется в направлении уменьшения концентрации).

Коэффициент диффузии может быть рассчитан по уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = RT / 6N_A\pi\eta r, \quad (4.73)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура; N_A – число Авогадро; η – коэффициент динамической вязкости среды, в которой происходит диффузия; r – радиус диффундирующих частиц.

Таким образом, коэффициент диффузии зависит от природы диффундирующего вещества (размера частиц), от природы среды, в которой осуществляется диффузия (вязкости среды) и от температуры. Коэффициент диффузии увеличивается с ростом температуры и снижается с увеличением размера диффундирующих частиц и с повышением вязкости среды. Наиболее высокие значения коэффициента диффузии достигаются при диффузии в газах ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} $\text{м}^2/\text{с}$). При диффузии в жидкостях коэффици-

ент диффузии составляет $\sim 10^{-9}$ м²/с. Например, значения коэффициента атомарной диффузии в неподвижном расплавленном железе при температуре 1500-1600 °С находятся в пределах 10^{-9} – 10^{-8} м²/с. При турбулентной диффузии за счет перемешивания, в частности, под действием газообразных веществ, коэффициент диффузии может достигать очень высоких значений. Наиболее низкие значения имеет данный коэффициент при диффузии в твердых телах ($\sim 10^{-16}$ – 10^{-12} м²/с).

Второй закон Фика описывает скорость диффузии в пространстве и записывается в виде дифференциального уравнения в частных производных:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (4.74)$$

Решение этого уравнения зависит от начальных и граничных условий. Оно приводится в специальной и справочной литературе.

Для описания диффузии в твердых телах предложено ряд механизмов перемещения частиц в кристаллических веществах, схемы которых представлены на рисунке 4.2.

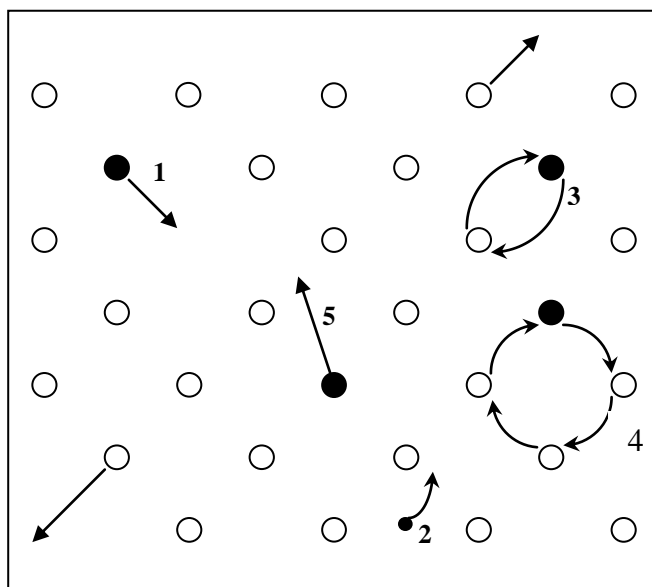


Рис. 4.2. Схема механизмов диффузии в твердых телах: 1 – вакансионный механизм; 2 – движение по междоузлиям; 3 – простой обменный механизм; 4 – циклический обменный механизм; 5 – краудионный механизм.

Диффузия путем обмена с вакансиями (схема 1 рис. 4.2). В кристаллической решетке твердого тела за счет того, что некоторые атомы перемещаются из объема тела на его поверхность или в силу других причин, имеются узлы решетки, не занятые атомами или ионами. Их называют вакансиями или дырками. Количество вакансий увеличивается с возрастанием температуры и при температуре, близкой к температуре плавления вещества, может достигать десятые доли процента от общего количества атомов. Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают колебательные движения относительно положения равновесия. При наличии достаточного количества энергии атомы могут перескакивать на соседние вакантные места. При этом на его бывшем месте образуется вакансия. Таким образом, происходит обмен атома с вакансией. При этом атом движется в одну сторону, а вакансия в противоположную. Это приводит к диффузии вещества внутри твердого тела.

Представленный механизм характерен для растворов замещения, в которых в узлах кристаллической решетки могут располагаться атомы или ионы веществ, растворенных в основном веществе. Например, так могут перемещаться ионы кислорода, азота в кристаллических оксидах и нитридах. Вакансионный механизм отмечен и при диффузии приведенных в контакт металлов при повышенной температуре.

Движение по междоузлиям (схема 2 рис. 4.2). Примесные атомы могут передвигаться по междоузельному пространству, для чего не требуется наличие вакансий. Кроме того, атом может покинуть свой узел и оказаться между узлами. Совершив некоторый путь, атом может занять какой-либо свободный узел или вытеснить из узла другой атом, который начнет двигаться по междоузлиям. Такое перемещение наблюдается для атомов углерода, азота в твердых металлах.

Циклический механизм (схемы 3 и 4 рис. 4.2). Два соседних атома могут поменяться местами или некоторый цикл атомов может совершить вращение, при котором каждый атом перемещается на место соседнего. В этом случае необходимо согласованное движение атомов, участвующих в перемещениях.

Краудионный механизм (схема 5 рис. 4.2). Перемещение происходит за счет появления в ряду атомов в кристаллической решетке лишнего атома, что приводит к растяжению вдоль направления плотной упаковки определенной группы атомов (краудиона). Диффузия происходит благодаря небольшим смещениям каждого атома этого ряда вдоль этого направления, происходящим достаточно быстро.

Во всех случаях для передвижений в твердом теле атомы должны обладать избыточной энергией по сравнению с соседними атомами. Этот избыток энергии называется **энергией активацией диффузии** (E). Зависимость коэффициента диффузии от температуры (T) описывается уравнением:

$$D = D_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.75)$$

где D_o – предэкспоненциальный фактор, R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (4.75) после логарифмирования имеет вид:

$$\ln D = \ln D_o - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.76)$$

и позволяет графически определить параметры D_o и E (рис. 4.3).

Если на графике в координатах $\ln D - 1/T$ отложить опытные точки и провести через них прямую, то тангенс угла ее наклона ($\operatorname{tg} \alpha$) будет равен E/R , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, – $\ln D_o$ (рис. 4.3).

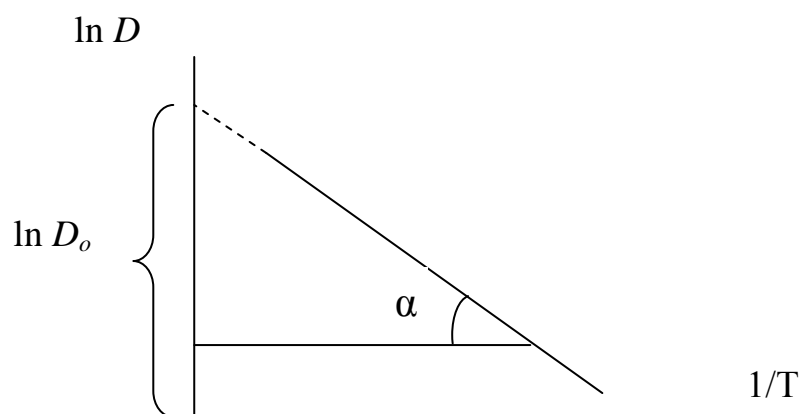


Рис. 4.3. Графическое определение параметров D_0 и E для расчета коэффициента диффузии при различных температурах

При известных параметрах D_0 и E уравнение (4.76) используется для расчета коэффициентов диффузии при различных температурах.

На процесс диффузии в твердых телах значительное влияние оказывает структура твердого тела, наличие дефектов в кристаллической решетке. Так как диффузия осуществляется на атомарном уровне, то с помощью этого явления можно изучать строение твердых тел.

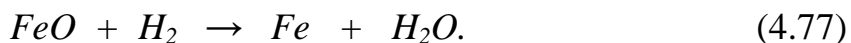
4.3. Катализ и его особенности

Катализ – это явление ускорения химических реакций в присутствии веществ – катализаторов, которые вступают в промежуточные взаимодействия с реагирующими веществами, но не входят в состав продуктов реакции. Ускоряющее действие катализаторов основано на том, что они образуют с одним или с двумя исходными веществами активированные комплексы, которые являются более реакционноспособными по сравнению с исходными реагентами. При этом снижается энергия активации химической реакции, и процесс осуществляется с более высокой скоростью. Например, если реакция ($A + B \rightarrow \text{продукты}$) осуществляется медленно, то можно ввести катализатор K_t , образующий с одним из реагентов более активное соединение, например AK_t , которое затем с высокой скоростью будет взаимодействовать с веществом B : $AK_t + B \rightarrow \text{продукты} + K_t$. Вы-

делившийся катализатор многократно участвует в ускорении химической реакции.

Катализаторы могут ускорять только термодинамически возможные реакции, для которых $\Delta G < 0$. В состоянии равновесия ($\Delta G = 0$) катализаторы в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Действие катализаторов является специфичным, то есть, нет универсальных катализаторов. Они разработаны для различных классов химических реакций. Специфичность обусловлена типом химических связей, которые возникают между катализатором и реагентом (ковалентной, донорно-акцепторной или водородной). При этом необходимо учитывать, что в образовании химической связи, активирующей исходные вещества, участвуют лишь определенные группы атомов катализаторов. Эти группы атомов называются каталитическими или активными центрами.

С увеличением количества катализатора скорость химической реакции возрастает. Существуют вещества, которые могут усиливать ускоряющее действие катализаторов. Эти вещества называются *промоторами*. С другой стороны, существуют вещества – *каталитические яды*, которые снижают или даже блокируют действие катализаторов. В ряде случаев продукты химической реакции могут выступать в роли катализаторов этой реакции. В этом случае процесс ускоряется со временем. Подобные реакции называются *автокаталитическими*. Примером такой реакции является реакция восстановления железа из оксида железа водородом, катализатором которой является образующееся железо:



Существуют следующие виды катализа: гомогенный, гетерогенный и ферментативный.

В случае *гомогенного катализа* реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, чаще всего, в жидкой. Примером гомогенно-каталитической реакции является реакция гидролиза сложных эфиров, которую проводят в водных растворах кислот или щелочей:



Катализаторами этой реакции являются ион гидроксония H_3O^+ (в кислой среде) или ион гидроксила OH^- (в щелочной среде).

При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах. Наиболее часто в этом случае в качестве катализаторов используют твердые вещества, а реагенты находятся в жидкой или в газовой фазе. Собственно гетерогенно-каталитические реакции протекают на границе раздела фаз, образуемой реагентами и катализатором. При этом реагенты особым образом располагаются на активной поверхности катализатора, что способствует ослаблению определенных химических связей веществ и их взаимодействию с другими реагентами. Специфичность действия катализатора определяется его химическим составом, строением и структурой активных центров. В качестве примера гетерогенно-каталитической реакции можно привести реакцию синтеза аммиака в присутствии катализатора – пористого железа с добавками оксидов алюминия и калия.

Ферментативный катализ осуществляется в живых организмах под действием белков особого строения – ферментов (энзимов) – биокатализаторов, с участием которых протекает синтез большинства веществ, необходимых для жизнедеятельности организмов. При этом процессы проходят достаточно быстро при очень умеренных температурах.

Необходимо отметить, что в каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора могут многократно вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагирующих веществ, обеспечивая прохождение реакции с необходимой скоростью. В этом заключается цикличность механизма каталитических реакций. При потере каталитической активности катализаторами в ряде случаев существует возможность их регенерации.

5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления – это явления, происходящие в гетерогенных системах на границах раздела фаз.

Свойства фаз вблизи поверхности раздела отличаются от свойств в глубине фазы. Это связано с тем, что концентрация компонентов в поверхностном слое отличается от их содержания в объеме фазы; молекулы в поверхностном слое могут быть ориентированы особым образом, а их энергия отличается от энергии молекул в объеме фаз.

5.1. Дисперсные системы

Особенное значение поверхностные явления имеют для систем с высокоразвитыми поверхностями раздела – дисперсными системами. Под **дисперсными системами** понимают двух- или многофазные системы, в которых, по крайней мере, одна из фаз представлена малыми частицами, размеры которых, однако, превосходят молекулярные. Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. **Дисперсная фаза** – это та часть дисперсной системы, которая раздроблена до мельчайших частиц. **Дисперсионная среда** – это фаза, в которой распределено раздробленное вещество. Большинство дисперсных систем являются полидисперсными, то есть состоящими из частиц различных размеров.

Для характеристики дисперсности (или раздробленности) введено понятие об удельной поверхности. **Удельной поверхностью** ($S_{уд}$) называется отношение суммарной поверхности всех частиц к их массе ($\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{кг}$). Иногда удельную поверхность характеризуют величиной поверхности, приходящейся на единицу объема диспергированного вещества (дисперсной фазы), и выражают в $\text{м}^2/\text{см}^3$ или в $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Удельная поверхность высокодисперсных систем может достигать сотни и тысячи квадратных метров на 1 см^3 или на 1 г раздробленного вещества. Например, современные активированные угли обладают удельной

поверхностью, превышающей $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. В природе, технике, быту высокодисперсные системы встречаются очень часто. Примерами таких систем являются аэрозоли (мельчайшие твердые частицы или капли жидкостей в газовой среде), суспензии (твердые частицы, распределенные в жидкости), эмульсии (мельчайшие частицы одной жидкости в другой), сыпучие и пористые материалы, пены, пасты, композиционные материалы, продукты питания и т.д. Изучением закономерностей процессов, протекающих в высокодисперсных системах, занимается специальная наука – **коллоидная химия**. Явления, происходящие на высокоразвитой поверхности раздела, являются во многом определяющими для свойств всей высокодисперсной системы. Если размеры тел в гетерогенной системе достаточно велики, то доля молекул, находящихся на поверхности раздела по сравнению с их числом в объеме мала. В этом случае поверхностные явления могут не играть значительной роли.

5.2. Поверхностное натяжение

Состояние молекул веществ в объеме фазы и в поверхностном слое не одинаково. Рассмотрим действие межмолекулярных сил на молекулу в глубине (А) и на поверхности жидкости (Б) на примере двухфазной системы жидкость – воздух (рис. 5.1). Силы взаимодействия, действующие со стороны окружающих молекул на молекулу А, уравниваются друг друга. Их равнодействующая равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела жидкость – воздух, со стороны граничащих фаз действуют силы, значительно отличающиеся по величине – со стороны жидкости силы притяжения для одной и той же единицы поверхности больше сил взаимодействия с молекулами воздуха. Равнодействующая сил, действующих на молекулу Б поверхностного слоя (Р), направлена в сторону жидкости перпендикулярно ее поверхности. Под влиянием таких неком-

пенсированных сил находятся все молекулы поверхностного слоя жидкости.

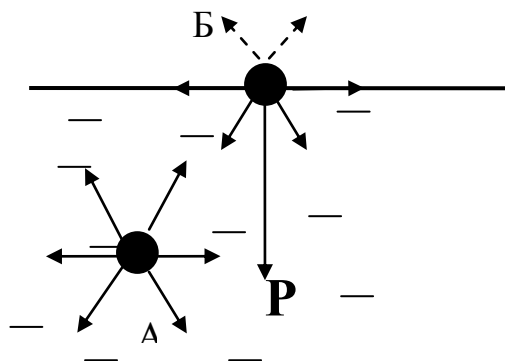


Рис. 5.1. Схема сил, действующих на молекулы жидкости в объеме (А) и на поверхности (Б)

Неполная компенсированность межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой (в рассмотренном примере молекул поверхностного слоя жидкости с воздухом) приводит к наличию у молекул жидкости или твердого тела избытка свободной энергии Гиббса по сравнению с молекулами объемной фазы. Притяжением со стороны молекул воздуха можно пренебречь. Равнодействующая сила, действующая на единицу поверхности раздела со стороны жидкости, обусловленная притяжением поверхностных молекул жидкости молекулами глубинных слоев, называется **внутренним давлением жидкости**. Величина внутреннего давления жидкостей, особенно полярных, велика, порядка 10^8 Па.

Силы притяжения, равные внутреннему давлению, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубину фазы, уменьшая поверхность раздела фаз до минимально возможной при данных условиях. Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях и эмульсиях.

Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу внутреннего давления и совершить определенную механическую работу. Если увеличение поверхности происходит при постоянных давлениях и температуре, то оно сопровождается увеличением поверхностной энергии —

энергии Гиббса. Под **поверхностным натяжением** (σ) понимают энергию, которую необходимо затратить на увеличение поверхности раздела на 1 единицу площади (*энергетическая характеристика*). Поверхностное натяжение можно представить и как частную производную от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ и постоянных числах молей компонентов (*термодинамическая характеристика*):

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, n_i} . \quad (5.1)$$

Так как поверхностное натяжение равно работе, затрачиваемой на создание единицы поверхности раздела, то энергетической единицей данной величины является Дж/м².

Физический смысл величины поверхностного натяжения может иметь не только энергетическое, но и силовое выражение. **Силовое определение поверхностного натяжения** формулируется следующим образом: σ – это сила, действующая на поверхности по касательной к ней, стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при данном объеме. В этом случае единицей измерения поверхностного натяжения является Н/м. Энергетическое и силовое выражения поверхностного натяжения эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. Например, поверхностное натяжение воды при $T = 298$ К составляет $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² или $71,96 \cdot 10^{-3}$ Н/м, так как Дж/м² = Н·м/м² = Н/м.

Поверхностная энергия, а, следовательно, поверхностное натяжение зависят от природы граничащих фаз, температуры, давления, природы и концентрации растворенных веществ.

Так как поверхностное натяжение обусловлено действием межмолекулярных связей, то, чем сильнее взаимодействие молекул в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение. Наименьшим поверхностным

натяжением на границе с воздухом обладают сжиженные газы (σ жидкого азота при температуре $(-93\text{ }^{\circ}\text{C})$ составляет $8,27 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$). Для жидкостей с увеличением полярности, как правило, поверхностное натяжение увеличивается. Под полярностью понимают интенсивность молекулярных сил сцепления веществ, которая определяется дипольным моментом молекул, их поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью. Например, если для неполярного гексана $\sigma = 18,41 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, то для полярной воды $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Величина поверхностного натяжения на границе жидкость – воздух может служить характеристикой полярности жидкостей с симметричной структурой молекул.

Однако для органических жидкостей с асимметричными молекулами (алифатические кислоты, спирты, амины, кетоны) с числом атомов углерода в цепи более трех поверхностное натяжение перестает быть функцией полярности и имеет практически постоянное значение для гомологов с разной длиной цепи. Отсутствие влияния длины цепи на поверхностное натяжение является следствием того, что молекулы ориентируются полярными группами в жидкость, а неполярными – в газовую фазу.

Жидкие металлы обладают значительно более высоким поверхностным натяжением по сравнению с молекулярными и даже ионными жидкостями. Например, для железа при $T = 1873 \text{ К}$ $\sigma = 1860 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Это свидетельствует о значительных силах межчастичного взаимодействия и о высокой плотности частиц, приходящихся на единицу поверхности. Чем выше поверхностное натяжение жидких чистых металлов, тем больше величины их теплот испарения ($\Delta H_{исп}$).

Наиболее высоким поверхностным натяжением на границе с воздухом обладают твердые вещества. У алмаза при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 11400 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

В системах жидкость – жидкость величина поверхностного натяжения ($\sigma_{ж-ж}$) зависит от природы граничащих фаз. Чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на их границе раздела.

Повышение давления в системах жидкость – газ приводит к снижению поверхностного натяжения.

С увеличением температуры поверхностное натяжение на границе раздела фаз снижается. Это связано с ослаблением сил межчастичного взаимодействия, как внутри веществ, так и в поверхностном слое. Снижение поверхностного натяжения с увеличением температуры для многих веществ носит линейный характер. Для металлов установлено следующее уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от температуры T :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT} \cdot (T - T_{пл}), \quad (5.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение в точке плавления;

$T_{пл}$ – температура плавления металла;

$\frac{d\sigma}{dT}$ – температурный коэффициент, характеризующий понижение величины поверхностного натяжения при повышении температуры на 1 градус. Его величина отрицательна, и для каждого металла это постоянная величина.

Значительное влияние на поверхностное натяжение жидкостей оказывают присутствующие в них растворенные вещества. Способность веществ изменять поверхностное натяжение называется **поверхностной активностью**. Поверхностная активность характеризуется производной $d\sigma/dc$, то есть изменением поверхностного натяжения, приходящимся на изменение концентрации растворенного вещества на 1 единицу. Эта величина имеет размерность Дж · м/моль или Н·м²/моль, а также в Гиббсах – эрг · см/моль.

Изменение поверхностного натяжения жидкостей на границе с воздухом связано с явлением адсорбции. **Адсорбция** – это процесс перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемом фазы (внешним или внутренним). Чаще всего при адсорбции наблюдается концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (более подробно это явление будет рассмотрено в разделе 5.7). При изменении поверхностного натяжения за счет присутствия растворенных веществ можно говорить о различных концентрациях растворенного вещества в поверхностном слое и в глубине фазы. Для описания адсорбции используют две величины – абсолютную адсорбцию (A) или поверхностную концентрацию, которая представляет собой количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу поверхности или массы адсорбента; и избыточную или гиббсовскую адсорбцию (Γ -гамма), представляющую собой избыток вещества в поверхностном слое на единицу поверхности по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

Адсорбционное уравнение Гиббса имеет для границы жидкость-газ следующий вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (5.3)$$

Это уравнение характеризует взаимосвязь избыточной адсорбции, концентрации растворенного вещества, поверхностного натяжения и температуры.

По способности адсорбироваться на границе раздела фаз и влиять на величину поверхностного натяжения вещества делятся на 3 группы:

поверхностно-индифферентные вещества (ПИДВ) – вещества, которые равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем и практически не влияют на поверхностное натяжение растворителя (глицерин, сахар); для них $\frac{d\sigma}{dc} = 0$; $\Gamma = 0$;

поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) – вещества, в большей степени способные переходить с поверхности в объем раствора, что приводит к повышению поверхностного натяжения; для них $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то есть с повышением их концентрации σ повышается; Γ уменьшается;

поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, способные концентрироваться в поверхностном слое и снижать поверхностное натяжение. В этом случае $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, то есть с увеличением концентрации данного вещества в растворе величина избыточной адсорбции Γ возрастает, а поверхностное натяжение снижается.

Поверхностно-активными веществами являются вещества с бифильной молекулярной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов. Такая структура обуславливает поверхностную (адсорбционную) активность ПАВ, то есть их способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела (адсорбироваться), изменяя их свойства.

Поверхностное натяжение на границе жидкий металл – газ (воздух) в значительной мере зависит не только от природы основного металла, но и от растворенных в нем веществ. Установлено, что снижению поверхностного натяжения жидкого железа способствует присутствие кислорода, серы, азота, марганца. Такие элементы, как кремний, хром, углерод, фосфор в меньшей степени влияют на изменение поверхностного натяжения. Титан, ванадий и молибден инактивны в жидком железе.

Поверхностное натяжение характеризует межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и обуславливает явления когезии, адгезии, а также процессы смачивания и растекания жидкости на твердой или жидкой поверхности.

5.3. Когезия и адгезия

Когезией (*слипанием*) называют сцепление частиц (молекул, атомов, ионов), которое включает все виды взаимодействия *в одной фазе*. Величина когезии характеризуется энергией, которую необходимо затратить на разрыв сил сцепления между частицами данной фазы. Так как при разрыве однородного твердого образца с единичным сечением образуются две новые поверхности твердого тела, граничащие с воздухом, то в этом случае **работа когезии** равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе раздела фаз:

$$W_k = 2\sigma_{тв-газ} . \quad (5.4)$$

Работа когезии определяет прочность тел на разрыв. Она отражает величину межчастичного взаимодействия внутри фазы.

Адгезия (*прилипание*) – это притяжение между частицами (молекулами, атомами, ионами) двух соприкасающихся *разнородных твердых или жидких фаз*. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ (поверхностей). Между контактирующими телами образуется соединение определенной прочности, обусловленное межмолекулярными силами. О прочности адгезионной связи можно судить по величине работы адгезии. **Работа адгезии** – это энергия, которую необходимо затратить на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. При разрыве образца с единичным сечением, состоящего из двух фаз, по поверхности раздела возникают две новые поверхности раздела, граничащие с воздухом, но исчезает поверхность раздела между разнородными фазами (освобождается энергия). Поэтому в этом случае работа адгезии определяется следующим соотношением:

$$W_a = \sigma_{тв1-газ} + \sigma_{тв2-газ} - \sigma_{тв1-тв2} . \quad (5.5)$$

Это уравнение предложил Дюпре. Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из уравнения следует, что, чем больше поверхност-

ное натяжение компонентов адгезионного соединения ($\sigma_{\text{тв1-газ}}$ и $\sigma_{\text{тв2-газ}}$) и, чем меньше поверхностное натяжение между твердыми фазами, тем больше работа адгезии и, следовательно, прочнее соединение между разнородными поверхностями.

Адгезия может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Высокую адгезию между разнородными поверхностями необходимо получать при склеивании изделий, при сварке, паянии, при получении композиционных материалов. Увеличению адгезии способствует повышение температуры, давления, создание шероховатости поверхности (увеличивается площадь контактирующих фаз), обработка поверхностей специальными веществами, которые будут участвовать в образовании клеевого слоя. Однако в ряде случаев адгезия приводит к увеличению трения, потери веществ за счет прилипания к оборудованию.

5.4. Смачивание

Смачивание – это поверхностное явление, возникающее при контакте жидкости с твердой поверхностью. Явление смачивания влияет на ход многих процессов в природе и технике, так как служит начальной стадией взаимодействия жидкостей с твердыми телами. Смачивание является самопроизвольным процессом, идущим с уменьшением поверхностной энергии. По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания: иммерсионное и контактное. **Иммерсионное смачивание** наблюдается при полном погружении твердого тела в жидкость. **Контактное смачивание** протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, например, при нахождении капли жидкости на твердой поверхности. Наиболее важным для практики является контактное смачивание. В случае, если капля жидкости стремится принять шарообразную форму при контакте с твердой поверхностью, можно говорить об отсутствии или плохом

смачивании. При растекании капли по поверхности наблюдается удовлетворительное или хорошее смачивание.

Линия, по которой поверхность раздела жидкость – газ соприкасается с поверхностью твердого тела, называют **периметром смачивания**.

Количественной мерой процесса смачивания служит угол, образуемой твердой поверхностью и касательной, проведенной к поверхности капли жидкости из точки соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой, газообразной), например, из точки О рисунка 5.2. Касательная к капле может быть проведена из любой точки периметра смачивания. Этот угол измеряют со стороны жидкости и называют **краевым углом смачивания** (θ). Значения угла θ могут изменяться в зависимости от природы соприкасающихся фаз от 0 до 180°.

Если рассматривать поверхностное натяжение как силу, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз, то можно отразить на рисунке схему действия этих сил на единицу длины периметра смачивания (рис. 5.2).

В состоянии равновесия:

$$\sigma_{\text{ТВ-газ}} = \sigma_{\text{ТВ-ж}} + \sigma_{\text{ж-газ}} \cdot \cos \theta. \quad (5.6)$$

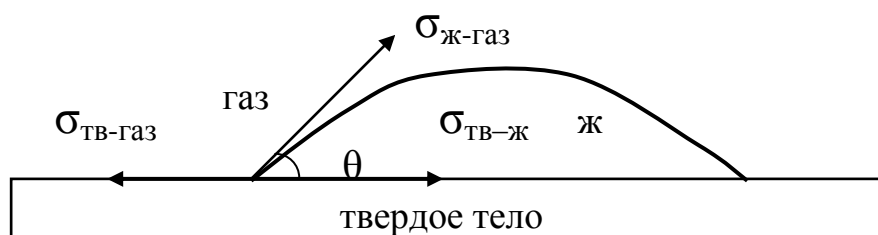


Рис. 5.2. Краевой угол при равновесном контактном смачивании.
Схема действия сил.

Из уравнения (5.6) следует:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТВ-газ}} - \sigma_{\text{ТВ-ж}}}{\sigma_{\text{ж-газ}}} \quad (\text{уравнение Юнга}). \quad (5.7)$$

Полной смачиваемости соответствует равенство угла θ нулю ($\theta = 0$, $\cos \theta = +1$). Обычно считают, что о хорошей смачиваемости можно говорить, если угол θ острый (меньше 90°). Полной несмачиваемости соответствуют условия $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$. Однако на практике полного несмачивания не наблюдается, так как между жидкостью и твердой поверхностью всегда есть силы взаимодействия, которые могут быть очень малыми. В этом случае угол θ будет больше 90° .

Из уравнения Юнга следует, что смачиваемости способствует малое значение поверхностного натяжения на границе $\sigma_{\text{ж-газ}}$. Общим правилом является положение о том, что из двух жидкостей лучше смачивает твердую поверхность та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая, а энергия взаимодействия с поверхностью наибольшая.

Краевые углы смачивания определяют экспериментально путем проектирования капли, помещенной на твердую поверхность, на экран с помощью оптических приборов. Отдельные примеры краевых углов смачивания представлены в табл. 5.1.

Для порошкообразных и пористых материалов определение краевого угла затруднительно, поэтому в качестве характеристики смачиваемости в этих системах служит теплота смачивания, которая выделяется при погружении твердого вещества в жидкость, определяемая калориметрическим методом. Выделение теплоты в этом случае связано с тем, что поверхностное натяжение на границе твердая поверхность – воздух всегда больше, чем на границе твердая поверхность – жидкость. Теплоту смачивания относят к единице поверхности соприкосновения двух фаз или к единице массы смачиваемого вещества и выражают в Дж/м² или в Дж/кг. Чем выше теплота смачивания, тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Краевые углы смачивания

| Граничащие фазы | θ , град |
|-----------------|-----------------|
| Вода - кварц | 0 |
| Вода - графит | 55-60 |
| Вода - сера | 78 |
| Вода - парафин | 106 |
| Вода - тефлон | 108 |

Твердые поверхности, которые избирательно смачиваются водой, называются *гидрофильными*. Твердые поверхности, избирательно смачиваемые неполярными жидкостями, называются *гидрофобными* или *олеофильными*.

Изменяя поверхностное натяжение в системе, например, введением поверхностно-активных веществ, можно управлять процессом смачивания.

5.5. Капиллярные явления

Капиллярными называются явления, связанные с искривлением поверхности раздела фаз. Искривление поверхностей жидкостей наблюдается ввиду различной смачиваемости ими твердых стенок узких сосудов. Если жидкость смачивает твердую поверхность, то наблюдается вогнутый мениск (угол θ острый). В этом случае центр кривизны находится вне жидкости, а кривизну поверхности раздела считают отрицательной. При плохом смачивании (угол θ тупой) поверхность раздела будет выпуклой. Центр кривизны при этом будет находиться внутри жидкости (положительная кривизна поверхности). С появлением кривизны поверхности между фазами меняется внутреннее давление жидкости. Это связано с тем, что возникает дополнительное капиллярное давление, которое может увеличивать или уменьшать внутреннее давление, характерное для ровной поверхности. При положительной кривизне внутренне давление увеличивается, а при отрицательной уменьшается.

Наличием капиллярного давления объясняется наблюдаемое втягивание или поднятие жидкостей в капиллярах. Поднятие жидкости в капилляре происходит тогда, когда кривизна поверхности жидкости отрицательна (при смачивании). В этом случае давление стремится растянуть жидкость и поднимает ее. Капиллярное давление поднимает жидкость в капилляре до тех пор, пока вес столба жидкости не уравнивает действующую силу. Если же кривизна поверхности положительна (при несмачивании), то дополнительное давление стремится сжать жидкость, и наблюдается ее опускание в капилляре.

Капиллярным поднятием объясняется обеспечение верхнего растительного покрова земли влагой, появление сырости на стенах зданий, кровообращение в кровеносных сосудах, пропитка тканей, бумаги, футеровочных обкладок металлургических агрегатов. Чем уже капилляр, тем высота поднятия выше. Например, в капиллярах почвы с радиусом 10^{-4} см высота поднятия составляет 15 м, а с радиусом 10^{-5} см – 150 м.

5.6. Растекание

При нанесении на поверхность одной жидкости капли другой не растворимой в ней жидкости может наблюдаться *явление растекания*. Растекание обусловлено поверхностным натяжением на трех поверхностях раздела: жидкость 1 – воздух ($\sigma_{ж1-газ}$), жидкость 1 – жидкость 2 ($\sigma_{ж1-ж2}$), жидкость 2 – воздух ($\sigma_{ж2-газ}$). Растекание происходит в том случае, если работа адгезии (W_a) превышает работу когезии (W_k), то есть жидкость растекается тогда, когда ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии. Характеристикой растекания служит коэффициент растекания $f = W_a - W_k$, рассчитываемый по следующему соотношению:

$$f = \sigma_{ж1-газ} - (\sigma_{ж1-ж2} + \sigma_{ж2-газ}). \quad (5.8)$$

Коэффициент f представляет собой изменение энергии Гиббса ΔG^S , приходящееся на единицу площади в процессе растекания:

$$f = \frac{\Delta G^S}{\Delta S}, \quad (5.9)$$

где ΔS – площадь, на которой произошло растекание.

Если $f > 0$, то растекание происходит, при $f < 0$ растекание отсутствует.

5.7. Адсорбция

Адсорбцией называется явление самопроизвольного концентрирования (сгущения) веществ на поверхности раздела фаз. Фаза, на поверхности которой осуществляется адсорбция (концентрирование веществ), называется *адсорбентом*, а поглощаемое (перераспределяемое) вещество называется *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Кроме адсорбции, которая осуществляется на поверхности жидкостей или твердых тел, существует процесс *абсорбции*, при котором поглощение осуществляется всем объемом фазы. Процесс абсорбции не относится к поверхностным явлениям, так как представляет собой объемное явление. В общем случае адсорбция и абсорбция относятся к сорбционным процессам. Вещества, которые поглощают другие вещества, называются *сорбентами*, а поглощаемые газы или растворенные вещества называются *сорбатами*.

Явление адсорбции объясняется тем, что поверхность твердых тел и жидкостей обладает избыточной энергией Гиббса. Тенденция к уменьшению энергии Гиббса в системах проявляется в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного в жидкости вещества. В последнем случае молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя.

Рассмотрим более подробно *адсорбцию на твердых поверхностях*. Адсорбция осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия между молекулами поглощаемого вещества и адсорбента (*физическая адсорбция*). Однако в ряде случаев она может осуществляться за счет образования химических связей между молекулами адсорбата и поверхности. В этом случае адсорбцию называют *химической*, или *хемосорбцией*.

Физическая адсорбция является обратимым процессом. В основе физической адсорбции лежат *силы Ван-дер-Ваальса*, которые включают в себя три вида взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное. При постоянных внешних условиях устанавливается динамическое равновесие при распределении вещества между фазами. Адсорбционное равновесие на твердых сорбентах устанавливается очень медленно, так как скорость процесса лимитируется диффузией, которая является наиболее медленной стадией.

Наиболее важным показателем твердых адсорбентов является величина удельной поверхности ($S_{уд}$) и характер распределения пор в твердом теле по размерам.

Первая теория адсорбции на твердой поверхности была предложена в 1915 г. И. Ленгмюром, который исходил из следующих предпосылок:

- основными силами взаимодействия между молекулами поглощаемого вещества и поверхностью являются дисперсионные силы, которые действуют на малых расстояниях;
- на поверхности имеются активные центры, на каждом из которых может удерживаться лишь одна молекула адсорбата;
- адсорбционные центры энергетически равноценны;
- молекулы поглощенного вещества не перемещаются по поверхности и не взаимодействуют друг с другом.

В результате такой адсорбции на поверхности твердого адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул. Для ха-

рактеристики мономолекулярной адсорбции введено понятие **степень заполнения активных центров** (θ) – отношение количества заполненных адсорбируемым веществом центров к их общему количеству (или доля общей поверхности, занятой адсорбированными молекулами). Эта величина может быть охарактеризована следующим отношением:

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{пред}} , \quad (5.10)$$

где Γ – количество адсорбированного вещества, приходящееся на 1 ед. поверхности, а $\Gamma_{\text{пред}}$ – количество вещества, которое может быть адсорбировано на 1 ед. данной поверхности при условии заполнения всех активных центров.

Под действием молекулярно-кинетических сил молекулы могут отрываться от поверхности (десорбироваться). Скорость адсорбции $V_{\text{ад}}$ пропорциональна количеству незанятых активных центров и концентрации поглощаемого вещества в фазе:

$$V_{\text{ад}} = k_{\text{ад}} \cdot (1 - \theta) \cdot c; \quad (5.11)$$

а скорость десорбции зависит только от числа адсорбированных молекул и пропорциональна степени заполнения активных центров:

$$V_{\text{д}} = k_{\text{д}} \cdot \theta, \quad (5.12)$$

где $k_{\text{ад}}$ и $k_{\text{д}}$ – константы скорости адсорбции и десорбции, c – концентрация вещества в объеме фазы.

При равенстве скоростей адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие:

$$V_{\text{ад}} = V_{\text{д}}, \quad (5.13)$$

или

$$k_{\text{ад}} \cdot (1 - \theta) \cdot c = k_{\text{д}} \cdot \theta. \quad (5.14)$$

Отсюда:

$$\theta = \frac{k_{\text{ад}} \cdot c}{k_{\text{д}} + k_{\text{ад}} \cdot c}. \quad (5.15)$$

Поделив числитель и знаменатель данного уравнения на k_d , получим:

$$\theta = \frac{\frac{k_{ад}}{k_d} \cdot c}{1 + \frac{k_{ад}}{k_d} \cdot c}. \quad (5.16)$$

Отношение $k_{ад} / k_d$ является константой равновесия процесса адсорбции k . С введением этой величины уравнение приобретает вид:

$$\theta = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}. \quad (5.17)$$

Зная величину θ , можно получить формулу для расчета количества адсорбируемого вещества единицей поверхности:

$$\Gamma = \Gamma_{пред} \cdot \theta = \Gamma_{пред} \cdot \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}. \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) выражает зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации поглощаемого вещества в среде, из которой происходит адсорбция, при постоянной температуре и называется **уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра**. Уравнение применимо для случая мономолекулярной адсорбции. При адсорбции газа в уравнениях (5.17) и (5.18) вместо концентрации может стоять равновесное давление этого газа (P). Уравнение Ленгмюра может быть проиллюстрировано графически (рис. 5.3).

Величина $\Gamma_{пред}$ является постоянной для данного адсорбента, она зависит от числа адсорбционных центров на единице поверхности или массы адсорбентов и размеров молекул адсорбата. С увеличением размера молекул адсорбата бóльшая площадь приходится на молекулу в адсорбционном слое, и, следовательно, меньше величина $\Gamma_{пред}$. Константы k и $\Gamma_{пред}$ определяют на основе экспериментальных данных аналитически или графическим методом.

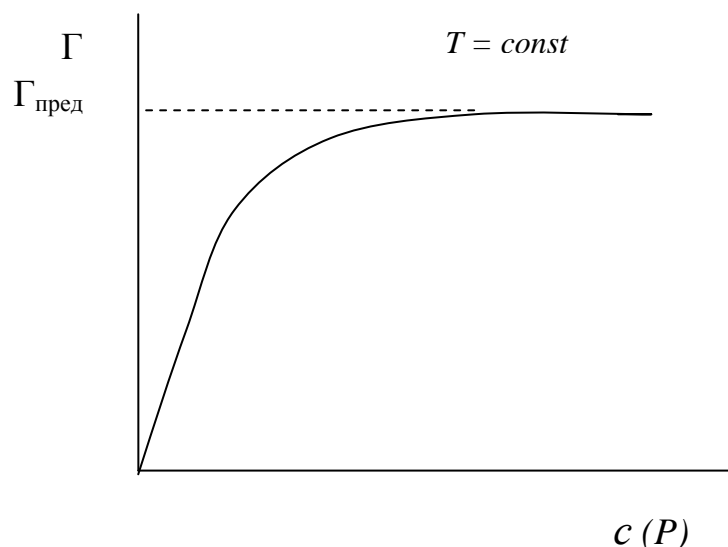


Рис. 5.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Константа равновесия адсорбции зависит от природы адсорбируемого вещества, природы адсорбента и от температуры. Чем больше сродство адсорбируемого вещества к твердой поверхности, тем больше константа равновесия. С увеличением температуры вследствие повышения кинетической энергии молекул увеличивается десорбция, и, следовательно, снижается константа равновесия. Это согласуется с уравнением изобары Вант-Гоффа, описывающим зависимость констант равновесия от температуры в условиях постоянства давления:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5.19)$$

Адсорбция является экзотермическим процессом (теплота выделяется, $\Delta H < 0$). Следовательно, повышение температуры приведет к снижению константы равновесия, так как температурный коэффициент константы

$$\frac{d \ln k}{dT} < 0.$$

Отдельные положения теории адсорбции Ленгмюра были пересмотрены, что связано с введением в рассмотрение реально существующей неоднородности поверхностей адсорбентов, наличия взаимодействия между

молекулами поглощенного вещества, а также с возможностью образования нескольких слоев адсорбируемых молекул.

Существует ряд уравнений, описывающих адсорбцию на неоднородной поверхности. Фрейндлихом предложено эмпирическое уравнение следующего вида:

$$\Gamma = kc^{\frac{1}{n}}, \quad (5.20)$$

где k и n – постоянные для данной системы адсорбент – адсорбат, определяемые опытным путем.

Согласно концепции неоднородной поверхности теплота адсорбции падает по мере заполнения, так как сначала молекулы адсорбируются на центрах с большей теплотой адсорбции. Молекулы адсорбированных веществ могут взаимодействовать друг с другом, что также оказывает влияние на теплоту адсорбции. Теплота адсорбции при наличии притяжения адсорбированных молекул растет, а в случае отталкивания уменьшается с ростом заполнения.

У большинства адсорбентов, применяемых на практике, адсорбция не ограничивается одним слоем. В этом случае наблюдается **полимолекулярная адсорбция**, связанная с тем, что адсорбированные молекулы сами становятся центрами, по которым может происходить дальнейшее оседание молекул поглощаемого вещества на адсорбенте. Теория полимолекулярной адсорбции разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером. Ими получено следующее уравнение изотермы для полимолекулярной адсорбции, которое по имени ее авторов называется **уравнением изотермы БЭТ**:

$$\Gamma = \frac{Zkc}{(1 - c_H) \left(1 + kc - \frac{c}{c_H} \right)}, \quad (5.21)$$

где Z – общее число мест на адсорбенте;

k – константа равновесия адсорбции;

c – равновесная концентрация адсорбируемого вещества в среде, из которой происходит адсорбция;

c_H – концентрация поглощаемого вещества при насыщении среды (насыщенного пара).

Графически изотерма полимолекулярной адсорбции имеет вид, приведенный на рисунке 5.4.

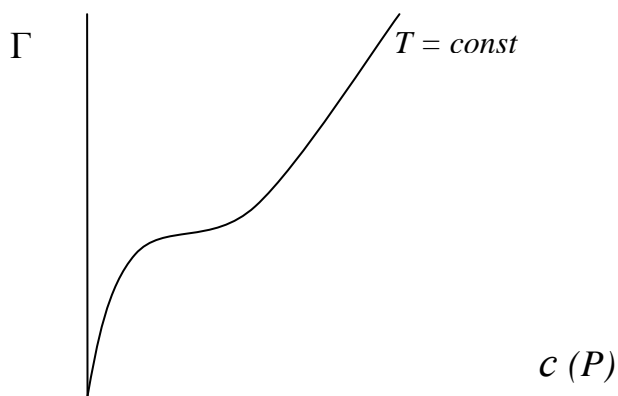


Рис. 5.4. Изотерма полимолекулярной адсорбции (БЭТ)

В отличие от изотермы Ленгмюра на ней после участка насыщения идет участок, соответствующий дальнейшей адсорбции. Если $c/c_H \ll 1$, то уравнение БЭТ переходит в уравнение изотермы Ленгмюра для Z мест адсорбции.

5.8. Роль поверхностных явлений в различных процессах

Явления на границе раздела фаз играют важную роль в различных процессах в природе, технике, быту. Смачивание, капиллярность, адсорбция, использование поверхностно-активных веществ лежат в основе ряда технологических процессов и сопровождают многие природные явления.

5.8.1. Практическое значение поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества благодаря их возможности изменять поверхностное натяжение и характер поверхностей находят широкое применение в различных областях техники и быту.

При адсорбции на поверхности ПАВ способны значительно изменять ее свойства и тем самым влиять на течение процессов на границе раздела фаз. Уменьшение поверхностного натяжения на межфазных границах способствует понижению прочности материалов, поэтому ПАВ используют при их резании и измельчении. Модифицирование поверхностей путем нанесения на них прочно закрепленного адсорбционного слоя применяется для изменения свойств наполнителей при получении композиционных материалов: полимерных композиционных материалов; материалов, получаемых методом порошковой металлургии. В этом случае за счет увеличения адгезии между веществами различной природы повышается прочность композитов. Обработкой поверхностно-активными веществами наполнителей можно повысить пластичность композиционных материалов. Придание гидрофобности путем обработки поверхностей ПАВ способствует защите металлов от коррозии. ПАВ используют для придания гидрофобности поверхностям, например, в случае необходимости предотвращения слеживаемости мелкодисперсных твердых веществ, в частности, удобрений. В агротехнике поверхностно-активными веществами обрабатывают растения для лучшего прилипания ядохимикатов за счет повышения гидрофильности листьев.

Широкое применение ПАВ находят в качестве моющих средств в технике и быту.

Основными потребителями поверхностно-активных веществ являются горнодобывающая и перерабатывающая промышленности (флотационное обогащение руд, добыча нефти), металлообрабатывающая промышленность и транспорт (смазки, смазочно-охлаждающие жидкости – СОЖ), промышленность полимерных материалов (стабилизаторы, эмульгаторы, пластификаторы, наполнители, активаторы), строительная, пищевая, парфюмерная, фармацевтическая, полиграфическая и другие отрасли промышленности.

Одним из основных методов обогащения полезных ископаемых является **флотация** – разделение мелких твердых частиц минералов. Метод основан на различной смачиваемости частиц жидкостью и на их избирательном прилипании к поверхности раздела жидкость – газ (пузырькам воздуха). Разработаны различные способы осуществления флотационных процессов. Наиболее распространена пенная флотация. Способ заключается в следующем: минералы дробятся, подвергаются помолу и помещаются в водную среду, содержащую флотореагенты, в том числе, поверхностно-активные вещества. Через полученную суспензию (пульпу) барботируется воздух. Разделение происходит за счет различия смачивания частичек руды ценной и пустой породы и их возможности удерживаться пузырьками воздуха за счет сил поверхностного натяжения. Чтобы частицы удерживались на поверхности, их размер должен быть достаточно малым. Частицы руды за счет смачивания прилипают к пузырькам воздуха, всплывают на поверхность, образуя пенный минерализованный слой, который удаляется из агрегата. Более богатые металлами твердые частицы плохо смачиваются и имеют высокую плотность. Они не удерживаются пузырьками воздуха и оседают на дно оборудования. Флотореагенты – это чаще всего поверхностно-активные вещества, которые добавляются в пульпу для создания условий селективного (избирательного) разделения минералов. Введением флотореагентов регулируется взаимодействие частиц руды и газовых пузырьков, химические реакции и физико-химические процессы в жидкой фазе, на границах раздела фаз и в пенном слое путем гидрофобизации поверхности одних частиц и придания гидрофильности другим твердым частицам.

5.8.2. Роль и применение адсорбции в различных процессах

Адсорбция как поверхностное явление играет важную роль в гетерогенных процессах. Она наблюдается при протекании гетерогенных хими-

ческих реакций, являясь одной из важнейших стадий процессов. Стадию адсорбции содержат химические реакции, протекающие в условиях гетерогенного катализа. При этом происходит активация реагирующих молекул за счет их взаимодействия с твердым катализатором (хемосорбция). Наряду с хемосорбцией в природе и технике широко распространена физическая адсорбция.

Применение поверхностно-активных веществ сопровождается адсорбцией ПАВ на различных поверхностях с определенной ориентацией молекул ПАВ. Поэтому адсорбция является важнейшим фактором в практическом использовании поверхностно-активных веществ.

Большое практическое значение имеет адсорбция из газов или жидкостей специальными высокоэффективными адсорбентами для очистки и выделения веществ. В качестве адсорбентов могут выступать разнообразные материалы с высокой удельной поверхностью: пористый углерод (наиболее распространенная форма – активированный уголь), силикагели (высушенные гели, получаемые из растворов кремниевых кислот ($nSiO_2 \cdot mH_2O$), природные и синтетические цеолиты (гидратированные алюмосиликаты щелочных металлов), а также некоторые другие группы природных минералов и синтетических веществ.

Для защиты органов дыхания от вредных веществ коробки фильтрующих противогазов заполняют адсорбентами с высокоразвитой поверхностью для их поглощения. При этом могут применяться различные поглотители в зависимости от природы поглощаемых веществ. В частности, органические вещества хорошо поглощает активированный уголь. Многие адсорбенты (уголь, каолин, иониты и другие) служат противоядиями, поглощая и удаляя из организма людей и животных попавшие в желудочно-кишечный тракт вредные вещества.

На явлении адсорбции основаны не только многочисленные способы очистки воздуха от вредных примесей, в том числе, и на промышленных

предприятиях, но и очистка воды, фруктовых соков, сахарных сиропов при сахароварении и других жидкостей в пищевой промышленности, а также отработанных смазочных масел, различных веществ в химической промышленности, в фармацевтической промышленности. Адсорбцию используют для получения и очистки биологически активных веществ – витаминов, ферментов, гормонов, антибиотиков и других соединений.

В промышленном масштабе с использованием адсорбционной техники осуществляют удаление влаги из газов и жидкостей, мешающей осуществлению ряда технологических процессов. При помощи адсорбции в технологии водоподготовки и очистки сточных вод производится удаление из воды бактерий, вирусов, гербицидов, инсектицидов; веществ, ухудшающих вкус и запах воды. Адсорбция эффективно применяется для очистки производственных сточных вод, содержащих органические примеси: фенолы, ароматические углеводороды, алифатические амины и другие соединения. При комплексной глубокой очистке от органических веществ адсорбция обычно бывает заключительной стадией, когда в воде остаются незначительные количества вредных веществ. Действие бытовых фильтров для дополнительной очистки водопроводной воды также основано на применении высокоэффективных адсорбентов, главным образом, активированного угля. Активированный уголь концентрирует на своей поверхности органические вещества и дает возможность получать очищенную воду высокого качества. В результате длительного использования поверхность адсорбентов покрывается поглощаемыми веществами, поэтому требуется замена поглотителей или их регенерация. Установлено, что за счет воздействия микроорганизмов, появляющихся в поглотителе, в присутствии кислорода возможна саморегенерация активированного угля, так называемая биологическая регенерация. Одним из древнейших применений адсорбции является ее использование для очистки вин.

Высокими адсорбционными свойствами должны обладать связующие, используемые в строительной технике.

При окраске любых поверхностей, при крашении тканей, в полиграфической промышленности имеют дело с адсорбцией молекул красителей.

В биологических системах адсорбция является первой стадией поглощения субмикроскопическими коллоидными структурами, клетками и тканями различных веществ из окружающей среды; функционирования биологических мембран; взаимодействия ферментов с субстратами; защитных реакций против токсичных веществ; процессов всасывания веществ.

В науке и технике приобрел большое значение хроматографический метод анализа, основанный на различной способности компонентов анализируемой смеси к адсорбции, в результате чего происходит их разделение, идентификация и количественное определение.

Адсорбция играет важную роль при теплообмене между газообразными, жидкими и твердыми телами. Например, в случае одного из механизмов теплообмена, молекулы газа, адсорбируясь на горячей поверхности, приобретают энергию, соответствующую температуре поверхности, и после десорбции сообщают эту энергию другим молекулам газа, нагревая его.

При получении полимерных композиционных материалов в качестве наполнителей используют вещества, обладающие адсорбционными свойствами.

В вакуумной технике адсорбция на стенках аппаратуры, из которой откачивают газы, замедляет скорость откачки и ухудшает вакуум. В то же время разработаны насосы, действие которых основано на явлении адсорбции.

Адсорбция используется в радиоэлектронной промышленности для стабилизации электрических свойств полупроводниковых приборов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуховицкий, А. А.* Физическая химия: учеб. пособие для вузов / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987 (и др. года изданий). – 686 с.
2. *Бокштейн, Б. С.* Краткий курс физической химии: учеб. пособие для студентов, обучающихся по металлургическим и материаловедческим специальностям / Б. С. Бокштейн, М. И. Менделев. – М.: ЧеРо, 1999. – 232 с.
3. *Краснов К. С.* Физическая химия в 2 кн. /Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1995. – 319 с.
4. *Линчевский, Б. В.* Физическая химия: учеб. пособие / Б. В. Линчевский. – М.: МГВМИ, 2001. – 256 с.
5. Практикум по дисциплине «Физическая химия»: учеб. пособие / Г. Д. Бахтина, В. И. Глазов, Г. П. Духанин, Ж. Н. Малышева. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – 124 с.
6. *Бахтина, Г. Д.* Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие / Г. Д. Бахтина, Г. П. Духанин, Ж. Н. Малышева. – Волгоград: РПК «Политехник» ВолгГТУ, 2006. – 132 с.
7. *Стромберг, А. Г.* Физическая химия: Учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988 (и др. года издания). – 495 с.
8. *Малышева, Ж. Н.* Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб. пособие / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков. – Волгоград, ВолгГТУ. – 2011 (и др. года издания). – 350 с.

Учебное издание

Галина Дмитриевна **Бахтина**
Жанна Николаевна **Малышева**
Геннадий Петрович **Духанин**

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебн-методическое пособие

Выпускающий редактор *В. В. Свитачева*

Темплан 2016 г. (учебники и учебные пособия). Поз. №238.
Подписано в печать 20.12.2016 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,65. Уч.-изд. л. 7,74.
Тираж 200 экз. Заказ 1047.

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.