

**Б.Д. Жуков**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Рекомендовано  
Экспертным советом УМО в системе ВО и СПО  
в качестве **учебника**  
для направлений бакалавриата и магистратуры  
«Материаловедение и технологии материалов»  
и «Технология продуктов общественного питания»

**BOOK.ru**

ЭЛЕКТРОННО-БИБЛИОТЕЧНАЯ СИСТЕМА

**КНОРУС • МОСКВА • 2022**

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73  
Ж86

Автор

Б.Д. Жуков, Новосибирский государственный технический университет

**Жуков, Борис Дмитриевич.**

**Ж86** Физическая химия : учебник / Б.Д. Жуков. — Москва : КНОРУС, 2022. — 352 с. — (Бакалавриат и магистратура).

**ISBN 978-5-406-09476-1**

Излагаются основы равновесной химической термодинамики, химической кинетики, учения о растворах, теории фазовых переходов и электрохимии. Имеется раздел, посвященный методическим указаниям к решению задач по физической химии, а также подборка контрольных заданий для самоконтроля и глоссарий.

Соответствует ФГОС ВО последнего поколения.

*Для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов», «Технология продуктов общественного питания». Может быть полезен студентам других специальностей, изучающим основы физической химии.*

**Ключевые слова:** физическая химия; электрохимия; коллоидная химия; кинетика и катализ.

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73

Жуков Борис Дмитриевич

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Изд. № 615828. Подписано в печать 22.11.2021. Формат 60×90/16.  
Гарнитура «Newton». Усл. печ. л. 22,0. Уч.-изд. л. 15,3. Тираж 500 экз.

ООО «Издательство «КноРус».

117218, г. Москва, ул. Кедрова, д. 14, корп. 2.

Тел.: +7 (495) 741-46-28.

E-mail: welcome@knorus.ru www.knorus.ru

Отпечатано в АО «Т8 Издательские Технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корп. 5.

Тел.: +7 (495) 221-89-80.

**ISBN 978-5-406-09476-1**

© Жуков Б.Д., 2022

© ООО «Издательство «КноРус», 2022

# Оглавление

---

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Введение</b> .....                                                                                         | 7  |
| <b>Глава 1</b>                                                                                                |    |
| <b>СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ</b> .....                                                      | 10 |
| 1.1. Классификации химических систем .....                                                                    | 10 |
| 1.2. Важнейшие химические системы .....                                                                       | 17 |
| 1.2.1. Газовые смеси .....                                                                                    | 19 |
| 1.2.2. Дисперсные системы .....                                                                               | 21 |
| 1.2.3. Твердое тело .....                                                                                     | 23 |
| 1.2.4. Истинные растворы .....                                                                                | 26 |
| <b>Глава 2</b>                                                                                                |    |
| <b>ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ</b> .....                                                      | 32 |
| 2.1. Основные определения .....                                                                               | 32 |
| 2.2. Первый закон термодинамики .....                                                                         | 51 |
| 2.2.1. Основные формулировки .....                                                                            | 51 |
| 2.2.2. Термохимия .....                                                                                       | 54 |
| 2.3. Второй закон термодинамики .....                                                                         | 67 |
| 2.3.1. Формулировки второго закона термодинамики .....                                                        | 67 |
| 2.3.2. Статистический характер второго закона термодинамики .....                                             | 69 |
| 2.4. Третий закон термодинамики .....                                                                         | 71 |
| 2.5. Основное уравнение термодинамики .....                                                                   | 73 |
| 2.5.1. Вывод основного уравнения термодинамики .....                                                          | 73 |
| 2.5.2. Использование термодинамических функций<br>для построения математического аппарата термодинамики ..... | 75 |
| 2.5.3. Химический потенциал .....                                                                             | 78 |
| 2.5.4. Общая формула термодинамических функций .....                                                          | 81 |
| 2.5.5. Свойства термодинамических функций .....                                                               | 82 |

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.5.6. Соотношения между физико-химическими свойствами системы и термодинамическими параметрами..... | 85  |
| <b>Глава 3</b>                                                                                       |     |
| <b>ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ</b> .....                                                  | 89  |
| 3.1. Основные определения .....                                                                      | 91  |
| 3.2. Закон действующих масс (ЗДМ) .....                                                              | 96  |
| <b>Глава 4</b>                                                                                       |     |
| <b>ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b> .....                                                                   | 99  |
| 4.1. Природа химического равновесия .....                                                            | 99  |
| 4.2. Изотерма химической реакции.....                                                                | 102 |
| 4.3. Изобара химической реакции<br>(зависимость константы равновесия от температуры).....            | 104 |
| <b>Глава 5</b>                                                                                       |     |
| <b>ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ И РАВНОВЕСИЙ</b> .....                                          | 108 |
| 5.1. Основные понятия. Правило фаз .....                                                             | 108 |
| 5.2. Испарение и конденсация .....                                                                   | 116 |
| 5.3. Плавление и кристаллизация .....                                                                | 129 |
| 5.4. Растворение .....                                                                               | 131 |
| 5.5. Температурные эффекты в растворах .....                                                         | 138 |
| 5.6. Экстракция .....                                                                                | 142 |
| 5.7. Физико-химический анализ.....                                                                   | 145 |
| <b>Глава 6</b>                                                                                       |     |
| <b>ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ</b> .....                                                                       | 153 |
| 6.1. Растворы неэлектролитов.....                                                                    | 154 |
| 6.1.1. Обзор теорий растворов неэлектролитов.....                                                    | 154 |
| 6.1.2. Структура раствора и природа<br>взаимодействий в растворе неэлектролита .....                 | 155 |
| 6.2. Растворы электролитов .....                                                                     | 157 |
| 6.2.1. Терминология, классификация и основные понятия .....                                          | 157 |
| 6.2.2. Обзор теорий растворов электролитов .....                                                     | 159 |
| 6.2.3. Специфика равновесия в растворах слабых электролитов .....                                    | 160 |
| 6.2.4. Современная теория сильных электролитов.....                                                  | 162 |
| 6.2.5. Гидролиз солей.....                                                                           | 169 |

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.6. Буферирование физико-химических характеристик растворов..... | 172 |
| 6.2.7. Транспортные явления в растворах электролитов.....           | 178 |

## Глава 7

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....</b>             | <b>187</b> |
| 7.1. Кинетика простых химических реакций.....                   | 187        |
| 7.2. Кинетика сложных химических реакций .....                  | 193        |
| 7.2.1. Основные типы механизмов сложных химических реакций..... | 193        |
| 7.2.2. Характеристика стадий массообмена и адсорбции .....      | 195        |
| 7.2.3. Теории элементарного акта химических стадий .....        | 198        |
| 7.3. Формальная кинетика .....                                  | 209        |
| 7.3.1. Основные принципы формальной кинетики.....               | 209        |
| 7.3.2. Простые реакции .....                                    | 210        |
| 7.4. Каталитические реакции .....                               | 213        |
| 7.4.1. Общие признаки каталитических реакций .....              | 213        |
| 7.4.2. Гетерогенный катализ .....                               | 214        |
| 7.4.3. Гомогенный катализ.....                                  | 217        |
| 7.4.4. Ферментативный катализ.....                              | 217        |
| 7.5. Температурная зависимость скорости химической реакции..... | 222        |

## Глава 8

|                                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....</b>                                           | <b>226</b> |
| 8.1. Электроды .....                                                             | 226        |
| 8.2. Гальванические цепи. Гальванические элементы.....                           | 233        |
| 8.3. Соглашение о гальванических цепях и знаках<br>электродных потенциалов ..... | 237        |
| 8.4. Электропроводность растворов электролитов.....                              | 245        |
| 8.5. Электрохимическая кинетика .....                                            | 253        |
| 8.6. Электролиз водных растворов .....                                           | 258        |
| 8.7. Коррозия .....                                                              | 260        |

## Глава 9

|                                                   |            |
|---------------------------------------------------|------------|
| <b>МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ.....</b> | <b>270</b> |
| 9.1. Выбор алгоритма решения задачи .....         | 270        |
| 9.2. Термодинамика.....                           | 271        |
| 9.2.1. Расчеты изменений энтальпий.....           | 272        |

|                                                     |            |
|-----------------------------------------------------|------------|
| 9.2.2. Расчеты изменения энтропии.....              | 276        |
| 9.2.3. Расчеты изменения энергии Гиббса.....        | 279        |
| 9.2.4. Типовые задачи.....                          | 281        |
| 9.3. Химическая кинетика .....                      | 287        |
| 9.3.1. Определение порядка химической реакции ..... | 287        |
| 9.3.2. Типовые задачи.....                          | 290        |
| 9.4. Химическое равновесие .....                    | 292        |
| 9.5. Электрохимия .....                             | 295        |
| <b>Комментарий к заданиям .....</b>                 | <b>298</b> |
| <b>Глоссарий .....</b>                              | <b>330</b> |
| <b>Литература .....</b>                             | <b>346</b> |
| <b>Приложения .....</b>                             | <b>348</b> |

## Введение

Физическая химия в общем случае объясняет химические явления и устанавливает их закономерности на основе методов и принципов физики. Она относится к фундаментальным наукам, закладывающим основы для создания и развития прикладных дисциплин. Основные разделы физической химии и ее связи с другими дисциплинами показаны на приведенной ниже схеме (рис. В.1).



Рис. В.1.

На схеме показаны разделы физической химии, важные для понимания специальных дисциплин, которые определяют существо технологических процессов.

**Химическая термодинамика** — это метод физики, который в химии используют для изучения закономерностей превращения химической энергии в другие виды энергии. Термодинамическое исследование позволяет предсказать возможности самопроизвольного протекания химического процесса в заданном направлении и пределы его протекания.

**Химическая кинетика и катализ** — основной раздел физической химии, который занимается исследованием механизмов химических процессов и их скоростей. Под механизмом процесса обычно понимают некоторую комбинацию (или последовательность) отдельных стадий, которые характеризуют изучаемый процесс.

**Раздел «Учение о растворах»** посвящен исследованию природы, строения и свойств растворов в различных условиях существования.

**Раздел «Фазовые переходы и равновесия»** рассматривает закономерности протекания химических процессов в многофазных системах.

**Раздел «Поверхностные явления»** включает информацию по явлениям, происходящим на границе раздела различных фаз, в том числе: адсорбцию, адгезию, смачивание и пр.

**Электрохимия** рассматривает физико-химические свойства ионных систем (растворы электролитов, расплавы), а также кинетику и механизмы процессов, возникающих на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов).

**Коллоидная химия** изучает особенности и свойства дисперсных систем, к числу которых относится практически все пищевые продукты, природные материалы и технологические изделия от стройматериалов до деталей машиностроения.

Считается, что как наука физическая химия возникла в середине XVIII в. Основоположителем физической химии в России является М. В. Ломоносов. Он в 1752 г. достаточно четко сформулировал определение физической химии, как науки об общих законах и закономерностях протекания химических реакций. Ломоносов установил закон постоянства массы при химических превращениях. Этот закон предвосхитил закон сохранения энергии. В немалой степени становлению науки способствовали работы в области термохимии Г. И. Гесса, открывшего в 1840 г. закон постоянства сумм тепла при химических реакциях. Идеи Ломоносова были восприняты Н. Н. Бекетовым, который в 1865 г. преподавал курс физической химии в Харьковском университете, выделив его в самостоятельную дисциплину.

Существенный вклад в дальнейшее развитие физической химии внес Д. И. Менделеев. В 1869 году он открыл периодический закон химических элементов, а в 1887 г. сформулировал гидратную теорию растворов.



Важные исследования в области физической химии были выполнены зарубежными учеными. В 1779–1784 годах Лавуазье и П. С. Лаплас предприняли изучение тепловых эффектов химических реакций. В середине XIX в. М. Бертло и Х. Томсон ввели представление о теплотах химических реакций как мере химического сродства реагирующих веществ. Примерно в это же время С. Карно, Дж. Майер, Г. Гельмгольц и другие ученые открыли и обосновали законы термодинамики. Их работы послужили Дж. В. Гиббсу базой для основополагающих работ в области равновесной термодинамики. Гиббс впервые опубликовал свои работы в 1873 г. и тем самым создал основы современной равновесной термодинамики. Значительный вклад в развитие химической кинетики, теории растворов, электрохимии внесли В. Оствальд, И. Г. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Нернст.

В XX веке были выполнены фундаментальные разработки в большинстве областей физической химии, в том числе: физико-химическом анализе (Н. С. Курнаков), физико-химической механике (П. А. Ребиндер), химической кинетике (Х. Эйринг, М. Поляни, Н. Н. Семёнов), электрохимии (А. Н. Фрумкин, О. М. Бокрис), теории растворов (П. Дебай, Э. Хюккель, Л. Онсагер), адсорбции (И. Ленгмюр, М. Поляни) и др. Это позволяет сказать, что к настоящему времени в целом становление дисциплины закончилось, ее развитие пошло по междисциплинарным направлениям, в том числе областям, связанным с био- и нанотехнологиями, созданием новых материалов и пр.

# Глава 1

## Специфические особенности химических систем

---

Физическая химия имеет дело с количественными законами химии, и поэтому одной из ее основных задач является детальное описание состояния любого вида атомов, ионов и молекул.

Э. А. Мелвин-Хьюз [17]

Физическая химия изучает процессы, в которых участвуют химические системы, обладающие определенной спецификой, связанной, прежде всего с составом и состоянием вещества.

### 1.1. КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Наиболее распространенными и методически обоснованными представляются две общехимические классификации химических систем: деление по вещественному составу и по агрегатному состоянию образующих систему веществ.

#### Классификация химических систем по вещественному составу

В основе этой классификации лежит формальное деление химических систем на *простые* и *сложные* на базе представлений о вещественном составе и стехиометрических формулах составляющих систему веществ. Под веществом в химии понимают вид материи, обладающий массой покоя. К числу важнейших частиц вещества обычно относят элементарные (фундаментальные), атомные, молекулярные частицы и продукты их взаимодействия — ассоциаты и агрегаты. На рисунке 1.1 приведена принципиальная схема усложнения частиц вещества соответственно основным уровням организации материи микромира и размерам приведенного диаметра.

Элементарные частицы являются объектом изучения в физике, поэтому здесь не рассматриваются. *Атомные частицы представляют базовый, исходный уровень химической организации материи.* Молекулярную частицу<sup>1</sup> образует некоторая совокупность атомных частиц, связанных в определенном порядке, обладающая устойчивой<sup>2</sup> структурой и способностью к самостоятельному существованию. Ассоциаты и агрегаты, как видно из схемы, показанной на рис. 1.1, — это продукты взаимодействия атомов, ионов, молекул. Ассоциаты характерны для газов и жидкостей, а агрегаты — чаще всего твердых веществ. Представления об ассоциатах и агрегатах обычно привлекают для описания механизмов<sup>3</sup> химических процессов.

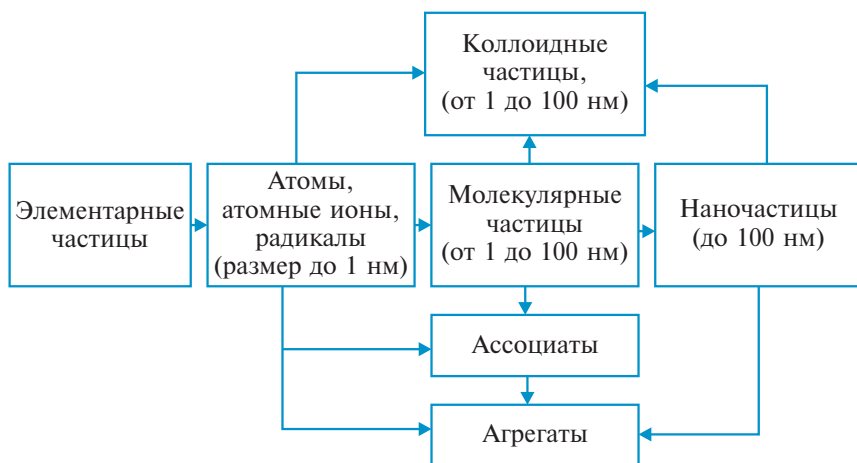


**Рис. 1.1.** Схема усложнения частиц вещества

Особое место в этой схеме занимают наночастицы. В литературе часто отождествляют их с коллоидными частицами. Но это отождествление представляется некорректным. Обращает внимание что частицы соразмерны. Но их строение существенно различается. В частности, внешняя оболочка у наночастицы значительно больше таковой у кол-

<sup>1</sup> Понятие молекулы в химии, по-видимому, является центральным, так как многие процессы методически удобно описывать, привлекая представления о молекулах и производных от них частицах. Производные от молекул частицы — это молекулярные ионы, молекулярные радикалы (отсутствует заряд, но имеется один или два неспаренных электрона), макромолекулы полимеров, содержащие большое число повторяющихся мономеров (фрагментов молекул, обладающих одинаковыми химическими свойствами).

<sup>2</sup> Устойчивыми считаются те частицы, которые можно изучить физико-химическими методами.

<sup>3</sup> Под механизмом химической реакции понимают некоторую последовательность отдельных стадий, которые теоретически можно предложить для данной реакции.

лоидной частицы того же размера. Кроме того, коллоидные частицы более устойчивы по сравнению с наночастицами.

**Простые системы** состоят из вещества, образованного атомами или молекулами одного элемента, например, С, Н<sub>2</sub>, Ni и др. Такие системы обычно отождествляют с *простыми веществами*. В природе простые системы скорее исключение, поскольку в естественном состоянии различные вещества находятся в составе смесей, а «чистые» вещества, полученные искусственно содержат некоторое количество примесей.

**Сложными системами** могут быть как отдельные химические соединения, так и смеси веществ различной природы, в том числе механические смеси и обширный класс растворов. Если сложную систему образуют химические соединения, то ее часто называют *сложным веществом*.

В теории растворов также различают:

- 1) **простые системы**. Молекулы растворителя и растворенных веществ близки между собой как по составу, так и по физико-химическим свойствам. Простым системам отвечают идеальные растворы, которые количественно характеризуются законами Рауля и Вант-Гоффа (табл. 1.7 и главу 6);
- 2) **сложные системы**. Молекулы растворителя и растворенных веществ различаются между собой как по составу, так и по физико-химическим свойствам. Законы Рауля и Вант-Гоффа в этом случае выполняются лишь для очень разбавленных растворов.

## Основные характеристики химической связи

Главную роль в образовании химической связи играют подвижные валентные электроны внешних оболочек. Электроны разных атомов начинают взаимодействовать лишь при достаточном сближении этих атомов. В результате возникает притяжение или отталкивание взаимодействующих атомов. В полученной молекуле одновременно проявляются силы отталкивания и притяжения. Но именно притяжение обуславливает возникновение и характер химической связи. Соотношение между эффектами притяжения и отталкивания в молекуле удобно оценивать, рассматривая кривую зависимости потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами  $r_0$  (рис. 1.2).

Из рисунка видно, что если атомы бесконечно удалены друг от друга, то силы притяжения, а значит, и потенциальная энергия взаимодействия равны нулю. По мере сближения атомов силы притяжения между ними возрастают, и потенциальная энергия уменьшается. На некотором расстоянии  $r_0$ , соответствующем длине химической связи (порядка 1–2 Å), силы отталкивания и притяжения компенсируют друг друга, и потенциальная энергия принимает минимальное значение, соответ-

ствующее устойчивому, невозбужденному состоянию молекулы. При дальнейшем сближении атомов начинают преобладать силы отталкивания, и потенциальная энергия неограниченно возрастает. Горизонтальные линии, заполняющие «потенциальную яму», соответствуют возможным, квантованным уровням колебательной энергии молекулы.

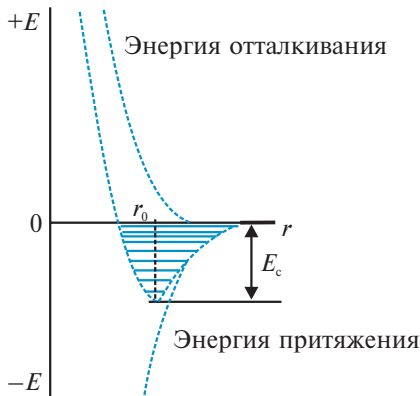


**Рис. 1.2.** Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы (сплошная линия); штриховой линией показаны кривые, соответствующие энергиям притяжения и отталкивания.

Как правило, уменьшение длины связи приводит к некоторому увеличению ее энергии. Кратные связи прочнее одинарных, но связь упрочняется непропорционально ее кратности.

Важной характеристикой связи является энергия, выделяющаяся при образовании данной связи (энергия связи  $E_c$ ). В случае двухатомной молекулы энергия связи по абсолютной величине равна, но противоположна по знаку энергии диссоциации молекулы. Основные характеристики различных типов связи приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Характеристики основных типов связей**

| Силы Ван дер Ваальса<br>(межмолекулярное взаимодействие)                                 | Обменные силы<br>(гомеополярные силы)                                                              | Гетерополярные силы<br>(кулоновское взаимодействие)     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Определение                                                                              |                                                                                                    |                                                         |
| Слабые взаимодействия молекул, не приводящие к разрыву или образованию химических связей | Межатомные силы притяжения, появляющиеся в результате взаимодействия электронов реагирующих атомов | Электростатическое притяжение между ионами или диполями |

| Силы Ван дер Ваальса<br>(межмолекулярное взаимодействие)                                                                                        | Обменные силы<br>(гомеопольные силы)                                                                                                | Гетерополярные силы<br>(кулоновское взаимодействие)                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Разновидности</b>                                                                                                                            |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 |
| Электростатическая индукция, ориентационный и дисперсионный <sup>1</sup> эффекты                                                                | Ковалентные (полярные и неполярные), водородные связи                                                                               | Ион-ионная, ион-дипольная, диполь-дипольная связь, связи между слоями в двойном электрическом слое                                                              |
| <b>Характер проявления</b>                                                                                                                      |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 |
| Физическая адсорбция и контактные взаимодействия, при которых не происходит значимого изменения индивидуальных свойств взаимодействующих частиц | Слабая хемосорбция, при которой происходит частичное перекрывание электронных оболочек, взаимодействующих на границе раздела атомов | Сильная хемосорбция, поверхностные химические реакции, протекающие с переходом электронов и образованием ионов, между которыми возникает кулоновское притяжение |
| <b>Дальнодействие</b>                                                                                                                           |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 |
| В пределах нескольких диаметров молекул. В случае коллоидных систем это расстояние может быть больше                                            | В пределах радиусов взаимодействующих атомов                                                                                        | Может превышать сумму радиусов взаимодействующих частиц                                                                                                         |
| <b>Энергия связи</b>                                                                                                                            |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 |
| Несколько килоджоулей на моль                                                                                                                   | Сотни килоджоулей на моль                                                                                                           | Десятки, сотни килоджоулей на моль                                                                                                                              |

Следует отметить, что в чистом виде ни один из приведенных в табл. 5.2 типов связи не встречается. Нередко превалирует отдельный тип связи. Так, в природе распространены твердые тела со структурами, образованными непрочными ван-дер-ваальсовыми силами или водородными связями, а в металлах имеет место металлическая связь, образуемая между атом-ионами за счет обобществления валентных электронов.

## Классификация химических систем по агрегатному состоянию веществ

В естественных земных условиях при сравнительно невысоких температурах и в отсутствие мощных внешних полей многие вещества могут существовать в трех агрегатных состояниях, в виде *газа*, *жидкости* и *твердого тела*. Значительно реже встречается четвертое состояние

<sup>1</sup> Дисперсионный эффект известен также под названием силы Лондона-Ван-дер-Ваальса. Этот эффект состоит в возникновении сил притяжения между взаимодействующими молекулами, атомами вследствие флуктуации в них электронной плотности. Резонанс таких флуктуаций приводит к уменьшению общей энергии системы и образованию связи между соседними частицами. Важнейшие свойства дисперсионного взаимодействия — аддитивность дисперсионных сил и их независимость от температуры.

вещества — **плазма**. Некоторые вещества существуют только в двух или одном агрегатном состоянии. Например, крахмал и белки не образуют газы, а при нагревании в условиях лаборатории не плавится, переходя в газообразное состояние.

Любое агрегатное состояние характеризуется прежде всего силами межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергией теплового движения молекул<sup>1</sup>. Количественные соотношения между этими характеристиками определяют конкретное состояние химической системы. При значительном межмолекулярном взаимодействии возникают прочные химические связи между отдельными молекулами (атомами) и формируется структура твердого тела, а интенсивное тепловое движение молекул, препятствует образованию структуры и вещество находится в состоянии газа. Жидкости занимают промежуточное положение. Основные признаки состояния вещества представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Отличительные особенности агрегатных состояний вещества**

| Признаки                    | Состояние                                   |                                                 |                                                                      |
|-----------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                             | газ                                         | жидкость                                        | твердое тело                                                         |
| Природа микро-частиц        | Атомы, молекулы, ассоциаты                  | Молекулы, ионы, ассоциаты                       | Молекулы, ионы, агрегаты                                             |
| Расстояние между молекулами | Значительно превышает размеры молекулы.     | Небольшое, соразмерно размерам молекул          | Очень малое, определяется природой межмолекулярных связей            |
| Межмолекулярное притяжение  | Очень слабое, преобладают силы отталкивания | Умеренное, приводит к образованию ассоциатов    | Значительное, приводит к образованию агрегатов*                      |
| Тепловое движение молекул   | Очень высокое                               | Умеренное                                       | Очень слабое                                                         |
| Влияние давления            | Газ легко меняет объем                      | Объем меняется слабо (система почти несжимаема) | При сжатии тело разрушается или меняет форму                         |
| Структурообразование        | Отсутствует                                 | Очень слабое                                    | Всегда имеет место                                                   |
| Нагревание                  | Увеличивает кинетическую энергию молекул    | Способствует переходу в газовое состояние       | Способствует плавлению или переходу в жидкокристаллическое состояние |

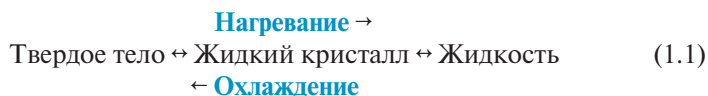
*Примечание.* \* — в случае молекулярных кристаллов агрегаты образуются из молекул в результате слабых межмолекулярных взаимодействий (нафталин,  $\text{HgCl}_2$  и др.).

<sup>1</sup> Тепловое движение — неупорядоченное (хаотичное) движение молекул вещества. Интенсивность теплового движения определяется температурой тела.

В этой таблице не приводятся данные для достаточно редких состояний плазмы и жидких кристаллов. Плазма возникает в газовых системах при действии на них достаточно сильных ионизирующих эффектов: мощных электрических разрядов, сверхвысоких температур (миллионы градусов) и пр. Под влиянием этих эффектов молекулы и атомы разрушаются, и газ превращается в смесь положительно заряженных ядер атомов и электронов, которые обладают значительной кинетической энергией. Такую смесь нередко называют электронно-ядерным газом. Строго говоря, плазма в большей мере является объектом изучения физики, а не химии. Поэтому в настоящем пособии она не рассматривается.

Жидкокристаллическое состояние можно представить, как конденсированную жидкость, обладающую одновременно некоторыми свойствами жидкостей и твердых тел. Многие жидкие кристаллы — это органические поверхностно-активные вещества, образованные нерастворимыми в воде гидрофобными<sup>1</sup> углеводородными радикалами и гидрофильными полярными группами. Молекулы этих веществ имеют форму палочек или вытянутых пластинок. Различают *термотропные* и *лиотропные* жидкие кристаллы. Первые — это индивидуальные вещества, существующие в определенном температурном интервале, ниже которого вещество является твёрдым, а выше обычной жидкостью. Лiotропные жидкие кристаллы — это растворы некоторых веществ, например, жирных кислот или фосфолипидов в воде или иных растворителях.

Возникновение термотропных кристаллов можно отразить схемой (1.1):



Жидкие кристаллы обладают специфичными свойствами.

1. Существование в определенном температурном интервале. При плавлении твердых кристаллов этих веществ сначала образуется кристаллическая жидкость, которая при дальнейшем повышении температуры превращается в обычную изотропную жидкость.
2. Способность образовывать монокристаллы<sup>2</sup>.
3. Значительная оптическая активность.
4. Крайняя чувствительность к внешним воздействиям. В частности, оптические свойства жидких кристаллов резко меняются уже при незначительном нагревании или воздействии слабых электрических полей.

<sup>1</sup> Гидрофобный, гидрофильный- плохо-, хорошо взаимодействующий с водой.

<sup>2</sup> Эта способность чаще всего проявляется под действием внешних магнитных или электрических полей.



## 1.2. ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Классификация и отличительные признаки важнейших химических систем, часто называемых растворами приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

### Классификация и отличительные признаки химических систем

| Агрегатное состояние                                                                                                                                                         | Физико-химические особенности                                                             | Способ выражения состава                                     | Пример                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <i><b>Газовый раствор</b> — смесь молекул различных газов</i>                                                                                                                |                                                                                           |                                                              |                                                        |
| Газ                                                                                                                                                                          | Устойчив; характеризуется свойствами и парциальными давлениями отдельных газов            | Единицы давления, массовые, объемные или молярные доли       | Атмосферный воздух                                     |
| <i><b>Дисперсные системы</b> — система из частиц (жидких, твердых, газовых) дисперсной фазы равномерно распределенных в жидкой, твердой, газовой дисперсионной среде</i>     |                                                                                           |                                                              |                                                        |
| Газ                                                                                                                                                                          | Подвержены броуновскому движению и конвективному переносу, агрегативно неустойчивы        | Массовые доли, частичные концентрации                        | Аэрозоли, пыль, дымы, смог                             |
| Жидкость                                                                                                                                                                     | Неустойчивы, склонены к образованию осадков хорошо рассеивают свет, частицы гидрофобны    | Частичные концентрации, массовые или объемные доли           | Природные воды (в том числе минеральные)               |
| Твердое тело                                                                                                                                                                 | Образуют структуры, имеют форму, высокую прочность                                        | Массовые доли                                                | Композиты, пористые тела                               |
| <i><b>Раствор ВМС</b> (лиофильный золь) — гомогенная смесь из молекул, ионов высокомолекулярных соединений и молекул жидкого (обычно низкомолекулярного) растворителя</i>    |                                                                                           |                                                              |                                                        |
| Жидкость                                                                                                                                                                     | Устойчив; молекулы растворенного вещества склонны к мицеллообразованию                    | Молярные, частичные концентрации, массовые, молярные доли    | Водный раствор желатина, краски                        |
| <i><b>Истинный раствор</b> — гомогенная смесь молекул, ионов низкомолекулярных веществ, одно из которых является жидким — растворителем</i>                                  |                                                                                           |                                                              |                                                        |
| Жидкость                                                                                                                                                                     | Устойчив; частицы растворенного вещества взаимодействуют с растворителем и друг с другом  | Молярные*, молярные концентрации, молярные или массовые доли | Растворы, приготовленные из химически чистых реактивов |
| <i><b>Твердый раствор</b> (смешанные кристаллы) — однородная твердая система переменного состава, состоящая обычно из кристаллов образованных двумя или более веществами</i> |                                                                                           |                                                              |                                                        |
| Твердое тело                                                                                                                                                                 | Устойчив, существование системы определяют составы, соответствующие областям гомогенности | Молярные или массовые доли                                   | Сплавы, чугуны, кристаллы NaCl—AgCl                    |

*Примечание.* \* — в том числе молярные концентрации эквивалентов.

Количественно состав выражают **количеством вещества ( $n$ )** или через **концентрации** отдельных составных частей (компонентов). Основные способы выражения концентрации вещества и некоторые часто употребляемые пересчетные формулы собраны в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Основные способы выражения концентрации вещества и часто употребляемые пересчетные формулы**

| Формула-определение                                                                                                                                                                                                                                | Пересчетные формулы                                     |                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                    | массовая доля                                           | молярность                                     |
| <b>Молярная концентрация вещества В</b> (символ $c_B$ , единица: моль/м <sup>3</sup> , моль/л или М)<br>Количество растворенного вещества $n_B$ в единичном объеме раствора $V(p-pa)$                                                              |                                                         |                                                |
| $c_B = n_B / V(p-pa) = m_B / M_B V(p-pa)$                                                                                                                                                                                                          | $w_B = c_B - M_B / 10\rho$                              | $c_B$                                          |
| <b>Молярная концентрация эквивалентов вещества В</b> (символ $c_{эк}(B)$ , единица: моль / м <sup>3</sup> или моль/л $\cong n$ ). Количество эквивалентов вещества $n_{эк}$ в единичном объеме раствора $V(p-pa)$                                  |                                                         |                                                |
| $c_{эк}(B) = \frac{n_{эк}(B)}{V_p} = \frac{m_B z_B}{M_B V_p}$                                                                                                                                                                                      | —                                                       | $c_B = c_{эк} / z_{эк}$                        |
| <b>Моляльная концентрация вещества В</b> (символ $c_m(B)$ , единица: кмоль/кг или моль/кг)<br>Количество растворенного вещества $n_B$ , деленное на массу $m_s$ растворителя                                                                       |                                                         |                                                |
| $c_m(B) = n_B / m_s$                                                                                                                                                                                                                               | $w_B = \frac{100 c_m M_B}{c_m M_B + 1000}$              | $c_B = \frac{1000 c_m}{c_m M_B + 1000}$        |
| <b>Массовая концентрация вещества В</b> (символ $\rho_B, \gamma_B$ единица: г/см <sup>3</sup> ; кг/м <sup>3</sup> ) Масса растворенного вещества $m_B$ , деленная на объем раствора $V(p-pa)$                                                      |                                                         |                                                |
| $\rho_B = m_B / V(p-pa)$                                                                                                                                                                                                                           | —                                                       | —                                              |
| <b>Массовая доля вещества В</b> (символ $w_B$ , безразмерная или%)<br>Отношение массы вещества $m_B$ , содержащегося в некоторой смеси (растворе), характеризующей массой $m_{p-pa}$ ; Масса вещества В, находящегося в 100 г смеси                |                                                         |                                                |
| $w_B = \frac{m_B \cdot 100\%}{m(p-pa)}$ или $w_B = \frac{m_B}{m(p-pa)}$                                                                                                                                                                            | $w_B$                                                   | $c_B = \frac{10 w_B}{M_B}$                     |
| <b>Молярная доля растворенного вещества</b> (символ $N_B$ , безразмерная)<br>Отношение количества вещества $n_i$ к суммарному количеству веществ, образующих раствор или иную систему ( $\Sigma n_i$ ), где $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ |                                                         |                                                |
| $N_B = \frac{n_B}{\sum_{i=2}^{i=k} n_i}$ при $\sum_{i=2}^{i=k} N_i = 1$                                                                                                                                                                            | $w_B = \frac{100 N_B}{N_B + (1 - N_B) \frac{M_s}{M_B}}$ | $c_B = \frac{1000 N_B}{c_m M_B + M_s (1 - N)}$ |

| Формула-определение                                                                                                                                                | Пересчетные формулы |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
|                                                                                                                                                                    | массовая доля       | молярность |
| <b>Объемная доля растворенного вещества В</b> (символ $\varphi_B$ , безразмерная) Отношение объема растворенного вещества $V_B$ к объему раствора $V(p-ra)$        |                     |            |
| $\varphi_B = V_B / V(p-ra)$                                                                                                                                        | —                   | —          |
| <b>Тип раствора вещества В</b> (символ Т, единица измерения: г/см <sup>3</sup> )<br>Масса растворенного вещества $m_B$ , содержащаяся в 1 см <sup>3</sup> раствора |                     |            |
| $T_B = m_B / V(p-ra)$                                                                                                                                              | —                   | —          |

*Примечания.*  $M_B$ ,  $M_s$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя соответственно;  $\rho$  — плотность раствора.

Следует отметить, что практический выбор способа выражения концентрации часто лимитируется зависимостью объема исследуемого раствора от давления. Но в случае конденсированных растворов, объем которых относительно слабо зависит от давления, а исследования обычно выполняют при постоянном давлении, наряду со шкалами объемных долей и молярностей ( $c_i$ ), учитывающими эту зависимость, широкое распространение получили шкалы мольных долей.

### 1.2.1. Газовые смеси

*Газовые смеси* получают непосредственным смешиванием специально подобранных газов в нужных соотношениях. Нередко смеси газов образуются в результате химического взаимодействия веществ, находящихся в ином агрегатном состоянии. В достаточном для практики приближении свойства многих реальных газов можно принять подобными свойствам идеальных газов.

#### Идеальные газы

В кинетической теории газов постулируется модель идеального газа, основанная на следующих приближениях:

- молекулы газа — это материальные точки, обладающие некоторой массой и размерами, ничтожно малыми по сравнению с расстоянием между отдельными молекулами;
- молекулы находятся в состоянии непрерывного и беспорядочного движения, равновероятного во всех направлениях<sup>1</sup>;

<sup>1</sup> Картину движения молекул идеального газа можно уподобить броуновскому движению частиц.

- скорость движения отдельных молекул может меняться в пределах от 0 до  $\infty$ ;
- молекулы не взаимодействуют и при соударении ведут себя как упругие шары.

Таким образом, идеальный газ можно представить, как некоторое предельное состояние реального газа, находящегося при бесконечно малом давлении. Примером идеального газа может служить разреженный газ в вакууме или газ в космическом пространстве.

В смеси идеальных газов каждый газ отличается только своей химической природой, но не поведением. Это означает, что каждый газ характеризуется собственным давлением, называемым *парциальным давлением*. Парциальное давление газа численно равно тому давлению, которое имел бы данный газ, если бы он один занимал весь объем.

В соответствии с законом Дальтона наблюдаемое *давление смеси идеальных газов* ( $p_{\text{общ}}$ ) *равно* сумме *парциальных давлений отдельных газов* ( $p_i$ ). Это означает, что:

$$p_{\text{общ}} = \sum_{i=2}^{i=m} p_i, \quad (1.2)$$

где  $m$  — число различных газов, составляющих смесь.

Следует отметить, что смесь идеальных газов подчиняется уравнению Клапейрона — Менделеева. Поэтому для любого компонента смеси выполняется равенство:

$$p_i V = n_i R T, \quad (1.3)$$

где  $n_i$  — количество компонента  $i$  моль;

$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$  — молярная газовая постоянная<sup>1</sup>;

$V$  — объем,  $\text{м}^3$ ;

$T$  — температура,  $\text{К}$ .

<sup>1</sup> Физический смысл  $R$  становится понятным при рассмотрении уравнения состояния идеального газа, записанного в форме уравнения Клапейрона:  $pV = mR'T$ , и формулы, определяющей количество вещества  $n$ :  $n = m/M$ . Здесь  $m$  масса чистого молекулярного компонента с молярной массой  $M$ ;  $R'$  — газовая постоянная.

Известно, что величина  $R'$  различна для разных газов. Однако в соответствии с кинетической теорией газов (это впервые показал Д.И. Менделеев) произведение  $R' \cdot M = R$  для любого газа, отвечающего свойствам идеального газа, имеет одно и то же значение. Поэтому уравнение состояния идеального газа принимает вид:  $pV = nRT$ . Постоянная  $R$  получила название *молярная газовая постоянная* [13]. Ее величина равна  $8,3143 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ . Следует отметить, что в отечественной литературе встречаются и другие названия  $R$ . Среди них «универсальная молярная газовая постоянная», «универсальная газовая постоянная» [24] и даже «газовая постоянная» [28].

Уравнение (1.3) часто называют уравнением состояния идеального газа и с ним связывают определение идеального газа<sup>1</sup>.

На основе уравнений (1.2) и (1.3) можно получить важное соотношение между парциальным давлением газа и его мольной долей в смеси:

$$p_i = p_{\text{общ}} N_i. \quad (1.4)$$

## Реальные газы

Понятие идеального газа, безусловно, одно из центральных в химической термодинамике (см. главу 2), поскольку позволяет существенно упростить многие термодинамические расчеты. Однако в ряде случаев при описании реальных газов оно оказывается недостаточным.

Наиболее простым уравнением состояния реального газа, которое учитывает отклонение свойств реального газа от свойств идеального газа при сравнительно невысоких давлениях, является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a n^2/V^2)(V - nb) = nRT, \quad (1.5)$$

где  $n$  — количество молей газа;

$a$  и  $b$  — постоянные, характеризующие объем отдельной молекулы газа (постоянная  $b$ ) и поправку на взаимное притяжение между молекулами;

$V$  — объем газа.

### 1.2.2. Дисперсные системы

Дисперсные системы, представляют собой смеси различных веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду. Визуально дисперсная фаза может не наблюдаться. Основными признаками дисперсного состояния являются *гетерогенность*<sup>2</sup>, *дисперсность* и *высокая поверхностная энергия* у частиц дисперсной фазы.

Вещество дисперсной фазы и дисперсионной среды обычно находится в различных агрегатных состояниях. Это определяет конкретные характеристики дисперсной системы и позволяет классифицировать дисперсные системы (табл. 1.5).

<sup>1</sup> С учетом названных признаков идеальный газ — это газ, представленный не взаимодействующими молекулами бесконечно малых размеров. Можно пользоваться и другим определением идеального газа, согласно которому идеальный газ — это такой газ, состояние которого можно описать уравнением состояния, т.е.  $pV = nRT$ .

<sup>2</sup> Гетерогенная система — система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела [25].

В газовых и жидких дисперсных системах частицы дисперсной фазы, равномерно распределены в дисперсионной среде и могут в ней свободно перемещаться. Такие системы называют **свободнодисперсными**. Твердые дисперсные системы представляют собой **структурированные** системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой. Дисперсные системы подробно изучают в курсе коллоидной химии, поэтому здесь приведена лишь классификация этих систем и даны некоторые примеры (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

| Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Обозначение | Пример |
|-----------------|---------------------|-------------|--------|
|-----------------|---------------------|-------------|--------|

**Аэрозоли**

|              |     |     |                                                                     |
|--------------|-----|-----|---------------------------------------------------------------------|
| Жидкость     | Газ | Ж/Г | Туманы, пар, облака, бытовые аэрозоли                               |
| Твердое тело | Газ | Т/Г | Порошки, табачный дым, пыль, цемент, мука, сыпучие пищевые продукты |

**Волокнистые материалы**

|              |     |     |                                                                                      |
|--------------|-----|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Твердое тело | Газ | Т/Г | Природные и синтетические тонкие волокна, ткани, нити, растительные и мясные волокна |
|--------------|-----|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|

**Пены, газовые эмульсии**

|     |          |     |                                                             |
|-----|----------|-----|-------------------------------------------------------------|
| Газ | Жидкость | Г/Ж | Мыльная пена, пивная пена, газированная вода, игристые вина |
|-----|----------|-----|-------------------------------------------------------------|

**Эмульсии**

|          |          |     |                                                                              |
|----------|----------|-----|------------------------------------------------------------------------------|
| Жидкость | Жидкость | Ж/Ж | Молоко, майонез, кремы, масло сливочное, маргарин, лаки, краски, сырая нефть |
|----------|----------|-----|------------------------------------------------------------------------------|

**Коллоидные растворы\* (золи), суспензии**

|              |          |     |                                                           |
|--------------|----------|-----|-----------------------------------------------------------|
| Твердое тело | Жидкость | Т/Ж | Дисперсии в водах, бактерии, пасты, краски, золи металлов |
|--------------|----------|-----|-----------------------------------------------------------|

**Твердые пены**

|     |              |     |                                                                            |
|-----|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------|
| Газ | Твердое тело | Г/Т | Хлеб, пористые тела в газе, пористые кондитерские изделия, сыр, пенопласты |
|-----|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------|

**Аэрогели**

|     |              |     |                                                                                      |
|-----|--------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Газ | Твердое тело | Г/Т | Тонкопористые тела, полученные удалением жидкости из лиогелей. Силикагель, алюмогель |
|-----|--------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|

| Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Обозначение | Пример |
|-----------------|---------------------|-------------|--------|
|-----------------|---------------------|-------------|--------|

#### Гели, студни, твердые эмульсии

|          |              |     |                                                                                              |
|----------|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Жидкость | Твердое тело | Ж/Т | Растения, яичница (гель), кисели (студни), древесина, пористые тела в жидкости, почва в воде |
|----------|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|

#### Твердые коллоидные растворы

|              |              |     |                                                                                  |
|--------------|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------|
| Твердое тело | Твердое тело | Т/Т | Минералы, сплавы (сталь, чугун), уголь, асфальт, бетон, композиционные материалы |
|--------------|--------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------|

*Примечания.* Сочетание Г/Г, строго говоря, не образует дисперсные системы.

Однако вследствие непрерывных флуктуаций плотности и концентраций в смеси газов оно может проявлять свойства, напоминающие свойства дисперсных систем; \* — коллоидным растворам соответствуют размеры частиц дисперсной фазы  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м. В этом диапазоне размеров, в свойствах частиц заметно проявляются масштабные (размерные) эффекты. Наиболее отчетливо они наблюдаются при размерах  $1...10$  нм. Поэтому дисперсные системы с размерами частиц  $1...100$  нм и чрезвычайно развитыми поверхностными слоями относят к нанодисперсным системам. Принимается, что в наночастице содержится примерно равное количество поверхностных и объемных атомов

### 1.2.3. Твердое тело

Твердые тела существуют в кристаллическом или аморфном состоянии. При определенных условиях они способны переходить из одного состояния в другое. Особый интерес представляет кристаллическое состояние. Внутренняя структура кристаллов обусловлена правильным расположением частиц в строго определенном, периодически повторяющемся порядке. Кристалл в различных направлениях обладает неодинаковыми свойствами. Например, тепло- и электропроводность, механическая прочность и другие свойства в различных направлениях кристалла различаются. Это явление, составляющее важнейшую особенность кристаллов, называется *анизотропией*.

В кристаллической решетке можно выделить определенную повторяющуюся часть — элементарную ячейку. Элементарная ячейка достаточно точно отражает химический состав и внутреннюю структуру кристалла. Часто ячейка представляет собой параллелепипед с длинами ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между ними. Схематично на рис. 1.3 по-

казана простая кубическая ячейка. Размеры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , которые называют параметрами ячейки (решетки), соответствуют отрезкам  $x = a$ ,  $y = b$ ,  $z = c$ , отсекаемым плоскостью, проходящей через диагонали ячейки.

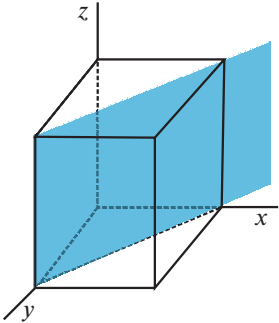


**Рис. 1.3.** Простая кубическая ячейка: серым цветом выделена плоскость, проведенная через диагонали ячейки

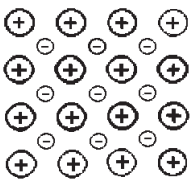
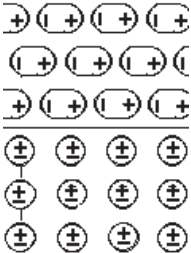
В зависимости от преобладающего типа связи между частицами, которые образуют кристалл, выделяют четыре типа кристаллических структур. Краткая характеристика этих типов структур представлена в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Характеристика различных типов кристаллических решеток

| Природа связи                                                                               | Отличительные особенности                                                                                                                                                        | Схема* | Пример                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------|
| <b>Атомный тип</b>                                                                          |                                                                                                                                                                                  |        |                               |
| Ковалентная связь между нейтральными атомами                                                | Наиболее высокие твердость, температура плавления. Малые испаряемость, растворимость, электропроводность                                                                         |        | Алмаз, кремний                |
| <b>Ионный тип</b>                                                                           |                                                                                                                                                                                  |        |                               |
| Ионная связь между чередующимися ионами противоположного заряда. Кулоновское взаимодействие | Высокие прочность и температура плавления. Низкая теплоэлектропроводности. Хорошая растворимость в полярных растворителях типа воды. Ионная проводимость в расплавах и растворах |        | Неорганические соли, минералы |



| Природа связи                                                  | Отличительные особенности                                                                                                                   | Схема*                                                                            | Пример                                  |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Металлический тип</b>                                       |                                                                                                                                             |                                                                                   |                                         |
| Связь между катионами металлов определяет электронный газ      | Высокие тепло- электро- проводности и пластичность. Сравнительно невысокие температуры плавления и большая летучесть расплавленных металлов |  | Исключительно металлы                   |
| <b>Молекулярный тип</b>                                        |                                                                                                                                             |                                                                                   |                                         |
| Межмолекулярные связи (силы Ван-дер-Ваальса), водородные связи | Низкие температура плавления, тепло- электропроводности. Хорошая растворимость в неполярных растворителях. Очень мягкие                     |  | Органические вещества. Нередко полимеры |

*Примечание.* \* — имеется в виду плоскостная схема кристаллической решетки.

**Твердые растворы**, чаще всего образуются в результате кристаллизации расплавов двойных или многокомпонентных систем. В соответствии с определением (см. табл. 1.3) они представляют собой однородные (гомогенные) фазы переменного состава. Соотношение компонентов в твердом растворе определяется взаимной растворимостью при заданных внешних условиях. Предельная концентрация твердого раствора зависит от температуры и давления. При понижении температуры взаимная растворимость веществ, образующих твердый раствор, как правило, уменьшается. Тем не менее, известно небольшое число систем с неограниченной растворимостью компонентов даже в твердом состоянии (см. описанные ниже твердые растворы замещения).

Влияние давления для разных систем различно. Для большинства случаев с повышением давления взаимная растворимость падает. Термодинамические характеристики смесей, образующих твердые растворы при различных температурах, принято изучать с помощью диаграмм состояния рассмотренных в координатах температура — состав в параграфе 5.6.

Различают два основных типа твердых растворов: растворы внедрения и растворы замещения.

В *твердых растворах внедрения* атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки вещества — основы или в стехиометрических вакансиях. Это приводит к увеличению объема элементарной кристаллической решетки и общего числа частиц в ней. Растворы этого типа получаются, например, при растворении в металлах неметаллов — бора, углерода и др.

В *твердых растворах замещения* атомы или ионы одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки изоморфные<sup>1</sup> с ними атомы или ионы другого компонента. Замещение происходит при условии, что кристаллические решетки замещаемого и замещающего компонентов близки по характеристикам. Это позволяет веществам формировать смешанные кристаллические решетки, что проявляется в практически неограниченной взаимной растворимости компонентов. Примерами таких растворов являются в частности системы: Au—Cu, AgCl—NaCl и др.

#### 1.2.4. Истинные растворы

Понятие *истинный раствор*<sup>2</sup> включает жидкую термодинамически устойчивую гомогенную смесь двух и более веществ. Эта смесь представляет собой систему, в которой в жидком растворителе равномерно распределены растворенные вещества<sup>3</sup>. Равновесное распределение компонентов при приготовлении растворов ограничено внешними термодинамическими условиями: температурой, давлением и соотношением количеств смешиваемых веществ. В общем случае взаимная растворимость компонентов ограничена. Раствор, для которого при заданных внешних условиях достигнута предельная растворимость некоторого вещества, называется *насыщенным*, а концентрация вещества растворяемого в условиях насыщения раствора называется *растворимостью*. На практике работают, как правило, с ненасыщенными растворами.

Иногда имеют дело с пересыщенными растворами, в которых концентрация растворенного компонента превышает его раство-

<sup>1</sup> Изоморфные — сходные по форме (от греч. *isos* — одинаковый, подобный и *morphê* — форма).

<sup>2</sup> Обычно, если не оговорено особо, термин растворы относят к истинным растворам, которые и будут рассмотрены в дальнейшем.

<sup>3</sup> От механических смесей истинные растворы отличаются своей однородностью и увеличением энтропии системы при смешивании растворителя с растворяемыми веществами.

римость при данных условиях. Обычная техника приготовления пересыщенных растворов состоит в медленном охлаждении насыщенных растворов, полученных при высоких температурах. Пересыщенные растворы крайне неустойчивы (метастабильны) и при малейшем внешнем воздействии (внесении кристаллов затравки, перемешивании или встряхивании) самопроизвольно разрушаются с выделением избытка растворенного компонента в составе новой жидкой или твердой фазы.

В общем случае деление компонентов раствора на растворитель и растворенное вещество условно. Часто растворителем считают вещество, присутствующее в больших количествах. Но такой подход становится проблематичным, если концентрации компонентов соразмерны.

В качестве растворителя часто используют воду или органические жидкости (спирты, кетоны, углеводороды и др.). Важной характеристикой растворителя является его диэлектрическая постоянная<sup>1</sup> (другое название — диэлектрическая проницаемость). Эта характеристика может служить мерой полярности молекул растворителя и его способности растворять другие вещества. Жидкости с сильнополярными молекулами обычно обладают высокой диэлектрической проницаемостью. В таких жидкостях молекулы взаимно ориентируются, образуя ассоциаты. Примером полярного растворителя служит вода. Растворимость электролитов находится в прямой зависимости от величины диэлектрической постоянной.

## Растворы электролитов и неэлектролитов

При растворении вещество переходит в растворитель в виде молекул или ионов<sup>2</sup>. В связи с этим различают растворы неэлектролитов и электролитов. Молекулы электролитов в растворе частично или полностью распадаются на ионы. Следует отметить, что деление веществ на электролиты и неэлектролиты в большинстве случаев оказывается чрезвычайно удобным для изучения свойств растворов, их строения и структуры. Достоинство этой классификации в том, что она не делает различий для растворов по агрегатному состоянию растворяемых веществ. Важнейшие характеристики растворов электролитов и неэлектролитов сравниваются в табл. 1.7.

<sup>1</sup> Диэлектрическая постоянная показывает, во сколько раз притяжение или отталкивание между двумя электрическими зарядами в некоторой среде меньше, чем в вакуум

<sup>2</sup> *Ион* на древнегреческом означает идущий. Термины *ион*, *катион* и *анион* ввел М. Фарадей, который предполагал, что эти частицы возникают в растворах под действием электрического поля.

## Важнейшие характеристики растворов электролитов и неэлектролитов

| Характеристика                                                                                        | Растворы неэлектролитов                                                                                                                                                              | Растворы электролитов                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Механизм растворения                                                                                  | Сольватация молекул и их ассоцирование                                                                                                                                               | Сольватация и диссоциация молекул на ионы, ассоцирование сольватированных молекул и ионов |
| Природа частиц, образующих раствор                                                                    | Сольватированные молекулы и их ассоциаты                                                                                                                                             | Сольватированные молекулы, ионы и их ассоциаты                                            |
| Природа связей между частицами раствора                                                               | Межмолекулярные                                                                                                                                                                      | Ионные, донорно-акцепторные (координационные), водородные и др.                           |
| Осмотическое давление $\pi$ (закон Вант-Гоффа)                                                        | $\pi = cRT$ ,<br>$c$ — молярная концентрация растворенного вещества; $i$ — изотонический коэффициент                                                                                 | $\pi = icRT$ ,                                                                            |
| Давление насыщенного пара растворителя $s$ при постоянной температуре (закон Рауля)                   | $\frac{p_s^o - p_s}{p_s^o} = N_j^*$                                                                                                                                                  | $\frac{p_s^o - p_s}{p_s^o} = iN_j^*$                                                      |
|                                                                                                       | $p_s^o$ и $p_s$ — парциальное давление насыщенного пара растворителя в чистом виде и над раствором соответственно; $N_j^*$ — мольная доля растворенного компонента $j$ в жидкой фазе |                                                                                           |
| Изменение температуры замерзания ( $\Delta T_3$ ) и температуры кипения растворителя ( $\Delta T_K$ ) | $\Delta T_3 = K \cdot c_m$<br>$\Delta T_K = E \cdot c_m$                                                                                                                             | $\Delta T_3 = iK \cdot c_m$<br>$\Delta T_K = iE \cdot c_m$                                |
|                                                                                                       | $K$ и $E$ — криоскопическая и эбулиоскопическая константы; $c_m$ — молярная концентрация растворенного компонента                                                                    |                                                                                           |
| Гидролиз                                                                                              | Отсутствует                                                                                                                                                                          | Ионы подвергаются гидролизу                                                               |
| Электропроводность                                                                                    | Неэлектропроводны                                                                                                                                                                    | Электропроводны                                                                           |

Из рассмотренных в табл. 1.7 характеристик следует выделить: *давление насыщенного пара<sup>1</sup> растворителя, изменение температуры замерзания растворителя, температуры кипения растворителя и осмотическое давление*. Эти характеристики определяются природой растворителя и суммарной концентрацией частиц (ионов и молекул) растворенного вещества (безотносительно к природе этого вещества) и присущи как электролитам, так и неэлектролитам. Поэтому обычно их объединяют под названием «*коллигативные (коллективные) свойства растворов*».

В растворах электролитов число частиц увеличивается за счет диссоциации. Поэтому в соответствующие формулы для растворов элек-

<sup>1</sup> Давление, которое оказывают молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, на стенки сосуда и поверхность жидкости называют давлением насыщенного пара жидкости.

тролитов включают изотонический коэффициент  $i$  — поправку на увеличение общего числа частиц за счет диссоциации.

Величину  $i$  определяют по формуле:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (1.6)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации;

$\nu$  — число ионов, образующихся из молекулы.

### Растворы идеальные и неидеальные

Для объяснения физико-химических свойств растворов часто полезным оказывается деление их на *идеальные* и *неидеальные*.

К идеальным растворам относят такие системы, в которых *силы взаимодействия молекул разного вида равны силам взаимодействия молекул одного вида*. Идеальные растворы образуются из веществ, сходных по химическому составу, строению и физическим свойствам (бензол, толуол). Вследствие этого при любом соотношении таких компонентов образование идеального раствора не сопровождается изменением общего объема, выделением или поглощением теплоты.

Поведение молекул в идеальном растворе иногда уподобляют поведению молекул в идеальном газе или в предельно разбавленном растворе неэлектролита, в котором молекулы растворенного вещества не образуют какие-либо химические связи.

Нередко в качестве критерия идеальности раствора принимают выполнение закона Рауля, представленного уравнением (5.15) в форме  $p_i = p_i^0 N_i^*$ .

Реальные растворы лишь в некотором приближении можно рассматривать как идеальные. В реальных растворах имеют место различные межмолекулярные взаимодействия. Это приводит к отклонению общего объема и общей энтальпии от правила аддитивности. Минимальные отклонения от идеальности наблюдаются у разбавленных растворов неэлектролитов.

## ТИПОВЫЕ ПРИМЕРЫ

1.1. Рассчитайте массу азота, которая помещается в газовый баллон емкостью 0,1 м<sup>3</sup> при 293 К под давлением 5·10<sup>6</sup> Па.

**Решение.** Принимаем, что газ идеальный. Массу такого газа нетрудно определить из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = nRT = mRT/M;$$

$$m = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 0,1 \cdot 28}{8,13 \cdot 10^3 \cdot 293} = 0,575 \text{ кг.}$$

**Ответ:**  $m = 0,575 \text{ кг.}$

1.2. Плотность водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с массовой долей равной 16%, составляет  $\rho = 1,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Выразите состав раствора в молярных долях и рассчитайте молярную концентрацию.

**Решение.** Рассчитываем число молей растворенной соли ( $n_1$ ) и воды ( $n_2$ ) в 100 кг раствора:

$$n_1 = 16/106 = 0,15 \text{ кмоль;}$$

$$n_2 = 84/18 = 4,67 \text{ кмоль.}$$

В соответствии с определением выражение для молярной доли карбоната натрия имеет вид:  $N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_1/(n_1 + n_2)$ . Отсюда получаем:

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,15/(0,15 + 4,67) = 0,031.$$

Молярная доля воды составит

$$N(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,031 = 0,969.$$

100 кг 16%-ного раствора карбоната натрия занимают объем

$$V = m/\rho = 100/(1,17 \cdot 10^3) = 85,47 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Молярная концентрация этого раствора будет равной:

$$c = n_1/V = 0,15/85,47 \cdot 10^{-3} = 1,76 \text{ кмоль/м}^3.$$

**Ответ:**  $c = \text{кмоль/м}^3$ .

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 1

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**1.1.** Молярные доли этилового спирта и воды в 50%-ном растворе находятся в соотношении:

а)  $N(\text{спирт}) = N(\text{вода})$ ;

б)  $N(\text{спирт}) > N(\text{вода})$ ;

в)  $N(\text{спирт}) < N(\text{вода})$ .

**1.2.** Как соотносятся между собой объемная ( $\varphi$ ) и молярная (молярная) ( $N$ ) доли газов в смеси?

а) Объемная больше;

б) Молярная больше;

в) Они равны.

**1.3.** Газовая смесь состоит 10 л водорода и 10 л сероводорода. Сколько атомов водорода приходится на 1 атом серы в этой смеси?

- а) 2;
- б) 4;
- в)  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Поясните схему усложнения вещества. Как с помощью этой схемы можно определить набор частиц, составляющих предмет изучения химии?
2. Что такое идеальный газ? Назовите основные признаки идеального газа. Почему в природе нет и не может быть газов, полностью удовлетворяющих свойствам идеальных газов?
3. Что такое дисперсная система? Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и частиц дисперсной фазы.
4. Что такое количество вещества? Чем различаются понятия количество вещества и концентрация?
5. Какие свойства растворов относят к коллигативным свойствам растворов?
6. Какие растворы называют пересыщенными? Как можно приготовить пересыщенный раствор?

## Глава 2

# Основные положения химической термодинамики

Очевидно, что изучать что-либо возможно лишь тогда, когда нечто уже признается за исходное несомненное, готовое в сознании. Таковым должно признать, например, число, время, пространство, вещество, форму, движение, массу.

*Д. И. Менделеев [18]*

*Термодинамика — метод физики, который используют в химии для изучения взаимосвязей между изменениями свойств веществ, участвующих в химических процессах и энергетическими характеристиками этих процессов*

Основные задачи химической термодинамики состоят в оценках:

- характера перехода энергии от одних тел (веществ) к другим;
- энергетических эффектов в различных физических и химических процессах;
- возможности, направления и пределов протекания процесса.

Следует отметить, что механизм процесса, т.е. конкретную последовательность промежуточных стадий и скорость процесса термодинамика не рассматривает. Этими вопросами занимается химическая кинетика (см. раздел 2 настоящего пособия). Однако с помощью термодинамических методов можно оценить вероятность протекания процесса по механизму, предложенному на основе анализа кинетических закономерностей.

## 2.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Энергия** — мера способности тела совершать работу. Существуют различные классификации видов энергии<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Более строгим является определение энергии, приведенное в работе [31]. Энергия — общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. В философии разновидности или формы энергии различают в соответствии с формой движения. Все виды энергии, кроме внутренней энергии, обозначают символом  $E$ , и отличают друг от друга подстрочными индексами. Например,  $E_{\text{п}}$ ,  $E_{\text{к}}$ ,  $E_{\text{ат}}$  — соответственно энергии: потенциальная, кинетическая, атомизации. Слово энергия широко использовалось уже в трудах древнегреческого философа Аристотеля. Приставка *эн-* означает *емкость, содержание*, а корень *-эрг-* происходит от слова *работа*.



В прикладной физике пользуются классификацией, которая включает:

- 1) механическую энергию;
- 2) потенциальную энергию тяжести;
- 3) внутреннюю энергию нагретых тел;
- 4) акустическую энергию;
- 5) лучистую энергию, в том числе энергию света, энергию теплового излучения, фотохимическую энергию, энергию рентгеновских лучей, энергию космических лучей;
- 6) электрическую энергию, которая, в свою очередь, включает энергию зарядов и электрического тока;
- 7) магнитную энергию.

В термодинамике различают *внешнюю* и *внутреннюю* энергию тел. Под внешней энергией понимают энергию движения тела как целого, а также энергию положения тела в поле сил (с учетом того, что термодинамическое состояние тела при его перемещении не меняется). Это так называемые кинетическая и потенциальная энергии тел.

**Внутренняя энергия ( $U$ )** — сумма всех видов энергии микрочастиц (атомов, молекул, электронов и др.), составляющих тело, часть полной энергии системы, не учитывающая ее кинетическую и потенциальную энергии.

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно. Поэтому обычно пользуются величиной изменения внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  (где  $U_2$  и  $U_1$  — значения внутренней энергии тела в конечном и начальном состояниях соответственно). Поскольку  $U_2$  может быть больше или меньше, чем  $U_1$  величина  $\Delta U$  оказывается положительной или отрицательной.

Если рассматривают бесконечно малое изменение внутренней энергии, то его записывают в обозначениях  $dU$ . Следует отметить, что величина  $dU$  имеет те же свойства, что и  $\Delta U$ . Она не зависит от пути изменения состояния системы и на языке математики представляет собой полный дифференциал<sup>1</sup>.

**Термодинамическая система<sup>2</sup>** — тело или совокупность тел, достаточно больших размеров и времени существования, которые можно мысленно выделить из окружающей среды и которые могут взаимодействовать между собой, обмениваясь энергией и веществом.

---

<sup>1</sup> В общем случае для решения задач термодинамики оказывается достаточно представлений о внутренней энергии как о функции состояния. Это вытекает из первого закона термодинамики. Термодинамика не исследует природу внутренней энергии.

<sup>2</sup> В дальнейшем в тексте используется сокращенное обозначение «система».

Граница системы может быть как материальной (например, стенка колбы или химического реактора), так и воображаемой, проведенной в пространстве мысленно. Она может быть неподвижной или движущейся, проницаемой или непроницаемой для вещества и энергии. Что принять за систему, определяет исследователь. Например, на рис. 2.1 схематично представлена установка (гальванический элемент) состоящая из двух электродов<sup>1</sup> *A* и *B*, соединенных между собой электролитическим ключом *C*. Подробнее устройство гальванического элемента описано в главе 8.

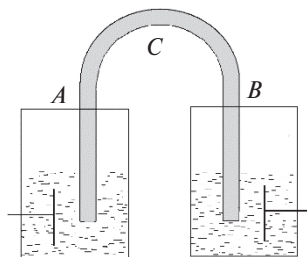


**Рис. 2.1.** Гальванический элемент: *A* и *B* — электроды;  
*C* — электролитический ключ

Любой из узлов этой установки, как и сама установка, может быть принят за термодинамическую систему. Это означает, что термодинамическую систему можно представить состоящей из суммы *простых систем*. Отсюда вытекает аддитивность<sup>2</sup> свойств термодинамической системы.

Следует отметить, что в общем случае аддитивность имеет место, если в системе отсутствуют какие-либо химические взаимодействия молекул. Поэтому, в частности, для оценки внутренней энергии идеального газа можно использовать правило аддитивности, т.е.:

$$U_{\text{смеси}} = \sum_{i=2}^{i=m} n_i U_i . \quad (2.1)$$

<sup>1</sup> Под электродом понимают устройство, включающее проводник второго рода (раствор электролита), в который погружен проводник первого рода (например, металлическая пластина). Электролитический ключ представляет собой U-образную трубку, заполненную инертным материалом, обладающим ионной проводимостью. Часто таким материалом служит студень желатина, содержащий растворенный в нем хлористый калий.

<sup>2</sup> Аддитивность — свойство, заключающееся в том, что некоторая величина для системы в целом равна сумме аналогичных величин, характеризующих отдельные части системы

Простая система *изотропна*, так как ее физические характеристики не зависят от направления. Здесь, если не оговорено особо, рассматриваются простые системы.

Термодинамическая система характеризуется физическими и химическими свойствами образующих ее веществ. Поэтому отдельные молекулы, атомы или небольшие группы атомов, молекул нельзя рассматривать в качестве термодинамической системы, поскольку для выполнения измерений необходимо, чтобы термодинамическая система имела достаточно большие размеры и длительное время существования. Этим условиям отвечает так называемое *макроскопическое* состояние системы, оно описывается *термодинамическими параметрами*. Например, для идеального газа основные термодинамические параметры — давление, температура, объем и число молей газа (количество вещества). *Эти характеристики, в случае идеального газа, связаны уравнением состояния Клапейрона — Менделеева (1.3)  $pV = nRT$ .* Важнейшие характеристики, отличающие различные системы идеального газа, представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

### Характеристики термодинамических систем

| Система                                                                       | Обмен со средой |             | Прочие характеристики                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                               | энергией        | массой      |                                                                                |
| Обмен энергией и массой со средой являются отличительными характеристиками    |                 |             |                                                                                |
| Адиабатная                                                                    | Отсутствует*    | Есть        | —                                                                              |
| Изолированная                                                                 | Отсутствует     | Отсутствует | $dU=0, V=const; \delta Q = dU + pdV$ (1)                                       |
| Закрытая                                                                      | Есть            | Отсутствует | $dU = \delta Q - pdV + dE^*$ (2)                                               |
| Открытая                                                                      | Есть            | Есть        | $dU = \delta Q - pdV + dE^* + dE_m$ (3)                                        |
| Обмен энергией и массой со средой не являются отличительными характеристиками |                 |             |                                                                                |
| Гомогенная                                                                    | —               | —           | Однофазная**, между отдельными частями системы отсутствуют поверхности раздела |
| Гетерогенная                                                                  | —               | —           | Многофазная, есть поверхности раздела                                          |
| Конденсированная                                                              | —               | —           | Состоит из твердых или жидких фаз                                              |

*Примечания.* \* — имеется в виду обмен энергией в форме теплоты;

\*\* — фаза — часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела и обладающая во всех своих точках<sup>1</sup> одинаковыми физическими и химическими свойствами.

<sup>1</sup> Иногда сложным для понимания оказывается определение прерывной фазы. Примером такой фазы может быть образование из кристаллов какой-либо соли. В этом случае под фазой понимают совокупность телесных комплексов, обладающих одинаковым химическим составом и физико-химическими свойствами.

Приведенные в табл. 2.1. уравнения, описывают системы, представленные идеальным газом. Здесь:  $Q$  — теплота,  $p$  — давление,  $V$  — объем системы,  $U$  — внутренняя энергия,  $dE_m$  и  $dE^*$  — соответственно вклады в изменение энергии, связанные с изменением массы системы (массообменом) и обменом энергией между системой и окружающей средой. Значки  $d$  и  $\delta$  обозначают соответственно бесконечно малое изменение (отождествляют с полным дифференциалом) и бесконечно малое количество.

Достаточно важным термодинамическим признаком идеального газа является подчинение установленному опытным путем закону Гей-Люссака — Джоуля. Этот закон утверждает, что *внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема и давления*, т.е.:

$$dU = (\delta U / \delta T)_V dT = (dU / dT) dT. \quad (2.2)$$

Иногда гомогенную систему отождествляют с однородной системой. Комиссия по терминологии в термодинамике приводит следующее определение однородной системы — это «система, во всех частях которой свойства одинаковы» [25].

Следует отметить, что понятие *изолированная система* абстрактно, так как в действительности таких систем нет и быть не может, поскольку нет материалов, которые не проводили бы теплоту.

Примером закрытой системы может служить газ, находящийся в баллоне. Газ нагревается или охлаждается в зависимости от температуры среды. Массообмен со средой в такой системе отсутствует. Если открыть вентиль баллона, газ начинает выходить наружу — осуществляется *массообмен*. Система из закрытой переходит в открытую.

## Состояние системы и способы его описания

Термодинамическая система всегда находится в некотором состоянии, которое характеризуется — *определенной совокупностью всех физических и химических свойств системы*.

Любое свойство системы можно рассматривать и как *параметр состояния системы и как функцию состояния системы*. Свойство является параметром состояния системы в том случае, если оно рассматривается в качестве независимой переменной, характеризующей состояние системы. В противном случае это свойство относят к функциям состояния системы, т.е. к термодинамическим функциям.

Примером функции состояния может быть внутренняя энергия. Абсолютные значения функций состояния рассчитывать затруднительно или невозможно в принципе. Поэтому обычно оценивают из-

менения величины этих функций. Эти изменения определяются только начальным и конечным состояниями системы и не зависят от пути перехода системы от одного состояния к другому.

Количественно термодинамические состояния характеризуют с помощью *термодинамических свойств системы*, являющихся частью общих (физических и химических) свойств. Примерами термодинамических свойств могут служить объем, абсолютная температура, внутренняя энергия. Для описания состояния химической системы используют два подхода.

Первый подход применяется в классической термодинамике. В частности, состояние газовой системы описывают с помощью *уравнения состояния* (1.3):  $pV = nRT$ .

Это уравнение связывает *термодинамические параметры*<sup>1</sup> идеальной газовой системы ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ ), которые выступают в качестве независимых переменных, характеризующих, с одной стороны, состояние системы, а с другой стороны — термодинамические условия протекания процесса.

Различают параметры *экстенсивные*, пропорциональные массе данной системы, и *интенсивные* — независящие от массы системы. Примерами экстенсивных параметров могут служить: объем, внутренняя энергия, а примерами интенсивных параметров — давление, температура и другие.

Среди параметров состояния системы особое место занимает *концентрация*. Это понятие, связанное с количеством вещества, используют для оценок относительного содержания в химической системе любого из компонентов (см. также главу 1).

Второй способ описания макросостояния химической системы состоит в оценке набора микросостояний<sup>2</sup>, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние. Количественно это описание выполняется с привлечением понятия *термодинамической вероятности*.

*Микросостояние* характеризуют координатами и скоростью движения частицы. Число микросостояний определяется термодинамической вероятностью.

---

<sup>1</sup> В общем случае любые признаки, характеризующие систему и имеющие объективную меру, как плотность, степень нагретости, упругость, процентное соотношение между количествами разных веществ, образующих систему и т.д., называют термодинамическими параметрами состояния системы.

<sup>2</sup> Понятие *макросостояние системы* вводится при описании химической системы с помощью набора микросостояний. Описание системы с помощью термодинамических параметров делает излишним уточнение «макро-», поскольку термодинамическая система по определению имеет достаточно большие размеры.

**Термодинамическая вероятность** ( $\omega$ ) — число, пропорциональное количеству физически различных микроскопических состояний, которыми может быть реализовано данное макроскопическое состояние системы. Термодинамическая вероятность системы выражается через произведение вероятностей микросостояний отдельных частиц системы, т.е.:

$$\omega = \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \dots \cdot \omega_n$$

Наиболее просто физический смысл термодинамической вероятности можно проиллюстрировать с помощью следующего примера.

Пусть система представлена идеальным газом, занимающим некоторый объем  $V$ . Разделим этот объем на  $X$  ячеек, каждая из которых способна вместить только одну молекулу газа. Любую ячейку можно характеризовать координатами в пространстве.

Пусть в рассматриваемом объеме находится только одна молекула, способная благодаря непрерывному тепловому движению занимать любую из ячеек. В этом случае можно принять, что данное макросостояние осуществляется в виде  $X$  вариантов — микросостояний, т.е.  $\omega_1 = X$ . Если тот же объем занимают две молекулы, а в ячейке может находиться только одна молекула, то число вариантов размещения молекул по ячейкам окажется равным: для первой молекулы  $X$ , для второй молекулы  $X-1$ , а для двух молекул одновременно равно  $X(X-1)$ . Для достаточно большого объема  $X \gg 1$ . Это позволяет принять, что  $X = X-1$ . Поэтому термодинамическая вероятность состояния в рассматриваемом случае будет равна  $\omega_2 = X^2$ .

Аналогично нетрудно показать, что термодинамическая вероятность состояния моля газа, содержащего  $N$  молекул равна  $\omega_N = X^N$ .

Величина  $\omega$  всегда больше единицы. Поэтому она никогда не совпадает с математической вероятностью, которая всегда меньше 1.

При рассмотрении второго закона термодинамики будет показано, что термодинамическую вероятность макросостояния системы можно представить некоторой функцией ( $S$ ), называемой *энтропия* с помощью уравнения Больцмана:

$$S = k \ln \omega, \quad (2.3)$$

где  $k = R/N_A$  — постоянная Больцмана;

$R$  — молярная газовая постоянная;

$N_A$  — число Авогадро.

С уравнением Больцмана в частности связано утверждение о том, что *энтропия может служить мерой упорядоченности системы*.

Различают следующие состояния системы:

- равновесное<sup>1</sup> — состояние, в которое приходит система при внешних постоянных воздействиях. В этом состоянии «система характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием потоков вещества и теплоты» [25]. Равновесное состояние характеризуют и более узко (табл. 2.2).

Таблица 2.2

**Типы равновесного состояния термодинамической системы**

| Равновесие     | Отличительные особенности                                                                                                                                                  |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Термическое    | Температура любых частей системы одинакова                                                                                                                                 |
| Устойчивое     | Любое бесконечно малое воздействие вызывает бесконечно малое изменение состояния системы                                                                                   |
| Неустойчивое   | Любое бесконечно малое воздействие вызывает не бесконечно малое (конечное) изменение состояния системы                                                                     |
| Метастабильное | Некоторые бесконечно малые воздействия вызывают бесконечно малые изменения состояния системы, а другие бесконечно малые воздействия — конечные изменения состояния системы |

- стационарное — состояние, характеризуется тем, что в системе, благодаря внешнему постоянному воздействию, распределение значений параметров во всех ее частях остается неизменным во времени.
- нестационарное состояние — состояние системы, в которой распределение значений параметров изменяется во времени;
- критическое состояние — состояние вещества (или смеси веществ), возникающее при исчезновении различия между фазами, находящимися в равновесии друг с другом (например, между жидкостью и ее паром, между двумя жидкостями);
- неравновесное состояние — такое состояние, при котором отсутствует равновесие.

## Процесс

Переход термодинамической системы из одного состояния в другое называют *процессом*. В соответствии с рекомендациями комитета по научно-технической терминологии [25] процесс — это «*изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров*».

<sup>1</sup> Строго говоря, равновесное состояние следует относить к изолированной системе. В противном случае возможно стационарное состояние.

В любом процессе реализуется определенная последовательность состояний. Поэтому процесс называют с учетом конкретных состояний, через которые проходит система. Например, к равновесным процессам относят те процессы, в которых система проходит ряд равновесных состояний.

Особый интерес представляют *термодинамически обратимые* процессы. *Термодинамически обратимым*<sup>1</sup> называют *процесс, при котором система проходит все стадии в прямом и в обратном направлениях, отклоняясь от положения равновесия на бесконечно малую величину*.

В термодинамически обратимом процессе ни одно из промежуточных состояний не может отличаться от состояния равновесия на конечную величину, а скорость процесса должна быть бесконечно малой. Поэтому термодинамически обратимые процессы допускают возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде произошли какие-либо изменения.

Иногда обратимый процесс путают с *циклическим процессом*. Последний характеризуется тем, что начальное и конечное состояния системы, участвующей в процессе, совпадают.

Следует отметить, что обратимым процессом может быть только равновесный процесс и при этом равновесные процессы всегда обратимы.

Рассмотрим пример механического аналога, демонстрирующего обратимый процесс. Имеем некоторый замкнутый объем с поршнем. Поршень может свободно без трения двигаться, если на него оказывать внешнее воздействие. Будем оказывать воздействие, подкладывая сверху на поршень грузы с бесконечно малой массой или убирая их (рис. 2.2).

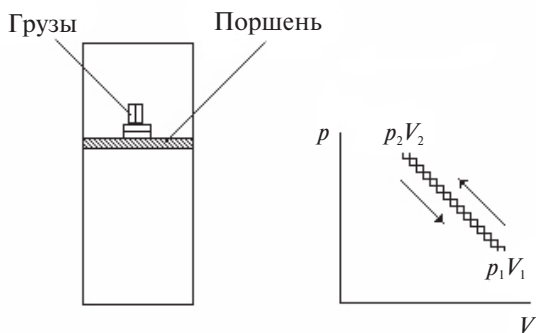


**Рис. 2.2.** Схема механического аналога устройства, демонстрирующего обратимый процесс и график обратимого процесса

<sup>1</sup> Термодинамическую обратимость не следует путать с химической обратимостью. Химически обратимыми считаются такие реакции, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Подробнее см. в главе 3.



Если процесс происходит при постоянной температуре, то грузики бесконечно малой массы должны повышать давление на бесконечно малую величину. Соответственно этому объем газа под поршнем будет изменяться тоже на бесконечно малую величину. Бесконечно малые изменения давления и объема показаны на графике соответствующими ступеньками, которые описывают движение поршня в прямом и в обратном направлениях.

Из графика (см. рис. 2.2) видно, что при обратном движении поршня он после достижения некоторого состояния, соответствующего координатам  $p_2 V_2$ , возвращается в начальное состояние с координатами  $p_1 V_1$ .

Следует отметить, что в природе, вследствие наличия каких-либо пассивных сопротивлений (трение, вязкость и т.п.), вызывающих остаточные явления, в принципе не может быть строго обратимых процессов. Тем не менее, концепция обратимых процессов широко используется в термодинамике. Это связано с тем, что многие процессы в природе и технике можно рассматривать в некотором приближении как обратимые.

Среди встречающихся на практике примеров обратимых процессов можно привести процессы плавления и охлаждения некоторых веществ. Медленное нагревание и охлаждение жира или масла демонстрирует обратимый процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое и обратно в твердое состояние. При этом количество тепла, вызывающего плавление строго эквивалентно количеству тепла, которое выделяется при охлаждении вещества.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 2

**2.1.** На рисунке 1.1 приведена схема усложнения вещества. Определитесь, начиная с какого уровня можно говорить об отдельных частицах как о термодинамических системах:

- а) атомы, молекулы;
- б) ассоциаты;
- в) агрегаты.

**2.2.** Пусть термодинамической системой является электролитический ключ  $C$ , соединяющий электроды  $A$  и  $B$ , как показано на рис 2.1. Электроды находятся при разных температурах, которые поддерживаются внешними силами постоянными в течение некоторого промежутка времени. Температура в каждой точке ключа  $C$  достигла определенного значения и остается постоянной в течение

*этого промежутка времени. Электролитический ключ находится в состоянии:*

- а) стационарном;*
- б) равновесном;*
- в) нестационарном и неравновесном.*

**2.3.** *В каком равновесном состоянии находится газовая смесь, содержащая 1 моль водорода и 1 моль кислорода при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ ?*

- а) стабильном;*
- б) метастабильном.*

## Теплота и работа

*Теплота и работа являются важнейшими количественными характеристиками энергии, переданной от одной системы к другой.*

Эти понятия долгое время оставались неопределенными. В настоящее время можно считать общепринятыми представления, которые четко сформулировал К. А. Путилов [20]: «работа и теплота представляют собой две, с точки зрения термодинамики, единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому». Основным и неотъемлемым свойством теплоты и работы является зависимость от пути процесса. Этим теплота и работа в принципе отличаются от энергии, которая является функцией состояния, и не зависит от пути перехода тела из одного состояния в другое.

Вместе с тем *теплота и работа — неравноценные формы передачи энергии*. Путилов приводит следующие аргументы «Они неравноценны прежде всего потому, что работа может быть непосредственно направлена на пополнение запаса любого вида энергии (например, потенциальной энергии тяжести, электрической, магнитной энергии), теплота же непосредственно, т.е. без промежуточного преобразования в работу, может быть направлена на пополнение запаса только внутренней энергии тел. Неравноценность теплоты и работы в указанном смысле является следствием самого определения этих понятий. Конечно, эта неравноценность тепла и работы была бы несущественна, если бы можно было, без каких бы то ни было осложнений превращать теплоту в работу. Но по второму закону термодинамики некомпенсированный переход тепла в работу невозможен».

**Теплота — совокупность микрофизических процессов передачи энергии, микрофизическая форма перехода энергии от одной системы к другой.** Энергия передается при теплообмене путем столкновений молекул на границе раздела системы и окружающей среды. Теплообмен можно физически ощущать, дотрагиваясь рукой до горячего или холодного предмета.

Если энергия переходит от окружающей среды к системе, теплоту процесса принято считать положительной ( $Q > 0$ ). В этом случае процесс сопровождается положительным тепловым эффектом, и его называют *эндотермическим*. В противном случае процесс считается *экзотермическим*.

Чтобы не ошибаться при определении величины и знака теплоты процесса, надо ясно представлять границы системы, к которой они относятся.

Пример. Имеем сосуд с идеальной теплоизоляцией, заполненный жидкостью с температурой  $T_1$ . Поместим в жидкость твердое тело, нагретое до температуры  $T_2$ . Пусть  $T_2 > T_1$ . Нагретое тело начнет охлаждаться, а температуры жидкости и этого тела станут выравниваться. Однако теплота процесса будет иметь разные значения в зависимости от того, что рассматривать в качестве системы и окружающей среды. Если нас интересует изменение состояния твердого тела, тогда жидкость окажется окружающей средой и  $Q < 0$ . Если в качестве системы рассматривать жидкость, тогда твердое тело станет частью окружающей среды и  $Q > 0$ . В случае адиабатной системы, включающей твердое тело и жидкость, находящиеся в сосуде с идеальной теплоизоляцией,  $Q = 0$ .

Теплообменные свойства термодинамической системы в немалой степени характеризует ее *теплоемкость* ( $C$ ). Этим термином обозначают количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на 1 К.

Математически теплоемкость определяют, как *отношение количества теплоты, полученной телом (веществом) при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному им приращению температуры*, т.е.:

$$C = \lim_{\Delta T} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \text{ при } T_2 \rightarrow T_1.$$

Теплоемкость, отнесенная к количеству вещества, равному молю называется *молярной теплоемкостью*. Молярную теплоемкость вещества, находящегося в стандартном состоянии, обозначают:  $C_p^\circ(T)$  или  $C_v^\circ(T)$ . Молярная теплоемкость имеет единицу измерения — Дж/(моль·К).

Теплоемкость, отнесенная к единичной массе, называется *удельной теплоемкостью*. Удельная теплоемкость смеси веществ ( $C$ ), измеренная при постоянном давлении<sup>1</sup>, подчиняется закону аддитивности. Поэтому:

---

<sup>1</sup> В общем случае термин при постоянном давлении означает лишь то, что давление в конце процесса равно исходному давлению.

$$C = \frac{m_1}{\sum m_i} C_1 + \frac{m_2}{\sum m_i} C_2 + \dots + \frac{m_n}{\sum m_i} C_n, \quad (2.4)$$

где  $m_i$  — масса компонентов смеси;  $C_1, \dots, C_n$  — массовые удельные теплоемкости отдельных компонентов смеси.

Поскольку количество теплоты зависит от пути процесса, теплоемкости различают соответственно конкретным условиям. Теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме для конкретных веществ можно определить следующими соотношениями соответственно:

$$C_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \text{ и } C_v = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_v. \quad (2.4 \text{ а})$$

Эти выражения — определения теплоемкости применимы к любой гомогенной системе с постоянным составом.

Связь между теплоемкостями при постоянном давлении ( $C_p$ ) и постоянном объеме ( $C_v$ ) для моля идеального газа устанавливает соотношение Майера:

$$C_p = C_v + R. \quad (2.5)$$

Это соотношение нетрудно вывести из аналитического выражения первого закона термодинамики (см. табл. 2.1, формулу (1):

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Учитывая, что внутренняя энергия, моля идеального газа не зависит от занимаемого им объема можно записать, что  $dU = C_v(T) dT$ , а также:

$$\delta Q = C_v(T) dT + p dV. \quad (2.6)$$

Преобразуем последнее выражение к следующему виду:

$$\delta Q = C_v dT + d(pV) - V dp. \quad (2.6 \text{ а})$$

После подстановки в уравнение (2.6а) равенства  $pV = RT$  и несложных преобразований имеем

$$\delta Q = (C_v + R) dT - V dp, \quad (2.6 \text{ б})$$

откуда следует, что:

$$(\delta Q/dT)_{p=\text{const}} = C_p = C_v + R. \quad (2.6 \text{ в})$$

Часто при оценке энергетической ценности продуктов питания принимают, что эти продукты состоят из  $l$  частей воды и  $(1 - l)$  частей сухих веществ. Это позволяет рассчитать теплоемкость продукта  $C(\text{прод})$  по формуле:

$$C(\text{прод}) = C_{\text{в}} \times l + C(\text{сух}) \times (1 - l),$$

где  $C_{\text{в}}$  и  $C(\text{сух})$  теплоемкости воды и сухого вещества соответственно.

В расчетах обычно учитывают, что теплоемкость сухих веществ для продуктов животного происхождения составляет примерно  $1,38 \div 1,68 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ , растительного —  $0,7 \div 1,3 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ,

В общем случае теплоемкость зависит от температуры. В области температур от комнатной до 1500 К зависимость можно описать выражением:

$$C_p^o(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots, \quad (2.7)$$

где  $a_i$  — коэффициенты, которые определяются экспериментально.

**Работа — макрофизическая форма перехода энергии от одной системы к другой.** Она характеризует обмен кинетической энергией направленного упорядоченного движения частиц.

Работа может выполняться системой или над системой. Если система совершает работу против внешних сил, то такую работу считают положительной, в противном случае работа считается отрицательной.

Таким образом, понятия теплоты и работы правильно связывать с переходом энергии<sup>1</sup> из одной формы в другую, но никак, не с «запасом» энергии. Иначе говоря, теплота и работа связаны с процессом, а не с состоянием системы. Эти характеристики зависят от пути процесса и не являются функцией состояния. Поэтому в частности *в интегральных формах уравнений перед обозначениями работы и теплоты знак  $\Delta$ , выражающий разницу между величинами, характеризующими конечное и исходное состояния ставить нельзя.*

<sup>1</sup> Достаточно строгое определение понятий работы и теплоты приведено в сборнике рекомендуемых терминов по термодинамике [25]:

*работа процесса* — «энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому»;

*теплота процесса* — «энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому».

Теплоту, работу и энергию измеряют в одних и тех же единицах — в джоулях.

При обработке термодинамических данных, представленных в дифференциальной форме, оперируют с понятием *элементарная работа*. Эта характеристика представляет собой бесконечно малое количество работы, т.е.  $\delta W_i$ . Величину  $\delta W_i$  рассчитывают, через произведение обобщенной силы  $X$  на бесконечно малую величину обобщенной координаты<sup>1</sup>  $dx$  по формуле:  $\delta W_i = Xdx$ . Поэтому расчеты работы различных видов однотипны (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Расчетные формулы для разных видов работы

| Вид работы                 | Расчетная формула*          | Обозначения                                                                |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Линейное перемещение       | $\delta W = -F dl$ (1)      | $F_l$ — сила, $dl$ — перемещение                                           |
| Поднятие тела              | $\delta W = -F_h dh$ (2)    | $F_h$ — сила тяжести, $dh$ — высота поднятия                               |
| Расширение идеального газа | $\delta W = p dV$ (3)       | $p$ — внешнее давление, $dV$ — изменение объема газа                       |
| Образование поверхности    | $\delta W = -\sigma ds$ (4) | $\sigma$ — поверхностное натяжение, $ds$ — площадь создаваемой поверхности |

*Примечание.* \* — знак «минус» показывает, что при совершении работы затрачивается энергия.

Следует отметить, что приведенные в таблице дифференциальные уравнения дают общий подход к расчету работы. Расчетные выражения, пригодные для практического использования можно получить в результате интегрирования соответствующих уравнений для конкретных условий, которые совпадают с условиями интегрирования. В качестве примеров приведем результаты интегрирования дифференциального уравнения, описывающего работу расширения идеального газа при некоторых процессах.

*Изохорный процесс* (процесс, протекающий при постоянном объеме):

$$W = \int p dV = 0. \tag{2.8}$$

<sup>1</sup> Иногда с использованием понятия обобщенной силы и обобщенной координаты показывают полную элементарную работу как сумму элементарных работ и особый температурный член  $SdT$ , который принимается тождественным элементарной работе. В этом случае представления об обобщенной силе и обобщенных координатах не поддаются ясному физическому толкованию, поскольку природа члена  $SdT$  на самом деле не совпадает с природой работы (по второму закону термодинамики  $SdT = Q$ ). Это, на наш взгляд, несколько усложняет изложение термодинамики и затрудняет восприятие физического смысла отдельных термодинамических величин.

**Изотермический процесс** (процесс, протекающий при постоянной температуре). С учетом того, что для идеального газа  $pV=nRT$  можно записать:

$$W = (nRT/V) dV. \quad (2.9)$$

Из (2.9) следует, что:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.10)$$

**Изобарный процесс** (процесс, протекающий при постоянном давлении):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (2.11)$$

Если в процессе расширения газа его давление меняется, то максимальную работу можно рассчитать суммированием работ, производимых системой на малых отрезках пути, в пределах каждого из которых давление ( $p_i$ ) можно считать постоянным, т.е.:

$$W_p^{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV. \quad (2.12)$$

В термодинамике обычно работу расширения идеального газа обозначают символом  $W_p$ , а остальные виды работы (полезная работа) символом  $W'$ . Поэтому величину полной работы можно записать следующим образом:

$$\delta W = \delta W' + p dV. \quad (2.13)$$

С учетом суммы различных видов полезной работы, а также (2.12) и (2.13) можно записать выражение для максимально возможной работы:

$$W = W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV + \sum \int_{x_1}^{x_2} X_i dx. \quad (2.13 а)$$

Следует отметить, что для химической системы обобщенной силой  $X_i$  могут быть: собственно химические силы, осмотическое давление, поверхностное натяжение и т.д. Из этих сил только давление, оказываемое системой на границу раздела «система — окружающая среда», всегда оказывается уравновешенным внешним давлением. Остальные силы

могут быть неуравновешенны вовсе или уравновешены лишь частично силами извне. Типичным примером системы, у которой уравновешено внешним давлением только внутреннее давление, служит идеальный газ. Для него можно принять, что:

$$\sum \int_{x_1}^{x_2} X_i dx = 0 .$$

Для одного и того же процесса в данной системе максимальная работа, а значит, и ее составляющие могут принимать различные значения от нуля до некоторого максимума. Эти значения зависят от характера процессов, происходящих как в системе, так и в окружающей среде. Максимально возможную работу  $W_{\max}$  следует отличать от фактически произведенной работы  $W_{\phi}$ , которая часто включает работу расширения и определяется только исходным и конечным состояниями системы.

Работа служит важнейшим критерием самопроизвольного протекания процесса в неизолированной система. В предельном случае, который отвечает некоторому обратимому процессу, работа, совершаемая системой или над системой бесконечно мала и направление процесса можно изменить бесконечно малым воздействием на систему. В связи с этим Нернст обосновал **принцип положительной работы**, а именно: *самопроизвольно возникают и протекают те процессы, при которых может быть получена положительная полезная работа ( $W_{\max} - W_{\phi} > 0$ ), а условию равновесия отвечает равенство ( $W_{\max} = W_{\phi}$ )<sup>1</sup>.*

Как было показано выше, универсальной формулы для расчета работы не существует. Удобным приемом, используемым для оценки полезной работы, является расчет *термодинамических функций*, специальных функций состояния системы, характеризующих работоспособность системы при заданных условиях процесса. Подробнее о термодинамических функциях в параграфе 2.5.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 3

**3.1.** Понятие теплємкость прежде всего характеризует:

- а) термодинамическую систему;
- б) процесс.

**3.2.** Соотношение теплємкостей  $C_p/C_V$ :

- а) больше 1;
- б) меньше 1.

---

<sup>1</sup> В общем случае  $W_{\max} - W_{\phi} = W$ , поскольку работа расширения входит в оба члена разности.



**3.3.** Газ, находящийся в идеально эластичной оболочке, расширяется в вакууме. Его объем за некоторый промежуток времени увеличился от  $V_1$  до  $V_2$ , а давление упало от  $p_1$  до  $p_2$ . Оцените, насколько полученная работа расширения газа  $W_p$  отличается от максимально возможной  $W_{p \max}$  [23]:

а)  $W_{p \max} - W_p = 0$ ;

б)  $W_{p \max} - W_p = p_2 (V_2 - V_1)$ ;

в)  $W_{p \max} - W_p = W_p^{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV$ .

### Взаимосвязи основных законов и принципов химической термодинамики

Современная термодинамика построена по дедуктивному принципу. Из двух постулатов и трех наиболее общих законов термодинамики, полученных опытным путем, выводятся следствия для частных случаев. Постулируется следующее:

- любая изолированная система со временем приходит в равновесное состояние и выйти из него самопроизвольно не может (основной постулат);
- если система А находится в тепловом равновесии с системами Б и В, то тепловое равновесие возникает и между системами Б и В (нулевой закон).

Основной постулат термодинамики определяет размер термодинамических систем. Положение не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопического уровня. Первые не приходят в состояние равновесия благодаря дальнедействующим гравитационным силам, а вторые могут самопроизвольно выйти из состояния равновесия (флуктуации).

Второй постулат термодинамики вводит понятие температуры.

Вместе с тем логика развития химической термодинамики непосредственно связана с поиском критериев для оценки возможности и направления протекания химических процессов, которые в большинстве случаев можно рассматривать как равновесные. Сформулированные современной термодинамикой критерии, безусловно, опираются на принципы максимальной и положительной работы, а также законы сохранения энергии и массы вещества. Поэтому в представленной на рис. 2.3 схеме, которая показывает взаимосвязи фундаментальных законов термодинамики, эти принципы приведены как базовые, хотя

они и были сформулированы, уже после осмысления существа первого и второго законов термодинамики.

Из схемы видно, что основу термодинамики вообще и химической в частности составляют законы термодинамики. Из первого закона термодинамики вытекают законы термохимии, по сути, являющиеся частным проявлением первого закона термодинамики. При сочетании уравнений, представляющих эти законы, образуются выражения для основного уравнения химической термодинамики и термодинамических функций.

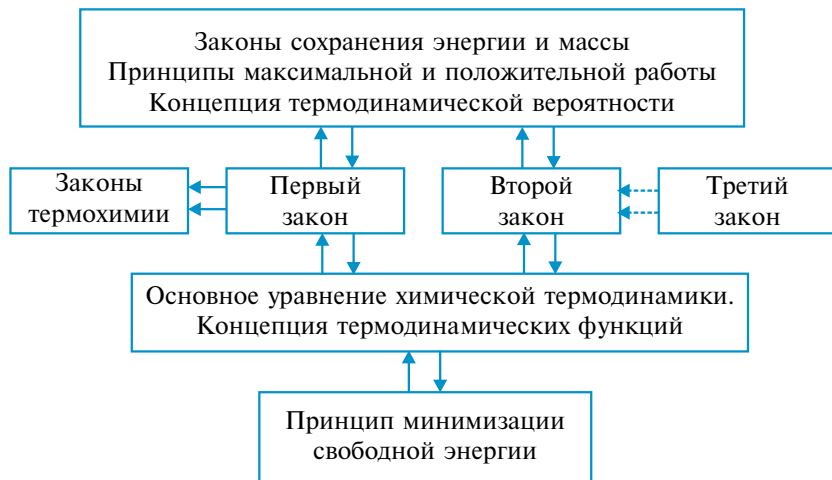


**Рис. 2.3.** Схема взаимосвязей между основными законами и принципами в равновесной химической термодинамике

Несколько особняком стоит третий закон термодинамики. На основе этого закона и связанного с ним постулата Планка оказывается возможным определять абсолютные значения энтропии химических реагентов — характеристики, часто используемой для оценки термодинамических функций.

Следует отметить, что подавляющее большинство термодинамических уравнений выводятся с использованием термодинамических функций и их производных. Термодинамические функции служат как бы мостиками, связывающими термодинамические параметры и переменные с различными физико-химическими свойствами веществ.

Из концепции термодинамических функций следует принцип минимизации свободной энергии. Этот принцип устанавливает возможность и направление протекания химического процесса в конкретных условиях.

## 2.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если бы в 50-е годы прошлого столетия был поставлен памятник неизвестному ученому, то наиболее подходящей для него была бы следующая надпись: «В память горя и отчаяния тех, кто пытался создать вечный двигатель».

*Р. Кубо, 1970 [14]*

Первый закон термодинамики, по сути, является законом сохранения энергии. Он выполняется во всех явлениях природы и подтверждается опытом всего человечества, т.е. является аксиомой. Закон лежит в основе миропонимания и поэтому имеет важное мировоззренческое значение<sup>1</sup>.

Философское содержание закона сохранения энергии раскрывает формулировка Ф. Энгельса: *«любая форма движения способна и должна превращаться в любую другую форму движения»*<sup>2</sup>.

### 2.2.1. Основные формулировки

*Закон сохранения энергии: невозможно возникновение и уничтожение энергии; во всех явлениях природы энергия переходит из одной формы в другую; причем в строго эквивалентных количествах.*

Закон можно отразить формулой:

$$E_{\text{полн}} = \text{const}, \quad (2.14)$$

где  $E_{\text{полн}}$  — полная энергия всей системы.

*Невозможно создание вечного двигателя первого рода* (устройство, позволяющее получать полезную работу, не привлекая на это энергию

---

<sup>1</sup> Еще в 1775 г. Французская академия наук постановила не принимать к рассмотрению проекты вечного двигателя первого рода. Тем не менее в течение многих последующих десятилетий закон сохранения энергии оставался неосознанным, а понятие энергия было неопределенным. Причиной тому было отсутствие представлений о внутренней энергии тела. Без них невозможно сбалансировать энергию при ее превращении из одного вида в другой. Вместе с тем развитию представлений о внутренней энергии препятствовала господствовавшая тогда теория теплорода.

<sup>2</sup> Количественным аналогом этой формулировки является следующее соотношение между теплотой и работой: 1 кал = 4,186 Дж.

из окружающей среды). Иногда эту формулировку называют «принцип невозможности вечного двигателя первого рода».

*Аналитическое* (математическое) *выражение закона*:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (2.15)$$

где  $Q$  — теплота;

$U$  — внутренняя энергия;

$W$  — полная работа.

Математическое выражение первого закона термодинамики утверждает, что разность между введенной в систему теплотой и совершенной в результате этого работой (изменение внутренней энергии) является функцией состояния, в то время как работа и теплота сами по себе таковыми не являются.

Физический смысл первого закона термодинамики наглядно раскрывает следующая формулировка: *невозможно существование какого-либо устройства, способного производить работу, если в системе отсутствуют другие взаимосвязанные изменения*. Математически это выражается формулой:  $\oint dU = 0$ . Иначе говоря, не существует такого

замкнутого, возвращающего систему в прежнее состояние цикла, при котором увеличилась бы внутренняя энергия системы.

Из уравнения (2.15) следует, что подведенное к системе тепло идет на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы.

Применительно к химическому процессу закон можно пояснить на примере реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ . При этой реакции, как известно, освобождается энергия (выделяется теплота). Этот факт можно объяснить тем, что внутренняя энергия исходных веществ (2 моль водорода и 1 моля кислорода) больше внутренней энергии 2 моль воды, получаемых в результате реакции. Выделенная теплота идет на совершение работы расширения газа.

С учетом (2.13) аналитическое выражение первого закона можно представить следующим образом:

$$\delta Q = dU + \delta W' + p dV. \quad (2.16)$$

Для идеального газа  $\delta W' = 0$ . Отсюда следует, что:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (2.16a)$$

В результате интегрирования выражения (2.16a) имеем:

$$Q = \int_{u_1}^{u_2} dU + p \int_{V_1}^{V_2} dV = \Delta U + p\Delta V . \quad (2.166)$$

Выражение (2.166) является математической записью частного случая уравнения первого закона термодинамики *в конечных разностях*, представляющих достаточно большое количество теплоты, (перед  $Q$  не ставится какой-либо символ) и достаточно большие изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и объема ( $\Delta V$ ). Если символ  $\Delta$  вынести за скобки, то уравнение (2.166) окажется преобразованным к виду  $Q = \Delta(U + pV)$ .

Сумму в скобках обозначают символом  $H$ , что фактически служит определением понятия энтальпия, т.е.  $U + pV \cong H$ .

Следует отметить, что для открытых систем математическое выражение первого закона записывают с учетом тепло- и массообмена, как было показано в уравнении (3), в табл. 2.1:

$$dU = \delta Q - \delta W + dE_m + dE^*,$$

где  $dE_m$  и  $dE^*$  — вклады в изменение энергии, связанные с изменением массы системы (массообменом) и обменом энергией между системой и окружающей средой соответственно.

## Соотношения для расчета теплоты часто встречающихся процессов

**Изохорный процесс.** Учитывая, что  $\delta Q = dU + p dV$ , при  $V = \text{const}$  имеем:

$$Q_V = \Delta U \quad (2.17)$$

Это означает, что вся теплота в изохорном процессе расходуется на увеличение внутренней энергии.

**Изобарный процесс.** При  $p = \text{const}$  из выражения (2.16) следует, что:

$$\delta Q = d(U + pV) = dH \quad (2.18)$$

где  $p$  — давление;

$V$  — объем рассматриваемой системы;

$H$  — энтальпия, являющаяся функцией состояния системы.

Интегрирование уравнения (2.18) приводит к равенствам:

$$Q = \Delta U + p \int_{V_1}^{V_2} dV ; \quad (2.19)$$

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.20)$$

Таким образом, для определения теплоты процесса, протекающего при постоянном давлении достаточно знать изменение энтальпии про-

цесса, которое, если известна теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , несложно рассчитать по формуле:

$$dH = C_p dT \quad (2.21)$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 4

**4.1.** Из определения энтальпии ( $U + pV \equiv H$ ) следует, что в общем случае равенство  $U = H$ :

- а) не допускается;
- б) допускается.

**4.2.** В некоторых случаях энтальпию называют теплосодержанием. Соответствует ли это название физическому смыслу понятия энтальпия.

- а) соответствует;
- б) не соответствует.

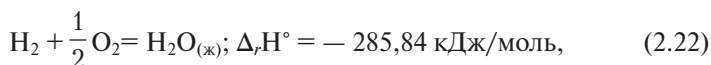
### 2.2.2. Термохимия

Основы термохимии первым в России, по-видимому, заложил М. В. Ломоносов. Он установил, что при химических реакциях обязательно выделяется или поглощается теплота. В дальнейшем эту теплоту связали с *тепловым эффектом химической реакции*, а науку, изучающую тепловые эффекты химических реакций назвали *термохимией*.

Химические реакции в термохимии представляют с помощью *термохимических уравнений*.

**Термохимическое уравнение** — это уравнение химической реакции, включающее конкретную величину теплового эффекта для данной реакции и указания на агрегатные состояния<sup>1</sup> реагирующих веществ.

Например, для реакции образования воды из кислорода и водорода термохимическое уравнение будет иметь следующий вид<sup>2</sup>:



где  $\Delta_r H^\circ$  — тепловой эффект реакции образования вещества (воды) из простых веществ равный, как показано ниже, теплоте образования вещества  $\Delta_f H^\circ$ .

<sup>1</sup> В том случае, если агрегатное состояние вещества известно или очевидно, оно не указывается в термохимическом уравнении.

<sup>2</sup> Здесь применена термодинамическая система знаков. Иногда используют термохимическую систему. В этом случае положительной считается теплота, выделившаяся в реакции, а отрицательной — поглощенная теплота и количество теплоты вписывается в правую часть уравнения реакции, т.е.  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 285,84 \text{ кДж/моль}$ . В настоящее время термохимическая система знаков не рекомендуется.

Теплота химической реакции имеет природу внутренней энергии. Она складывается из изменений энергии связей атомов и молекул, а также изменения межмолекулярного взаимодействия.

### Определение теплового эффекта

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции при соблюдении условий:

- объем или давление реакционной системы постоянны;
- не совершается какой-либо другой работы, кроме работы расширения газа, т.е.  $W' = 0$ . Невыполнение этого условия (это имеет место в электрохимической ячейке) приводит к тому, что теплота реакции меняется;
- температура исходных веществ и продуктов реакции одинаковы, т.е.  $T_1 = T_2$ ;
- тепловой эффект отнесен к молю вещества. Поэтому его выражают в джоулях или килоджоулях на моль.

Два последних условия введены для удобства сопоставления тепловых эффектов.

Следует отметить, что тепловой эффект химической реакции — это, по сути, изменение энтальпии в ходе реакции. Поэтому тепловые эффекты реакций, протекающих при постоянном давлении, часто обозначают термином *энтальпия реакции*. Нередко при этом уточняют и вид реакции. Примеры согласования названий реакций и тепловых эффектов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

#### Примеры согласования названий реакций и тепловых эффектов

| Реакция                                           | Название теплового эффекта      | Показатель                                                                                          |
|---------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Образование 1 моль сложного вещества из простых   | Энтальпия (теплота) образования | Теплота выделяется или поглощается                                                                  |
| Разложение 1 моль сложного вещества на простые    | Энтальпия (теплота) разложения  | Теплота поглощается                                                                                 |
| Растворение 1 моль кристаллического вещества      | Энтальпия (теплота) растворения | Теплота растворения зависит от соотношения энергий сольватации и разрушения кристаллической решетки |
| Сгорание <sup>1</sup> 1 моль вещества в кислороде | Энтальпия (теплота) сгорания    | Теплота, выделяемая при полном сгорании вещества                                                    |

<sup>1</sup> Теплота сгорания пищевых продуктов в живом организме — это источник энергии, за счет которой осуществляется жизнедеятельность.

## Стандартизация понятий в термодинамике

**Стандартное состояние вещества.** В соответствии с агрегатным состоянием вещества может быть три формулировки стандартного состояния.

*Стандартное состояние твердого вещества* — это состояние чистого кристаллического вещества, находящегося при заданной температуре под давлением в 1 атм (101325 Па) в виде наиболее стабильной для данных условий модификации.

*Стандартное состояние жидкого вещества* — это состояние чистой жидкости при данной температуре и давлении 101 325 Па.

*Стандартному состоянию газов* отвечает состояние чистого газа, находящегося при данной температуре и давлении 101 325 Па.

Таким образом, стандартное состояние вещества предлагает заранее оговоренные температуру<sup>1</sup>, давление, модификацию. Кристаллические вещества могут иметь различные кристаллические решетки (в виде алмаза, графита).

Для растворенных веществ за стандартное состояние принимают гипотетическое состояние, при котором изменение парциальной энтальпии одномолярного раствора ( $c_m = 1$  моль/кг) равнялось бы изменению парциальной энтальпии раствора при бесконечном разбавлении. Для этих условий принимают, что:  $f=1$  и  $a_m = f \cdot c_m$ . Это следует из равенства  $a_m = f \cdot c_m$ .

Стандартное состояние не следует путать со *стандартными условиями*. Последние введены для табулирования значений термодинамических функций и могут быть реализованы для любой постоянной температуры. При составлении таблиц чаще всего применяют температуру равную 298,15 К, которую обозначают сокращенно 298 К. Стандартным условиям соответствует давление равное 101325 Па.

От стандартных условий следует отличать *нормальные условия*. Нормальным условиям отвечает состояние газа при температуре строго 273,15 К (0 °С) и давлении 101 325 Па. В этом случае 1 моль идеального газа будет иметь объем 22,414 л.

**Стандартные термодинамические функции.** С определением стандартного состояния вещества тесно связано определение стандартных термодинамических функций<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Таким образом, температура не является нормируемым параметром при выборе стандартного состояния. Однако широкое применение температуры 298,15 К в справочных таблицах сделало эту температуру как бы стандартизированной величиной.

<sup>2</sup> Иногда стандартные величины относят к процессам, протекающим при стандартных условиях. «Для химической реакции стандартные условия означают равенство температур реагентов и продуктов реакции и поддержание для каждого газообразного вещества постоянного давления равного 1 атм» [20].



*Стандартные термодинамические функции* — это величины, характеризующие такие процессы, в которых все участники находятся в стандартном состоянии.

В соответствии с соглашением о символах в химической термодинамике принятым в 1979 г. комиссией союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовано обозначать стандартное состояние значком°, поставленным справа сверху у соответствующего символа. Например:  $\Delta_f H^\circ(T)$ ,  $\Delta_f U^\circ(T)$  или  $\Delta_f G^\circ(T)$ . Здесь же тип процесса показан соответствующими латинскими буквами в нижнем индексе после значка  $\Delta$ . Для реакции образования в частности рекомендовано использовать букву *f* (от англ. *formation* — образование). Условия процесса ( $T$ ) указываются в скобках после знака функции.

Следует отметить, что изменения термодинамических функций, соответствующие стандартным состояниям реагирующих веществ, обычно называют стандартными значениями этих функций, если они относятся к единичным концентрациям веществ. Поскольку абсолютные значения термодинамических функций (кроме энтропии) определить невозможно в термодинамических расчетах оперируют изменениями соответствующих функций от некоторого стандартного значения до значения при заданной температуре ( $T$ ). Чаще всего стандартные значения функции оценивают для комнатной температуры (298 К). Например, в случае энтальпии рассматривают разности вида  $(H_T - H_{298}^\circ)$ . Такая разность складывается из величин, получаемых в результате интегрирования теплоемкости в соответствующих пределах температур и приростов энтальпии при агрегатных переходах. Так, для 1 моль водяного пара изменение энтальпии при 500 К рассчитывается на основе суммы:

$$H_T - H_{298}^\circ = \int_{298}^{373} C_p(\text{ж})dT + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{373}^{500} C_p(\text{г})dT \quad (2.23)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  — мольная теплота испарения;  $C_p(\text{ж})$  и  $C_p(\text{г})$  — мольные теплоемкости жидкости и пара при постоянном давлении.

Величины  $(H_T - H_{298}^\circ)$ , для разных веществ приводят в справочных таблицах термодинамических функций и широко используют в термодинамических расчетах.

Также рекомендовано изменение энтальпии и энергии Гиббса образования всех простых веществ в их стандартном состоянии принимать равным нулю при любой температуре, т.е.:

$$\Delta_f H^\circ(T) = 0 \text{ и } \Delta_f G^\circ(T) = 0.$$

Это вполне согласуется с определением соответствующей функции. Например, по определению за стандартную энтропию образования вещества принимают стандартную энтропию такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии.

Последнее условие как бы определяет отправную точку отсчета, от которой отсчитывается энтальпия образования сложных веществ и термодинамически неустойчивых простых веществ. Примером может служить выбор между аллотропными модификациями углерода. Известны три модификации: алмаз, графит, карбон. Значение  $\Delta_f H^\circ(298) = 0$  имеет только стабильная при данной температуре модификация — графит.

**Термодинамическая система знаков.** Рекомендациями ИЮПАК введена единая термодинамическая система знаков.

1. Изменение энтальпии в экзотермических реакциях имеет отрицательный знак. Таким образом, если система выделяет часть своей внутренней энергии в окружающую среду в виде некоторого количества теплоты, то  $[-\Delta_r H^\circ(T)]$ .
2. Изменение энтальпии в эндотермической реакции имеет положительный знак. Таким образом, если система увеличивает внутреннюю энергию, отбирая ее от окружающей среды, то  $[\Delta_r H^\circ(T)]$ .

Итак,

$\Delta_r H < 0$  — реакция экзотермическая;

$\Delta_r H > 0$  — реакция эндотермическая

## Законы термохимии

### 1. Закон Лавуазье — Лапласа.

Закон Лавуазье — Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии. Он формулируется следующим образом:

*Количество теплоты, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству теплоты, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*

### 2. Закон Гесса.

Это важнейший закон термодинамики, потому что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов, экспериментальное исполнение которых или затруднено, или невозможно.

Закон формулируется следующим образом: *тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от механизма реакции.*

Выражение (2.18) представляет собой дифференциальную формулу закона Гесса. Из этой формулы вытекает что:

$$Q = \int_{H_1}^{H_2} dH = \Delta H .$$

Действительно, математическое утверждение о том, что результат интегрирования не зависит от пути интегрирования вполне согласуется с физическим утверждением о том, что тепловой эффект химической реакции, выраженный изменением энтальпии  $dH$ , не зависит от пути протекания реакции, т.е. механизма химической реакции.

Следует отметить, что закон Гесса и его следствия выполняются не только в химии, но и в биохимии, физиологии и других областях науки и техники.

**Следствия из закона Гесса для реакции вида**  $\sum v_i A_i = \sum v_j B_j$

**Следствие 1.** *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):*

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j v_j \Delta_f H_T^\circ (B_j) - \sum_i v_i \Delta_f H_T^\circ (A_i). \quad (2.24)$$

Для реакции вида  $2A + 3B = 4C + 5D$  имеем:

$$\Delta_r H = (4\Delta_f H_C + 5\Delta_f H_D) - (2\Delta_f H_A + 3\Delta_f H_B) \quad (2.24 \text{ a})$$

**Следствие 2.** *Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):*

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j v_j \Delta_c H_T^\circ (A_i) - \sum_i v_i \Delta_c H_T^\circ (B_j) \quad (2.24 \text{ б})$$

Теплота сгорания соответствует количеству теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 моль вещества до высших оксидов при данных условиях, определяемых температурой и давлением.

**Следствие 3.** *Изменение энтальпии химической реакции не зависит от числа промежуточных стадий, на которые можно разбить данную реакцию.*

Приведенный на рис. 2.4 пример демонстрирует выполнение этого следствия.

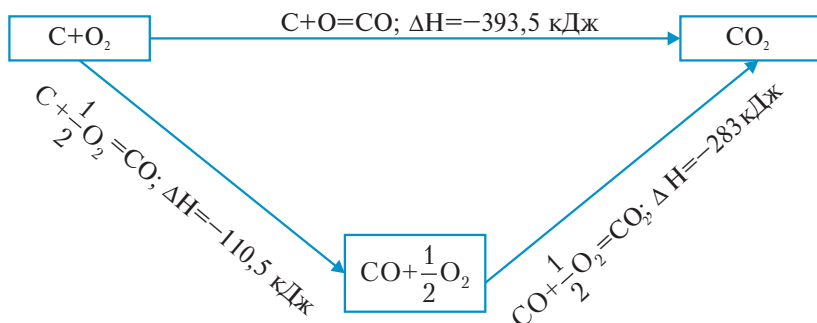


**Рис. 2.4.** Схема, демонстрирующая независимость результата расчета изменения энтальпии реакции от представления пути реакции

Из рисунка видно, что результат расчета изменения энтальпии образования  $\text{CO}_2$  не связан с постадийным представлением реакции. В любом случае эта величина равна  $-393,5$  кДж.

**Следствие 4.** Энтальпии прямой и обратной химических реакций численно равны, но противоположны по знаку.

### Расчет тепловых эффектов химических реакций с помощью закона Гесса

Из термодинамического обоснования закона Гесса следует, что закон является вполне строгим, когда исследуемые процессы относятся к изобарным или изохорным процессам. При этом начальное и конечное состояния системы не должны зависеть от путей протекания процесса.

Последнее условие требует, чтобы начальное и конечное состояния были описаны достаточно полно. Для этого необходимо знать:

- химический состав системы;
- агрегатное состояние, а для твердых веществ и кристаллическую модификацию всех веществ системы;
- условия существования системы (температуру, давление, напряженность электрического поля и пр.).

Наиболее часто используют две методики расчетов тепловых эффектов реакций. Первая методика основана на применении следствий из уравнения Гесса, выраженных с помощью уравнений (2.24) или (2.24а). Во второй методике искомое значение теплового эффекта находится в результате решения системы термохимических уравнений, которые рассматриваются как алгебраические. Более подробно методики описаны в параграфе 9.2.

Исходные данные для расчетов приводятся в справочных таблицах физико-химических величин. Эти таблицы чаще всего содержат молярные энтальпии образования сложных веществ из простых веществ или молярные энтальпии сгорания веществ в кислороде с образованием оксидов.

Поскольку табличные данные отнесены к температуре 298 К первая методика расчета ограничена именно этой температурой.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 5

### 5.1. Применение закона Гесса:

- а) ограничено областью типичных химических реакций;*
- б) распространяется на любые химические процессы (фазовые переходы, реакции и др.).*

### 5.2. Расчет изменения энтальпии реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_{(г)} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_{2(г)}$ , протекающей при стандартных условиях по энтальпиям образования реагентов $\Delta_f H_i^\circ$ следует выполнить по формуле:

*а)  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{FeO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ ;*

*б)  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$ ;*

*в)  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ .*

### 5.3. Каково значение $(H_T - H_{298}^\circ)$ для водяного пара при температуре, равной 263 К и давлении 10<sup>4</sup> Па [23]?

*а)  $(H_T - H_{298}^\circ) > 0$ ;*

*б)  $(H_T - H_{298}^\circ) < 0$ ;*

*в)  $(H_T - H_{298}^\circ) = 0$ .*

## 3. Закон Кирхгофа.

Этот закон определяет зависимость теплового эффекта от температуры. Вывод уравнения, представляющего закон, состоит в следующем. Дифференцируя по температуре (при постоянном давлении) равенство  $\Delta H = H_2 - H_1$ , получаем:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = (\partial H_2 / \partial T)_p - (\partial H_1 / \partial T)_p. \quad (2.25)$$

Обозначая  $(\partial H_2 / \partial T)_p$  и  $(\partial H_1 / \partial T)_p$  через  $C_{p2}$  и  $C_{p1}$  соответственно, имеем:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p. \quad (2.26)$$

Итоговая запись представляет закон Кирхгофа в следующем виде:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p. \quad (2.27)$$

где  $(\partial \Delta H / \partial T)_R$  — температурный коэффициент теплового эффекта реакции.

Производные  $(\partial \Delta H_2 / T)_p$  и  $(\partial \Delta H_1 / \partial T)_p$ , по сути, являются теплоемкостями. Поэтому величина  $\Delta C_p$  представляет собой разность между теплоемкостями системы в конечном и начальном состояниях.

На основании выражения (2.27) можно сформулировать закон Кирхгофа: **температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции**. Переходя к полным дифференциалам, получаем формулу:

$$d\Delta H = \Delta_r C_p dT. \quad (2.28)$$

Стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(298)$  кДж/моль для некоторых соединений и коэффициенты, необходимые для расчетов соответствующих молярных теплоемкостей, по уравнению (2.7) приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Стандартные энтальпии образования и значения коэффициентов в уравнении (2.7)  $C_p^\circ(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$  (Дж  $\times$  К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$  [16]**

| Вещество                        | $\Delta_f H^\circ(298)$ кДж/моль | $a_0$ | $a_1 \cdot 10^3$ | $a_2 \cdot 10^7$ | Интервал температур (К) |
|---------------------------------|----------------------------------|-------|------------------|------------------|-------------------------|
| <b>С (графит)</b>               | 0                                | 16,87 | 4,77             | 0                | 298 ... 2000            |
| CO <sub>(г)</sub>               | −110,6                           | 28,43 | 4,10             | 0                | 298 ... 2000            |
| CO <sub>2(г)</sub>              | −393,79                          | 44,26 | 8,79             | 0                | 298 ... 2000            |
| H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub> | −242,00                          | 30,23 | 9,94             | 11,18            | 298 ... 1500            |
| H <sub>2(г)</sub> <sup>*</sup>  | 0                                | 27,28 | 3,26             | 0,5              | —                       |
| H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub> | −20,16                           | 29,12 | 15,39            | 30,98            | 298 ... 1500            |
| NH <sub>3(г)</sub> <sup>*</sup> | −46,22                           | 29,75 | 25,10            | —                | —                       |
| O <sub>2(г)</sub>               | 0                                | 25,74 | 12,99            | −38,65           | 298 ... 1500            |
| SO <sub>2(г)</sub>              | −297,10                          | 28,45 | 48,52            | −12,62           | 298 ... 1500            |
| CH <sub>4(г)</sub> <sup>*</sup> | −74,90                           | 23,64 | 47,86            | —                | —                       |

*Примечание.* \* — данные для коэффициентов взяты из [30]. Температура больше 298 К.

Теплоемкость идеального газа не зависит от температуры. Ее принимают равной 1,5 R для одноатомного газа и 2,5 R для двухатомного.

## Интегрирование уравнения Кирхгофа

Для получения формулы, приемлемой для практических расчетов, уравнение (2.28) надо проинтегрировать с учетом температурных зависимостей отдельных членов.

При интегрировании в узком диапазоне температур (несколько десятков градусов) теплоемкости отдельных веществ можно усреднить, считая их (а также величины  $\Delta C_p$ ) постоянными. В этом случае имеем:

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \Delta_r C_p \int_{T_1}^{T_2} dT ; \quad (2.29)$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta_r C_p (T_2 - T_1), \quad (2.30)$$

где  $\Delta_r C_p = \sum_j \nu_j C_p(B_j) - \sum_i \nu_i C_p(A_i)$  — разность изобарных теплоемкостей

продуктов реакции и исходных веществ. При большой разнице температур следует учитывать температурную зависимость  $\Delta_r C_p$ . В отличие от теплоемкостей участников реакции, величина  $\Delta_r C_p$  может быть как положительной, так и отрицательной.

Таким образом, для оценки теплового эффекта при температуре  $T_2$  необходимо знать величины теплоемкостей реагирующих веществ а также тепловой эффект реакции при некоторой начальной температуре  $T_1$ . Проблема снимается тем, что теплоемкости для большинства веществ приводятся в справочниках, а значение  $\Delta H(T_1)$  можно посчитать для температуры 298 К, на основе закона Гесса, пользуясь справочными данными для значений теплот образования реагирующих веществ (см. уравнение (2.24).

### Расчет атомной теплоты образования и энергии химической связи

Сумма энергий всех химических связей в молекуле равна атомной теплоте образования вещества. Энергия химической связи — это та доля энергии, поглощаемой при полной диссоциации молекулы на свободные атомы, которая приходится на данную связь.

Для вычисления атомной теплоты образования на основе закона Гесса необходимо из теплоты образования соединения в газообразном состоянии вычесть сумму теплот диссоциации<sup>1</sup> простых веществ. Это означает, что:

$$\Delta H_{\text{ат}} = \Delta_r H - \sum (n \Delta H_{\text{дис}}). \quad (2.31)$$

Атомные теплоты образования — всегда отрицательные величины. Если в молекуле все химические связи однотипны, то деление  $\Delta H_{\text{ат}}$  на число связей дает энергию образования связи.

<sup>1</sup> В случае твердых и жидких веществ теплоту диссоциации заменяют теплотой сублимации или испарения соответственно.

## Соотношения между изменениями энтальпии и внутренней энергии

На основании уравнения (2.24) можно записать:

$$Q = \Delta U + [pV(\text{прод}) - pV(\text{исх})] \quad (2.32)$$

В реакциях с участием только твердых или жидких тел объемы реагентов и продуктов примерно одинаковы, поэтому имеем:  $\Delta H \approx \Delta U$ .

Для газов можно записать:  $pV = nRT$ , а также  $\Delta n = n(\text{прод}) - n(\text{исх})$ , где  $n(\text{прод})$  и  $n(\text{исх})$  — общее число молей газа в виде продуктов и исходных веществ соответственно. В итоге получаем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) предоставляет простой путь перехода от изменения энтальпии реакции к изменению внутренней энергии реакционной системы.

## Тепловые балансы в промышленных технологиях

В промышленности при определении энергетических затрат, расхода пара, воды, хладагентов и проч. широко используют тепловые балансы, в основе которых лежат законы сохранения энергии и массы вещества. В частности, принимается, что в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна, иначе говоря приход теплоты должен быть равен расходу его в данном процессе, т.е.  $\Sigma Q_{\text{прих}} = \Sigma Q_{\text{расх}}$ .

Теплоты химических реакций могут быть рассчитаны, например, на основе энтальпий образования продуктов из простых веществ при постоянном давлении или справочных данных для  $\Delta_f H^\circ$  при стандартных условиях (для массы 1 моль, давлении 101 325 Па, температуре 298 К) с учетом того, что  $\Delta H_p = \Sigma \Delta H_{\text{прод}} - \Sigma \Delta H_{\text{исх}}$  и равенства  $\Delta H = -Q_p$ . Оценки значений  $\Delta H$  обычно выполняют по соотношениям, вытекающим из закона Гесса и его следствий.

Рассмотрим в качестве примера оценку теплового баланса в технологиях продуктов питания. В общем виде простейший тепловой баланс можно представить соотношением:

$$Q_p = Q_n + Q_t + Q_a + Q_c,$$

где теплоты  $Q_p$  — расходуемая на процесс;

$Q_n$  — необходимая для нагрева продукта и доведения его до готовности;

$Q_t$  и  $Q_a$  — переданная теплоносителю и аппарату соответственно;

$Q_c$  — рассеянная в окружающую среду.

Для определения значений отдельных теплот используют сравнительно простые соотношения (табл. 2.6). Учитывают, например, что



количество теплоты, поглощаемой любым телом в изобарном процессе, зависит от массы тела  $m_T$  и приращения энтальпии  $\Delta H$ . Поэтому его можно рассчитать по формуле  $Q = m_T \Delta H$ .

Таблица 2.6

**Формулы для расчета теплот, определяющих тепловые балансы**

| Расчетные формулы                            | Обозначения                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Q_p = m_p(H_k - H_n)$                       | $m_p$ — масса продукта; $H_k$ и $H_n$ — конечная и начальная энтальпии продукта                                                                                                                                                       |
| $Q_T = m_T(C_{T,k}t_{T,k} + C_{T,n}t_{T,n})$ | $m_T$ — масса теплоносителя; $C_{T,k}$ и $C_{T,n}$ — конечное и начальное значения удельной теплоемкости теплоносителя; $t_{T,k}$ и $t_{T,n}$ — конечная и начальная температуры теплоносителя, °C                                    |
| $Q_a = m_a(C_{a,k}t_{a,k} + C_{a,n}t_{a,n})$ | $m_a$ — масса аппарата; $C_{T,k}$ и $C_{T,n}$ — конечное и начальное значения удельной теплоемкости материала аппарата; $t_{T,k}$ и $t_{T,n}$ — конечная и начальная температуры аппарата, °C                                         |
| $Q_c = a\tau\Delta t$                        | $a$ — коэффициент теплоотдачи аппарата окружающей среде, Вт/(м²·K); $s_a$ — внешняя поверхность аппарата, м²; $\tau$ — продолжительность теплообмена, с; $\Delta t$ — средняя разность температур между аппаратом и окружающей средой |

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 6

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**6.1.** Электрическую работу гальванического элемента (см. рис. 2.1) можно рассчитать по формуле  $W_{гэ} = zFE$ , где  $z$  — число электронов, участвующих электрохимической реакции;  $F = 96\,500$  Кл электричества,  $E$  — напряжение гальванического элемента.

Если при вычислении величины  $W_{гэ}$  вместо напряжения на клеммах работающего элемента воспользоваться его э.д.с., то работа гальванического элемента  $W_{гэ}$  будет равна:

- а) максимальной полезной работе процесса (электрохимической реакции);
- б) максимальной полной работе процесса;
- в) полезной работе процесса и меньше максимальной полезной работы.

**6.2.** Расположите в порядке увеличения энергетической ценности в расчете на 1 г продукта: этиловый спирт ( $C_2H_5OH$ ), глюкоза ( $C_6H_{10}O_6$ ), жиры ( $C_{57}H_{110}O_6$ ). Энтальпии образования примите равными (кДж): для спирта — 227, глюкозы — 1260, жира — 781,4.

- а)  $C_2H_5OH_{(ж)}$ ,  $C_6H_{12}O_{6(т)}$ ,  $C_{57}H_{110}O_{6(т)}$ ;
- б)  $C_6H_{12}O_{6(т)}$ ,  $C_2H_5OH_{(ж)}$ ,  $C_{57}H_{110}O_{6(т)}$ ;
- в)  $C_{57}H_{110}O_{6(т)}$ ,  $C_2H_5OH_{(ж)}$ ,  $C_6H_{12}O_{6(т)}$ .

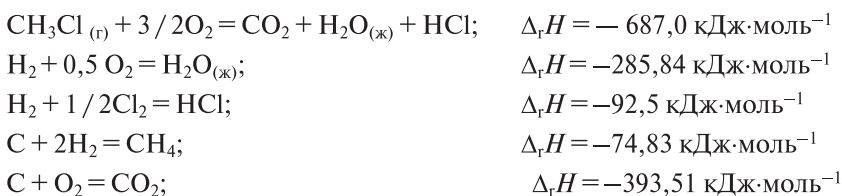
**6.3.** Известно, что разность изобарных теплоемкостей можно задать следующим образом:  $\Delta_r C_p = \sum_j \nu_j C_p(B_j) - \sum_i \nu_i C_p(A_i)$ . Можно ли при-

нять, что в общем случае эта разность:

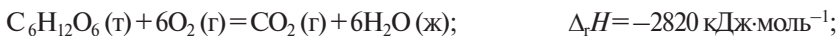
- а) положительна;
- б) отрицательна;
- в) может иметь любой знак.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как связаны молярные теплоемкости  $C_V$  и  $C_p$  для идеального газа?
2. В каком случае можно считать, что тепловой эффект химической реакции прямо пропорционален температуре?
3. Охарактеризуйте основные подходы к описанию состояния термодинамической системы (с помощью термодинамических параметров и представлений о термодинамической вероятности).
4. Что такое теплота, работа? Объясните физический смысл этих понятий.
5. В чем заключается стандартизация понятий в термодинамике?
6. Поясните особенности интегрирования уравнения Кирхгофа, показывающего зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
7. Чем характеризуется обратимый процесс? Почему природные процессы не могут быть строго обратимыми?
8. Углекислый газ массой 20 г занимает объем 3 л при температуре 25 °С. Найдите давление.
9. При сгорании 1 г глюкозы в закрытом сосуде выделилось 31,13 кДж тепла. Рассчитайте значения  $\Delta H$  и  $\Delta U$  для сгорания 1 моля глюкозы.
10. Вычислите давление (в атмосферах), создаваемое 2 молями пара хлорбензола, занимающими объем 10 л при 25 °С. ( $R = 0,082$  л·атм· $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ )
11. Найдите тепловой эффект реакции  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ , если известны тепловые эффекты  $\Delta_r H$  следующих реакций:



12. Теплотворная способность (калорийность) пищи оценивается ее тепловым эффектом сгорания. Оцените калорийность стакана молока, содержащего 7 г жиров, 9 г углеводов и 6 г белков. Калорийность белка примите равной 16 кДж/г. Примите также, что окисление углеводов и жиров можно описать с помощью следующих термохимических уравнений:



## 2.3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В гигантской фабрике естественных процессов закон возрастания энтропии выполняет роль директора, предписывающего вид и направление сделок, а закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который сводит кредит и дебет.

*Р. Эмден*

Второй закон термодинамики, как и первый, имеет характер аксиомы, которая обобщает опытные сведения.

### 2.3.1. Формулировки второго закона термодинамики:<sup>1</sup>

1. Невозможен самопроизвольный переход теплоты от более холодного тела к более нагретому телу без каких-либо других изменений в системе или окружающей среде (Р. Клаузиус);
2. Невозможно создать вечный двигатель 2-го рода (В. Оствальд).
3. Самопроизвольно могут протекать только те процессы, в которых система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное состояние (Л. Больцман, 1896).

### Аналитические выражения второго закона термодинамики

#### Обратимые процессы:

$$dS = \delta Q / T \quad (2.34)$$

---

<sup>1</sup> Здесь приведены лишь наиболее важные для понимания представляемого курса физической химии формулировки второго закона термодинамики.

Если количество теплоты  $\Delta Q$  поглощается путем обратимого процесса при температуре  $T$ , то энтропия системы  $S$  возрастает на величину приведенной теплоты  $\Delta Q/T$ .

Из последней формулировки<sup>1</sup> следует, что энтропия — функция состояния системы, определяемая тем, что ее дифференциал при элементарном процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенного системе к термодинамической температуре.

В этой формулировке утверждается, что приведенная теплота обратимого процесса есть полный дифференциал. Поэтому правомочна и следующая запись аналитического выражения второго закона термодинамики:

$$dS = dQ_{\text{обр}}/T \quad (2.35)$$

Таким образом, из аналитического выражения для второго закона термодинамики вытекает тождество  $\Delta Q/T = dQ/T$ , но ни в коем случае не  $\Delta Q = dQ$ .

*Необратимые процессы:* второй закон термодинамики утверждает, что *энтропия термодинамически необратимых процессов, протекающих в изолированной системе, возрастает<sup>2</sup>, т.е.*

$$\Delta S > 0 \quad (2.36)$$

Это утверждение логично вытекает из того обстоятельства, что поскольку в изолированной системе теплообмен не может быть связан с потерей или понижением энергии, возможность необратимого самопроизвольного процесса передачи теплоты от нагретого тела к холодному можно объяснить только увеличением энтропии системы.

Отсюда же следует и другое утверждение, касающееся химических реакций: *для любой химической реакции, протекающей необратимо в изолированной системе, энтропия продуктов реакции всегда больше энтропии исходных веществ.*

Возрастание энтропии будет происходить до тех пор, пока она не достигнет максимально возможного значения, характерного для данной системы при равновесии.

---

<sup>1</sup> Можно заметить, что математические формулы для теплоемкости и изменения энтропии в обратимых процессах записываются одинаково, ср. ( $C_{\text{обр}} = dQ_{\text{обр}}/dT$  с  $dS = dQ_{\text{обр}}/dT$ ), одинаковы и единицы измерения Дж/(моль·К), что конечно не проявляется в их разном физическом смысле, который иногда трактуют, анализируя математическое выражение.

<sup>2</sup> Эта формулировка второго закона термодинамики послужила основой для высказанного Клаузиусом утверждения о возможности тепловой смерти Вселенной.

Для необратимых самопроизвольных химических реакций, протекающих в закрытых системах при постоянной температуре изменение энтропии должно быть больше приведенной теплоты, т.е.:

$$\Delta S > Q_{\text{необр}}/T \text{ или } (T\Delta S > Q_{\text{необр}}) \quad (2.37)$$

Нередко уравнения (2.35) и (2.37) объединяют, чтобы записать:

$$\Delta S \geq Q/T \text{ или } (T\Delta S \geq Q) \quad (2.37a)$$

В соотношениях (2.37a) знак равенства соответствует обратимым процессам, знак неравенства — необратимым.

Опыты показывают, что величина  $\Delta S$  изменяется сильнее, чем  $Q/T$ , из-за потерь энергии в форме теплоты<sup>1</sup>.

### 2.3.2. Статистический характер второго закона термодинамики

Формулировка Больцмана свидетельствует о том, что:

- содержание второго закона термодинамики обусловлено строением вещества, т.е. его молекулярной природой;
- закон является статистическим, и поэтому применим к описанию макросостояний термодинамической системы.

Из формулировки Больцмана вытекает мировоззренческое значение второго закона термодинамики в частности, представления о молекулярной природе реальных тел и в отдельных случаях<sup>2</sup> об энтропии, как мере беспорядочности расположения и движения в пространстве молекул вещества.

Математическим доказательством статистического характера второго закона термодинамики может служить вывод формулы, представляющей аналитическое выражение для второго закона термодинамики.

Действительно, пусть моль идеального газа расширяется от объема  $V_1$  до  $V_2$ . Примем, что молекулы имеют форму шара с объемом  $a$ . Тогда количество ячеек, которые могут быть заняты в том или ином объемах, равны соответственно  $V_1/a$  и  $V_2/a$ . Термодинамические вероятности начального и конечного состояний будут равны:

<sup>1</sup> Прокомментировать «обесценивание» «энергии» позволяет представление энтропии, как доли связанной энергии, отнесенной к единице температуры. Под связанной энергией понимают часть внутренней энергии, которая ни при каких условиях не может быть превращена в работу.

<sup>2</sup> К этим случаям относят смеси идеальных газов, смеси изотопов и кристаллы вблизи абсолютного нуля. В остальных случаях (и особенно для объектов биологического происхождения) изменения энтропии нельзя однозначно связывать с возрастанием геометрической неупорядоченности системы.

$$\omega_1 = z(V_1/a)^N \text{ и } \omega_2 = z(V_2/a)^N. \quad (2.38)$$

Поскольку  $S = k \times \ln \omega$  можно получить, что:

$$\Delta S = k \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \text{ а также: } \Delta S = kN \left[ \ln \frac{V_2}{a} - \ln \frac{V_1}{a} \right] \quad (2.39)$$

или после сокращения,  $a$  имеем:

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.40)$$

Учитывая, что при расширении идеального газа  $T = \text{const}$  величина  $dU = 0$ , в соответствии с уравнением  $\delta Q = dU + pdV$  имеем, что:

$$\delta Q = pdV \quad (2.41)$$

Выразим давление через объем с помощью уравнения состояния идеального газа формулой  $p = RT/V$ . Подставим полученное выраже-

ние в уравнение (2.41) и получим  $Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$ . Отсюда:

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.42)$$

Выразим из уравнения (2.42) логарифм отношения объемов и подставим его в уравнение (2.40). Это приводит к следующему соотношению:

$$\Delta S = \frac{kN}{R} \times \frac{Q}{T} \quad (2.43)$$

Больцман принял, что значение  $k$  соответствует равенству  $k = N/R$ . При этом условии, в конечном итоге имеем, что:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (2.44)$$

Полученное выражение является интегральной формой аналитического выражения второго закона термодинамики для обратимых процессов.

Следует отметить, что применительно к сложным системам, какими являются биологические объекты, возникают неопределенности в толковании «меры беспорядка». Они обусловлены двумя главными факторами:

- 1) субъективностью оценки «беспорядка»;
- 2) невозможностью расчета, термодинамической вероятности, которая, по сути, является количественной мерой беспорядка. Поэтому такие системы, обычно находящиеся при постоянных температуре и давлении, более надежно с термодинамической точки зрения характеризует, свободная энергия Гиббса, а не энтропия.

## 2.4. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### Основные формулировки

Экспериментально в конце XIX в. было показано, что при приближении к абсолютному нулю величина  $C_p$  стремится к 0, т.е.

$$\lim C_p = 0, \text{ если } T \rightarrow 0 \text{ К.}$$

Поэтому отношение  $C_p/T$  конечно или равно 0. На основании этого положения с учетом уравнения (2.46) можно утверждать, что разность  $S_T - S_0$  всегда положительна или равна нулю.

Из этого утверждения вытекают формулировки третьего закона термодинамики, в том числе:

- всякое вещество имеет конечную положительную энтропию, которая при абсолютном нуле может стать нулевой и действительно равна нулю в случае идеальной кристаллической решетки<sup>1</sup>;
- тепловая теорема Нернста в формулировке К. А. Путилова [20]

*«Энтропия приобретает нулевое значение при любом давлении, коль скоро тело охлаждено до абсолютного нуля».*

Надо отметить, что выводы третьего закона термодинамики вполне согласуются с уравнением Больцмана, имеющего вид (2.3):  $S = k \cdot \ln w$ . Согласно этому уравнению для  $w = 1$  величина  $S = 0$ . Вместе с тем известно, что термодинамическая вероятность равна единице в одном случае, а именно, если макросостояние отвечает идеально правильно построенному кристаллу. Из этого заключения также вытекает и то, что газы, жидкости, аморфные фазы и растворы не должны подчиняться третьему закону термодинамики.

### Расчеты абсолютного значения энтропии

Третий закон термодинамики предоставляет возможность рассчитывать абсолютную величину энтропии при любой температуре.

---

<sup>1</sup> Эта формулировка включает постулат Планка, сформулированный в 1911 г. Согласно этому постулату *энтропия вещества с идеальной кристаллической решеткой равна нулю*. Под идеальной кристаллической решеткой понимается кристаллическое образование без каких-либо дефектов или включений примесей.

Рассмотрим изменение энтропии при нагревании вещества при постоянном давлении. Из определения теплоемкости и соотношения (2.4а), следует, что:

$$\delta Q = nC_p dT. \quad (2.45)$$

С учетом (2.44) можно получить:

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.46)$$

Если в заданном интервале температур теплоемкость не меняется, то результатом интегрирования будет:

$$\Delta S = nC_p \times \ln(T_2/T_1). \quad (2.47)$$

В соответствии с третьим законом термодинамики для идеально-кристаллического вещества правомерно равенство:  $S_0 = 0$ . Поэтому из уравнения (2.47) следует, что для моля вещества:

$$S_T = C_p \times \ln(T_T/T_0). \quad (2.48)$$

Величину  $C_p$  можно вычислить по формуле Дебая, применимой для расчетов вблизи абсолютного нуля:

$$C_p = a T^3. \quad (2.49)$$

где  $a$  — экспериментально определяемая характеристика.

Для расчета абсолютного значения энтропии смеси веществ можно воспользоваться формулой:

$$S_{\text{смеси}} = \sum_{i=2}^{i=m} n_i S_i. \quad (2.50)$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 7

*Выберите и обоснуйте правильное утверждение.*

**7.1.** Энтропия кристаллического вещества по сравнению с тем же количеством этого вещества в состоянии пара:

- а) больше;
- б) меньше;
- в) одинакова.



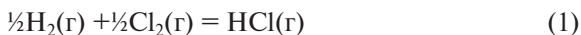
**7.2.** При равновесном изотермическом сжатии энтропия некоторого количества идеального газа:

- а) увеличится;
- б) уменьшится;
- в) не изменится.

**7.3.** Известно, что для необратимых процессов  $\Delta S > Q/T$ . Можно ли на этом основании утверждать, что для таких процессов расчет величины  $\Delta S$  невозможен.

- а) нельзя;
- б) можно.

**7.4.** Имеем реакции, протекающие при температуре 298 К и давлении 101 325 Па



При сравнении уравнений для этих реакций логично предположить, не выполняя соответствующие расчеты, что изменение энтропии в:

- а) обеих реакциях соразмерно;
- б) реакции (1) больше, чем в случае реакции (2);
- в) реакции (2) больше, чем в случае реакции (1).

## 2.5. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 2.5.1. Вывод основного уравнения термодинамики

В отсутствие массопереноса уравнения, выражающие математическую запись первого и второго законов термодинамики имеют вид:

$$\Delta Q = dU + \Delta W' + p \times dV \text{ (первый закон).}$$

$$\Delta Q = T \times dS \text{ (второй закон).}$$

Подставляя величину  $TdS$  вместо  $\Delta Q$  в уравнение (2.16), имеем дифференциальную форму уравнения, объединяющего оба закона термодинамики:

$$TdS = dU + \Delta W' + p dV. \quad (2.51)$$

Это уравнение представляет собой краткую форму записи основного, или фундаментального уравнения термодинамики. Полная форма была предложена Дж. У. Гиббсом. Она включает эффекты, связанные с изменением физико-химических характеристик системы, и рассмо-

трена дальше, в подпараграфе 2.5.4. Из выражения (2.51) можно вывести уравнения для любых термодинамических функций, характеризующих работоспособность исследуемой системы. Нужно отметить, что *не существует единой термодинамической функции, с помощью которой можно было бы определить максимальную работу процесса для любых условий. Поэтому используют оценки максимальной полезной работы, которая при, определенных условиях приобретает свойства функции состояния*, т.е. перестает зависеть от пути процесса.

Ниже приводятся выводы и краткие характеристики важнейших функций состояния.

**Энергия Гиббса** — изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса<sup>1</sup>. Обозначается  $G$ . Выводится при условии, что  $p$ ,  $T = \text{const}$ :

$$\Delta W' = -d(U - TS + pV) = dG, \quad (2.52)$$

где  $U - TS + pV = G$  — энергия Гиббса.

После интегрирования уравнения (2.52) имеем:

$$W' = -\Delta G. \quad (2.53)$$

*Физический смысл  $\Delta G$  можно трактовать из уравнения (2.53) — это полезная работа процесса при  $p$ ,  $T = \text{const}$ . Заслуживает внимания и более конкретное определение: это часть внутренней энергии системы, которая может быть при  $p$ ,  $T = \text{const}$  превращена в работу.*

Для практических расчетов определенный интерес представляет соотношение между энтальпией и энергией Гиббса. Поскольку  $U + pV = H$ , можно записать следующее:

$$G = H - T \cdot S. \quad (2.54)$$

**Энергия Гельмгольца** — свободная энергия Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал ( $V$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta W' = -d(-TS + U) = -dA. \quad (2.55)$$

Из (2.55) следует формула — определение энергии Гельмгольца  $A$ :

$$U - TS = A. \quad (2.56)$$

*Физический смысл энергии Гельмгольца можно определить на основе соотношения (2.55). Это полезная работа процесса при  $V$ ,  $T = \text{const}$ ,*

---

<sup>1</sup> Термин *свободная энергия* введен в 1882 г. Г. Гельмгольцем и используется для обозначения той части внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу.

или часть внутренней энергии системы, которая может быть при  $V$ ,  $T = \text{const}$  превращена в работу.

Анализ основного уравнения термодинамики (2.51) показывает, что и внутренняя энергия, и энтальпия при определенных условиях также являются термодинамическими функциями (см. табл. 2.7). Например, при постоянных значениях объема и энтропии имеем:

$$\Delta W' = -dU. \quad (2.57)$$

При постоянных значениях энтропии и давления получаем

$$\Delta W' = -d(U + pV) = -dH. \quad (2.58)$$

Из (2.58) следует формула — определение энтальпии:

$$U + pV = H. \quad (2.59)$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 8

**8.1.** Для химических реакций, протекающих в конденсированных системах можно принять, что:

- а)  $\Delta G \neq \Delta A$ ;
- б)  $\Delta G \approx \Delta A$

**8.2.** Как изменяется энергия Гельмгольца при изотермическом увеличении объема термодинамической системы?

- а) уменьшается;
- б) не изменяется;
- в) увеличивается.

**8.3.** При смешивании газов при постоянной температуре не происходит изменение:

- а) энтропии;
- б) энтальпии.

### 2.5.2. Использование термодинамических функций для построения математического аппарата термодинамики

Как видно из схемы (см. рис. 2.3), показывающей взаимосвязи основных законов и принципов равновесной термодинамики, понятийный аппарат термодинамики основан на использовании этих законов и принципов, а математический аппарат представлен уравнениями, связывающими термодинамические функции и их производные с фи-

зико-химическими свойствами рассматриваемой системы. В связи с таким использованием термодинамических функций их часто называют *характеристическими функциями*<sup>1</sup>.

Следует отметить, что большинство термодинамических формул самостоятельного значения не имеет. Они предназначены для решения очень узкой проблемы, а именно для связывания конкретных функций через термодинамические параметры. Поэтому в термодинамике существует множество формул. Методика их вывода достаточно проста. Примером образования термодинамических формул с использованием термодинамических функций и их производных может служить вывод *уравнений Гиббса — Гельмгольца*.

Эти уравнения позволяют избежать использование в явном виде зависимостей термодинамических функций ( $G$ ,  $A$ ) от энтропии, выступающей в качестве независимой переменной.

Рассмотрим вывод уравнения для условий  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

В этом случае по определению (2.52) имеем:

$$G = U + pV - TS.$$

Выведем полный дифференциал функции  $G$ .

$$dG = dU + pdV - TdS + Vdp - SdT. \quad (2.60)$$

На основании уравнения (2.51) при условии, что  $\delta W' = 0$  можно записать:

$$TdS = dU + pdV. \quad (2.61)$$

Сочетая уравнения (2.60) и (2.61), получаем:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.62)$$

Из математики известно, что полный дифференциал любой функции может быть выражен с помощью частных производных этой функции по соответствующим переменным. Поэтому, рассматривая в качестве независимых переменных  $T$  и  $p$ , для функциональной зависимости вида  $G = f(T, p)$  нетрудно вывести выражение

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.63)$$

---

<sup>1</sup> Характеристические функции — это функции состояния, которые вместе со своими производными по соответствующим параметрам позволяют в явном виде выразить любые термодинамические свойства.

Сравнивая уравнения (2.62) и (2.63), можно получить:

$$\left(\frac{\partial}{\partial}\right) \text{ и } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (2.64)$$

Аналогично, сравнивая поочередно выражения для дифференциалов соответствующих функций, можно получить более полную подборку частных производных различных функций. Ниже приведены некоторые наиболее часто используемые соотношения:

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S; \quad -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \\ T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v \end{aligned} \quad (2.64 a)$$

Таким образом, из уравнений (2.64) и (2.64a) следует, что термодинамические параметры и функции можно представлять в виде частных производных<sup>1</sup>.

Подставим выражение для энтропии (2.64) в уравнение (2.54). В результате получаем уравнение Гиббса — Гельмгольца для энергии Гиббса:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (2.65)$$

На основе формул — определений вида (2.56) и (2.59), а также соответствующих производных для других термодинамических функций можно получить уравнения семейства уравнений Гиббса — Гельмгольца для любых функций.

На практике удобнее пользоваться уравнениями, записанными для приращений функций. Чтобы перейти, например, к уравнению, выражающему приращение энергии Гиббса, запишем уравнение (2.65) для двух состояний системы, т.е. для  $G_1$  и  $G_2$ . Потом из уравнения для конечного состояния вычтем уравнение для начального состояния. Итоговое соотношение для приращений  $\Delta G$  и  $\Delta H$  будет иметь следующий вид:

<sup>1</sup> Частные производные легко определить графическим способом. Рассмотрим выражение  $dG = Vdp - SdT$ . Из него следует, что для  $p = \text{const}$   $dG = -SdT$ . Решая последнее уравнение графически, нетрудно получить величину  $-S$  как тангенс угла наклона графика зависимости  $G$  от  $T$ .

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.66)$$

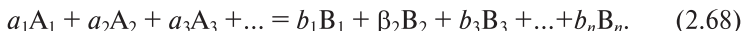
Уравнения Гиббса — Гельмгольца часто используют, при замене термодинамической функции работой, т.е.:

$$W = -\Delta H + T \left( \frac{\partial W}{\partial T} \right)_p. \quad (2.67)$$

### 2.5.3. Химический потенциал

Ранее речь шла главным образом о процессах, в которых количество вещества не изменялось. Между тем в результате любой химической реакции эти изменения происходят. Оценивать их удобно с помощью понятия о химических потенциалах.

Пусть протекает реакция, которую можно представить стехиометрическим уравнением:



Число молей вещества, входящих в систему, переменено. При этом внутренняя энергия системы меняется.

В общем случае величина любой термодинамической функции зависит от параметров состояния реакционной системы, т.е. от  $p$ ,  $V$ ,  $T$  и  $n_i$ . Например, значение энергии Гиббса меняется не только с изменением величин  $p$  и  $T$ , но и от изменения количества любого реагента. Поэтому можно записать:

$$G = f(p, T, n_{A_1} \dots n_{A_k}, n_{B_1} \dots n_{B_k}) \quad (2.69)$$

Изменение энергии Гиббса с учетом выражения (2.69) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} dG \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n(A, B)} \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n(A, B)} \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial n(A_i)} \right)_{p, T, n(A_j \neq i, B)} \cdot dn(A_i) + \dots + \\ + \left( \frac{\partial G}{\partial n(B_i)} \right)_{p, T, n(A_j, B_j)} \cdot dn(B_i) + \dots \end{aligned} \quad (2.70)$$

Здесь индексы при частных производных по  $n(A, B)$  показывают постоянство концентраций любых веществ  $(A, B)$ . Индексы  $n(A_j, B_j)$  указывают на постоянство количества любых веществ  $(A, B)$ , кроме

веществ ( $A_i, B_i$ ). Частные производные по отдельным реагентам представляют собой вклад в общее изменение энергии Гиббса, связанное с изменением в ходе реакции количества данного реагента. Эти производные обозначают символом  $\mu$  и называют *химическим потенциалом вещества*  $A_i$  или  $B_i$ .

Упуская обозначения реагентов  $A$  и  $B$  с учетом уравнений (2.64) в терминах  $\mu_i$ , выражение (2.70) можно преобразовать к следующему виду:

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (2.71)$$

Несложно показать, что член  $\sum \mu_i dn_i$  войдет в аналогичные соотношения для полных дифференциалов других термодинамических функций.

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (2.72)$$

$$dA = -pdV - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

На основании уравнений (2.72) химический потенциал можно представить, как частную производную от любой термодинамической функции состояния по количеству  $i$ -того вещества при постоянном количестве остальных индивидуальных веществ ( $n_j$ ) и постоянстве соответствующих термодинамических параметров ( $p, V, T$ ), т.е.:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j} \quad (2.73)$$

Приближенно физический смысл химического потенциала можно интерпретировать следующим образом: *химический потенциал любого компонента показывает насколько увеличивается значение термодинамической функции, характеризующей данную систему, при прибавлении к ней некоторого количества этого компонента.*

Условно величину химического потенциала относят к молю вещества.

Следует отметить, что в общем случае величина  $\mu_i$  зависит от содержания всех составляющих систему веществ. т.е.  $\mu_i = f(p, T, N_1, N_2 \dots N_k)$ . Это означает, что:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i = \sum_{i=1}^k G_i^o N_i \quad (2.74)$$

Однако для идеального газа допускают независимость химического потенциала от содержания других компонентов. Поэтому для произвольного давления идеального газа можно записать:

$$\mu_i(T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i, \quad (2.75)$$

где  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$  в смеси;

$\mu_i^{\circ}$  — химический потенциал компонента  $i$  в стандартном состоянии.

В случае раствора уравнение (2.75) будет иметь вид:

$$\mu_i(T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i, \quad (2.76)$$

где  $a_i$  — активность компонента  $i$ ;  $a_i = y_i c_i$ ,

$y_i$  — коэффициент активности, который характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от свойств его в соответствующем простейшем растворе;

$c_i$  — аналитическая концентрация растворенного вещества, выраженная<sup>1</sup> в моль/л.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 9

**9.1.** Из определения химического потенциала следует, что  $G = \sum \mu_i n_i$ . Будет ли справедливой подобная запись для таких функций как  $U$  или  $H$ , производные которых по количеству вещества также равны химическому потенциалу:

- а) будет справедлива;
- б) не будет справедлива.

**9.2.** Можно ли утверждать, что в общем случае для газовой реакционной системы:

- а)  $\Delta G \geq \Delta A$ .
- б)  $\Delta A \geq \Delta G$ .
- в)  $\Delta G > \Delta A$ .

**9.3.** Выражая энтропию через частные производные энергии Гиббса и Гельмгольца по температуре (см., например, (2.64), можно показать, что  $\Delta A = -\int_{T_1}^{T_2} S dT$ ;  $\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} S dT$ . Можно ли из сопоставления этих уравнений утверждать, что при нагревании тела в некотором диапазоне температур значения  $\Delta A$  равны  $\Delta G$ :

---

<sup>1</sup> Размерность концентрации определяет обозначение коэффициента активности. В данном случае выражение концентрации в молях на литр требует обозначение коэффициента  $y$ . См. также пояснения в подпараграфе 6.2.4.



а) можно;

б) нельзя.

**9.4.** Известно, что изменение энтропии реакции  $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$  при стандартных условиях равно  $-17$  Дж/моль. Можно ли в этой связи утверждать, что повышение температуры:

а) будет способствовать этой реакции;

б) не будет способствовать этой реакции,

## 2.5.4. Общая формула термодинамических функций

Полную форму основного уравнения термодинамики несложно получить на основе выражения (2.51), записанного для условий опыта, при которых максимальная и фактическая работы приобретают свойства функции состояния, в следующем виде:

$$TdS - \delta W_{\Phi} = dU + \delta(W_{\max} - W_{\Phi}) \quad (2.77)$$

или

$$-\delta(W_{\max} - W_{\Phi}) = dU - TdS + \delta W_{\Phi}. \quad (2.78)$$

Проинтегрируем выражение (2.78), учитывая равенство (2.13а), а также то, что производимая работа является функцией состояния. В итоге имеем:

$$-(W_{\max} - W_{\Phi}) = \Delta U - \int_{S_1}^{S_2} TdS + \int_{V_1}^{V_2} p_i dV + \sum \int_{x_1}^{x_2} X_i dx \quad (2.79)$$

Соотношение (2.79) является наиболее полным фундаментальным уравнением термодинамики. На его основе после подстановки вместо разности  $(W_{\max} - W_{\Phi})$  термодинамической функции, а вместо  $Xdx$  соответствующих обобщенных сил и координат несложно получить любые подробные выражения для термодинамических функций. Например, в химии дисперсных систем широко используется выражение для энергии Гиббса для гетерогенных процессов, учитывающее вклады поверхностного натяжения  $\Sigma$  на площадь поверхности  $s$ ; химических потенциалов  $\mu_i$  компонентов  $i$ ; числа молей  $n_i$  компонента  $i$ ; электрического потенциала  $\phi$  и количества электричества  $q$ :

$$dG = -SdT + Vdp + Sds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq. \quad (2.80)$$

Как следует из уравнения (2.77), термодинамическая функция прежде всего представляет часть полезной работы  $W_{\max} - W_{\Phi}$ , которая при заданных условиях опыта не производится, поскольку развиваемые си-

стемой силы частично или вовсе не уравновешены внешними силами. Поэтому наиболее общим определением термодинамической функции может быть следующее: *термодинамическая функция — это величина, убыль которой равна разности  $W_{\max} - W_{\phi}$  при условиях опыта делающих эту разность независимой от пути процесса.*

То состояние системы, при котором любые развиваемые системой силы уравновешены внешними силами Н. К. Путилов [20] назвал «полностью активированным». Для полностью активированной системы фактически производимая работа равна максимальной работе, что соответствует термодинамическому условию равновесия. Иначе говоря, термодинамическая функция полностью активированной системы для всех состояний системы (при любых переходах) одинакова, а убыль термодинамической функции определяет работу, которую могли бы выполнить неуравновешенные силы, если бы их стали уравновешивать.

### 2.5.5. Свойства термодинамических функций

Термодинамические функции не зависят от пути протекания процесса, но определяются начальным и конечным состояниями системы. Поэтому они обладают аддитивностью, и их относят к характеристическим функциям<sup>1</sup>, которые позволяют:

- оценивать направление процесса и условие равновесия;
- выразить любые термодинамические уравнения с привлечением частных производных по соответствующим переменным;
- связать различные, определенные экспериментально, физико-химические свойства системы с термодинамическими параметрами.

### Оценки направления процесса и условий равновесия

Оценки самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении вытекают из принципа положительной работы, который был сформулирован Нернстом. В соответствии с этим принципом самопроизвольно *протекают те процессы, при которых может быть получена положительная работа.*

В предельном случае, когда работа бесконечно мала, направление процесса может быть сведено к бесконечно малому воздействию на систему. Этот случай отвечает обратимому процессу и достижению макси-

---

<sup>1</sup> В общем случае понятие «характеристичность функции» связано с определенным набором переменных. Поэтому характеристическая функция при некотором наборе переменных может потерять это свойство при другом наборе переменных

мальной полезной работы, которую выражают для конкретных условий через соответствующую термодинамическую функцию.

Если работа процесса равна 0, то такой процесс считается равновесным. Например, изотермически равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения минимума, после чего изменения потенциала оказываются невозможными, иначе говоря равными нулю. Этому минимуму отвечает термодинамически равновесное состояние системы (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Условия равновесия системы и самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении

| Условия протекания процесса | Функция                          | Процесс                            |                               |
|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
|                             |                                  | самопроизвольный<br>$\delta W > 0$ | равновесный<br>$\delta W = 0$ |
| $V, S = const$              | $U = Q - PV$                     | $dU^* < 0$                         | $dU = 0$                      |
| $V, T = const$              | $A = U - T \times S$             | $dA < 0$                           | $dA = 0$                      |
| $S, p = const$              | $H = U + pV$                     | $dH^* < 0$                         | $dH = 0$                      |
| $p, T = const$              | $G = U + p \cdot V - T \times S$ | $dG < 0 (\Delta G < 0)$            | $dG = 0 (\Delta G = 0)$       |

Примечание. \* — для этих функций возможны исключения.

Любого исследователя интересуют направление процесса и возможность перехода системы из начального состояния в некоторое конечное состояние, важно знать, будет ли в принципе протекать процесс, который может, по мнению исследователя, привести к заданному конечному состоянию. Равновесная термодинамика, используя постулат Нернста и представления о термодинамических функциях, величина которых не зависит от механизма процесса, с успехом решает эти проблемы.

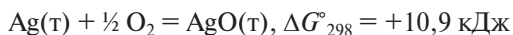
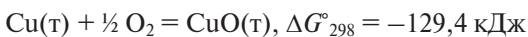
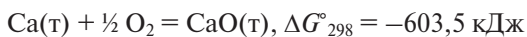
Она изучает энергетические эффекты, сопровождающие переходы системы из равновесного начального в некоторое равновесное конечное состояние. При этом неважно, как совершается процесс. Принимается, что любой процесс может протекать только в двух направлениях — прямом или обратном. Направление процесса задает непосредственно исследователь, который может, например, выразить процесс, написав стехиометрическое уравнение химической реакции. Другие направления определяют отдельные стадии (механизм процесса) на пути достижения конечного состояния. Но это не имеет значения для суждения

о конечном результате и методически обходится в термодинамике соответствующими расчетами для каждой стадии отдельно.

Основной критерий возможности процесса в термодинамике — полезная работа. Из таблицы 2.7 видно, что процесс возможен и протекает самопроизвольно, если выполняется положительная работа. Методически удобно оценивать работу, пользуясь термодинамическими функциями, которые представляют полезную работу при заданных условиях процесса. Это, в частности, означает, что если условиям процесса соответствуют постоянные значения давления и температуры, то полезную работу можно определить с помощью оценки энергии Гиббса. Изменение этой функции при самопроизвольном процессе должно быть меньше нуля, что соответствует положительной работе процесса.

Сопоставляя табличные значения для стандартных термодинамических функций можно также судить о способности реактива реагировать с другими веществами. Если реакционная система представлена смесью веществ и находится при постоянных температуре и давлении, то для оценки возможности процесса логично использовать изменение энергии Гиббса. С одной стороны, это изменение должно быть отрицательным, а с другой стороны, чем оно больше, тем легче и предпочтительнее пройдет реакция с соответствующим компонентом реакционной системы.

В качестве примера рассмотрим реакции окисления металлов кислородом.



На основании представленных данных можно заключить, что при заданных условиях самопроизвольно взаимодействовать с кислородом будут кальций и медь, а серебро нет. Можно также обосновать предпочтительное окисление кальция тем, что ему соответствует большее уменьшение энергии Гиббса.

Аналогичный анализ можно выполнить и относительно других термодинамических функций (см. табл. 2.7). Но следует заметить, что в случае оценок с использованием энтальпии или внутренней энергии возможны исключения. Это связано с тем, что химическая система стремится к состоянию, которое характеризуется с одной стороны минимальной внутренней энергией или энтальпией, а с другой стороны

максимальной неупорядоченностью (энтропией). Обе характеристики должны быть при равновесии полностью сбалансированы. Это обстоятельство в частности четко просматривается в выражении для энергии Гиббса, которое включает и энтальпию, и энтропию:

$$G = H - TS.$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 10

**10.1.** Известно, что при 25°C графит с кислородом не реагируют. Можно ли утверждать, что при названных условиях эта реакция в принципе невозможна?

- а) можно;
- б) нельзя.

**10.2.** Имеется ли принципиальная возможность осуществления процесса, если известно, что для него  $\Delta G > 0$ ?

- а) процесс возможен;
- б) процесс невозможен.

**10.3.** Может ли самопроизвольно протекать реакция в неизолированной системе при условии, что  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ :

- а) может;
- б) не может.

**10.4.** Известно, что образование воды из кислорода и водорода при стандартных условиях и температуре 25°C протекает самопроизвольно. Возможен ли этот процесс при следующих условиях:

- а) в изолированной системе;
- б) при постоянных давлении и температуре;
- в) при постоянных объеме и температуре. [16].

### 2.5.6. Соотношения между физико-химическими свойствами системы и термодинамическими параметрами

Термодинамические функции по сути их вывода можно рассматривать как эквиваленты полезной работы, которую способна выполнить система в конкретных условиях опытов. С учетом этого, а также того, что они являются характеристическими функциями, т.е. позволяют вывести любые термодинамические уравнения, термодинамические функции применяют для связывания различных, определяемых экспериментально физико-химических свойств системы с термодина-

мическими параметрами. Полученные соотношения используются в практических расчетах.

Например, по данным нетермодинамических измерений  $K_p$  и  $E$  можно рассчитать изменение энергии Гиббса. В последующем это позволяет выполнить расчеты важнейших термодинамических характеристик, в том числе  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta C_p^\circ$  и др. Для определения энергии Гиббса особенно перспективным считается применение зависимости

$$\ln K_p = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R = -\Delta G^\circ / RT. \quad (2.81)$$

Между тем имеются серьезные экспериментальные ограничения в применении этого уравнения при анализе объектов биологического происхождения. Для таких объектов температурный интервал экспериментальных исследований существенно сокращен и находится в пределах от 0 до 50°C. Это связано с разрушением биологического образца при более высоких температурах.

Взаимосвязи между термодинамическими величинами и физико-химическими свойствами системы схематически показаны на примере использования энергии Гиббса (рис. 2.5).

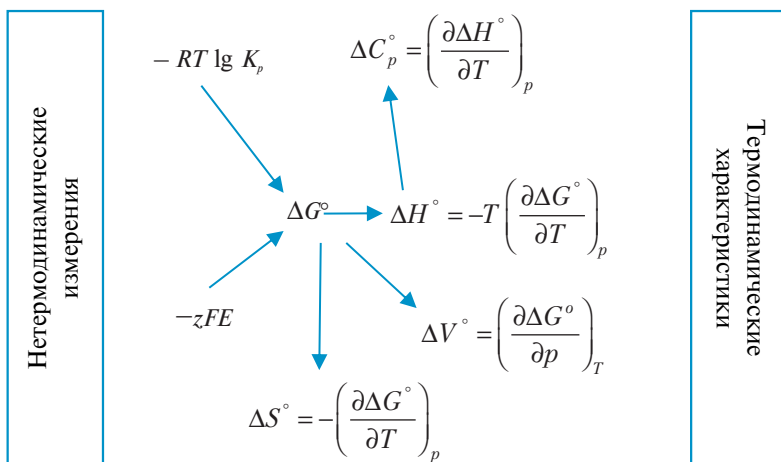


**Рис. 2.5.** Взаимосвязи между термодинамическими характеристиками и физико-химическими свойствами системы с использованием энергии Гиббса

В химической практике часто применяется равенство  $\Delta_r G = -zFE$ , которое устанавливает связь энергии Гиббса с напряжением гальванического элемента. Это равенство вытекает непосредственно из извест-

ного соотношения для максимальной полезной работы гальванического элемента ( $W_{г\bar{з}}$ ), которое представляют выражением [29]

$$W_{г\bar{з}} = zFE. \quad (2.82)$$

где  $E$  — физико-химическая характеристика, напряжение гальванического элемента, равное предельному значению разности электродных потенциалов элемента при токе, стремящемся к нулю,  $z$ -число электронов, участвующих в элементарном электродном процессе,  $F$  — число Фарадея, равное  $96485 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 11

**11.1.** *Какая именно работа должна использоваться в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процесса?*

- а) максимальная работа расширения;*
- б) максимальная полная работа;*
- в) фактическая полная работа.*

**11.2.** *Химическая реакция  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}$  протекает при 298 К и давлении 1 атм (101 325 Па). Известно, что  $\Delta G^\circ(\text{CO}) = -137,27 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) = -166,31 \text{ кДж/моль}$ . Выберите правильное утверждение:*

- а) реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.*
- б) реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении.*
- в) система находится в равновесии.*

**11.3.** *Можно ли утверждать, что в общем случае для газовой реакционной системы соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta A$ :*

- а) может быть любым;*
- б) четко определено.*

**11.4.** *Может ли уменьшиться энтропия термодинамической системы в ходе самопроизвольной химической реакции (при постоянных давлении и температуре)?*

- а) может;*
- б) не может.*

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, в чем проявляется статистический характер второго закона термодинамики.
2. Как изменится энтропия идеального газа при равновесном изотермическом сжатии?

3. В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль  $N_2$  и 2 моля  $O_2$ . Рассчитайте изменение энтропии смешения  $\Delta S$  после удаления перегородки, если исходные температуры и давления одинаковы, а  $V(N_2) = 1$  л,  $V(O_2) = 2$  л. Конечное давление равно исходному.
4. Определите  $\Delta S$  для нагревания 1 моля азота от 300 до 1000 К при постоянном давлении  $C_p = 6,4492 + 1,4125 \times 10^{-3} T - 0,807 \times 10^{-7} T^2$ .
5. На основе известных значений стандартной энергии Гиббса для реакций окисления титана и кремния определите, возможно ли окисление титана, если его нагревание выполнять в тигле, содержащем  $SiO_2$ .
6. Что такое термодинамические функции? В чем состоит методическая целесообразность применения термодинамических функций?
7. Сформулируйте принцип положительной работы (по Нернсту). Как используется этот принцип в термодинамике для решения химических задач?
8. В чем заключается физический смысл химического потенциала?
9. Чему равно изменение энергии Гельмгольца при обратимом испарении 1 кг воды?
10. Определите изменение энтропии для 5 моль олова. Примите, что для данной модификации молекула олова состоит из одного атома,  $T_{пл} = 505$  К, а теплота плавления составляет 7,2 кДж/моль.



## Глава 3

### Основные положения химической кинетики

---

Все явления природы составляют только различные виды и формы движений, видимых и невидимых (молекулярных).

Д. И. Менделеев [18]

В химической кинетике выделяют два фундаментальных раздела:

- кинетику фазовых превращений;
- кинетику химических реакций.

Кинетика фазовых превращений занимается изучением механизмов и скоростей фазовых превращений. Иногда эту область кинетики называют кинетикой гетерогенных процессов (не следует путать с кинетикой гетерогенных химических реакций, которые протекают на границе раздела различных фаз).

К числу фазовых превращений, имеющих место при обработке реагентов следует отнести прежде всего *испарение*, *возгонку* и *конденсацию* воды — процессы, определяющие *сушку* различных материалов.

Известны разные способы сушки продуктов. При тепловой сушке вода испаряется с наружной поверхности сырья (фазовый переход «жидкость — пар»). Процесс поддерживается непрерывным транспортом воды из внутренних слоев к наружным. Сублимационная сушка принципиально отличается от тепловой сушки. Сублимационная сушка основана на возгонке льда при определенных условиях. Сублимация начинается на поверхности сырья. Затем лед возгоняется внутри продукта и водяной пар по сухим капиллярам и пустотам под действием разности давлений проходит в разреженное пространство сушильной камеры (сублиматора). В последующем пар конденсируется в десублиматоре. Таким образом, возможны различные механизмы сушки.

При более подробном рассмотрении механизма сушки обычно учитывают, что вода в сырье присутствует в различных формах. Известно, например, что при сублимационной сушке полностью удаляется капиллярно- и осмотически связанная вода. Адсорбционно связанная вода удаляется лишь частично. Классификация возможных форм воды в твердых материалах приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

### Классификация возможных форм воды в твердом сырье

| Тип связи молекул воды и сырья                                                                  | Локализация в сырье                                                   | Свойства                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Химически связанная вода</b>                                                                 |                                                                       |                                                                                                                                                    |
| Химические связи: ковалентные, ионные, водородные.                                              | Гидратированные молекулы, кристаллогидраты                            | Для удаления требуется прокаливание или действие специальных химических веществ                                                                    |
| <b>Адсорбционно— связанная вода</b>                                                             |                                                                       |                                                                                                                                                    |
| Связи, определяющие физическую адсорбцию нейтральных молекул и хемосорбцию ионов $H^+$ и $OH^-$ | Полярные молекулы (обычно белков), расположенные на поверхности сырья | Характеризуется средней интенсивностью прочности связи. Предшествует диффузии воды вглубь продукта (абсорбции). Основной фактор гидратации молекул |
| <b>Капиллярно — связанная вода</b>                                                              |                                                                       |                                                                                                                                                    |
| Силы, определяющие физическую адсорбцию и капиллярную конденсацию                               | Внутренняя поверхность и частично объем капилляров и пор              | Определяет интенсивность испарения воды внутри продукта при его сушке                                                                              |
| <b>Осмотически связанная вода</b>                                                               |                                                                       |                                                                                                                                                    |
| Непрочные связи, возникающие под действием осмотического давления                               | Внутри капилляров и пор.                                              | Способствует неограниченному набухания и растворению продукта. Можно удалить ультрафильтрацией или обратным осмосом                                |
| <b>Механически захваченная вода</b>                                                             |                                                                       |                                                                                                                                                    |
| Явная связь между молекулами воды и сырья отсутствует                                           | Вода находится в пустотах структуры в свободном состоянии             | Вода захвачена механически при обработке сырья                                                                                                     |

**Кинетикой химических реакций** называется учение о механизмах и скоростях протекания химических реакций. Этот же раздел кинетики изучает зависимости скорости химической реакции от действия различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, катализаторов и пр.).

Содержание кинетики химических реакций составляют в основном следующие разделы:

- 1) формально-математическое описание скорости химической реакции, без учета механизма этой реакции (формальная кинетика);
- 2) учение о механизме химической реакции.

*Формальная кинетика* имеет дело с уравнениями концентрационной зависимости скорости химической реакции. Анализ этих формализованных уравнений позволяет определить кинетические параметры химической реакции (константу скорости, изменение концентрации реагирующих веществ и пр.) как для простых реакций, так и для отдельных стадий сложных реакций, а также классифицировать химические реакции.

Учение о *механизме химической реакции*, устанавливает характер и последовательность отдельных стадий сложной химической реакции. Вместе с тем знание механизма реакции позволяет управлять технологическим процессом, и поэтому является приоритетной задачей химической кинетики.

## 3.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### Реакционное пространство

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной*. Для гомогенных реакций реакционным пространством является реакционный объем. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной, а реакционное пространство гетерогенной реакции представляет собой границу раздела фаз. Количество вещества, реагирующего за единицу времени всегда пропорционально величине реакционного пространства: объема фаз, площади их соприкосновения.

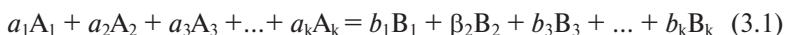
Существуют два пути изменения концентрации реагирующих веществ в реакционном пространстве:

- 1) за счет собственно, химической реакции;
- 2) за счет обмена веществом с окружающей средой.

Если массообмен с окружающей средой отсутствует, то такие реакционные системы относят к *закрытым* системам. В противном случае системы считаются *открытыми*. В настоящем пособии, если не оговорено особо, рассматриваются процессы, протекающие в закрытых системах.

### Скорость химической реакции

Пусть стехиометрическое уравнение химической реакции имеет вид:



или в краткой записи:

$$\sum a_i A_i = \sum b_i B_i, \quad (3.2)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции соответственно;

$A_i$  и  $B_i$  — исходные вещества и продукты химической реакции соответственно.

Чтобы получить выражение для скорости реакции вводят понятие степени завершенности реакции ( $\xi$ ). Формально  $\xi$  представляют как отношение изменения в результате химической реакции количества вещества<sup>1</sup>  $B_i$  к стехиометрическому коэффициенту ( $n_B$ ) при веществе  $B_i$  в стехиометрических уравнениях реакции (3.1) и (3.2):

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \quad (3.3)$$

где  $\nu_B$  и  $n_B$  — стехиометрический коэффициент и количество вещества  $B_i$  соответственно.

Номенклатурными правилами ИЮПАК рекомендуется определять *скорость реакции*<sup>2</sup> ( $\nu$ ) с известной стехиометрией через производную степени завершенности реакции по времени, отнесенную к единичному объему:

$$\nu = V^{-1} d\xi/d\tau = V^{-1} \nu_B^{-1} dn_B/d\tau \quad (3.4)$$

Это определение не зависит от выбора реагирующего вещества или условий выполнения реакции. Часто можно пренебречь изменением в ходе гомогенной химической реакции реакционного объема ( $V$ ) и принять его постоянным. В этом случае с учетом того, что  $n_B/V = c_B$ , можно получить:

$$V^{-1} d\xi/d\tau = \nu_B^{-1} dc_B/d\tau \quad (3.5)$$

В общем случае при переменном объеме величина  $dc_B/d\tau$  в уравнении (3.5) не представляет собой *скорость изменения концентрации вещества В*. В связи с этим, говоря о скорости химической реакции, более корректно использовать уравнение (3.4). Однако для реакций, которые протекают в постоянном реакционном объеме, взаимосвязь количества вещества и его концентрации выдерживается достаточно

<sup>1</sup> Здесь рассмотрен вариант с веществом  $B_i$ . Аналогично можно рассматривать вариант с веществом  $A_i$ .

<sup>2</sup> Скорость химической реакции обозначают  $r$  (rate — скорость или  $v$  — velocity — синоним rate).

строго, и поэтому правую часть выражения (3.5) можно отождествлять со скоростью химической реакции. На этом основании и для простоты изложения материала в дальнейшем будет приниматься, что *поскольку реакционный объем не изменяется, то для выражения скорости справедлива формула*

$$v = \pm v_i^{-1} dc_i/d\tau. \quad (3.6)$$

С точки зрения учения о кинетике все химические реакции обратимы. Поэтому возможны оценки скоростей реакции (3.1) как в прямом, так и в обратном направлении, т.е.

для прямой реакций:

$$v_1 = -a_i^{-1} dc_{A,i}/d\tau = +b_i^{-1} dc_{B,i}/d\tau; \quad (3.7)$$

для обратной:

$$v_2 = +a_i^{-1} dc_{A,i}/d\tau = -b_i^{-1} dc_{B,i}/d\tau, \quad (3.7 \text{ a})$$

где  $a_i$  и  $b_i$  — стехиометрические коэффициенты при компонентах  $A_i$  и  $B_i$ . Знаки «плюс» и «минус» относятся к продуктам реакции и исходным веществам, которые накапливаются и убывают соответственно.

Таким образом, *скорость гомогенной химической реакции, протекающей в реакционном пространстве постоянного объема, можно представить как изменение концентрации любого из реагирующих веществ<sup>1</sup> в единицу времени*, т.е. производную от концентрации по времени. Вместе с тем из приведенных выше уравнений следует, что *скорость химической реакции всегда положительна*, а производная концентрации по времени может быть, как положительной, так и отрицательной. Она положительна, если концентрация возрастает и отрицательна, если концентрация убывает<sup>2</sup>.

Численные значения скорости в любой момент времени должны отличаться, поскольку при постоянных внешних условиях количество

<sup>1</sup> Простые вещества и химические соединения, вступающие во взаимодействие друг с другом, называются *исходными веществами*. Конечные вещества, получающиеся в результате этого взаимодействия и не претерпевающие в дальнейшем каких-либо химических превращений, называются *продуктами химической реакции*. Вещества, появляющиеся в одних и исчезающие в других стадиях процесса, называются *промежуточными веществами*, а реакции образования промежуточных веществ называются *промежуточными реакциями*.

<sup>2</sup> Формально это обстоятельство можно связать с тем, что в соответствии с рекомендациями Совета ИЮПАК (комиссия по чистой и прикладной химии) стехиометрические коэффициенты считаются отрицательными для реагирующих веществ и положительными для продуктов реакции.

реагирующих веществ изменяется. Поэтому различают среднюю и истинную скорости химической реакции<sup>1</sup>. Истинную скорость представляют выражениями вида (3.6) и относят к определенному моменту времени.

Выражение для средней скорости имеет общий вид:

$$v_{\text{cp}} = \pm \Delta c_i / (v_i \Delta \tau) \quad (3.8)$$

Среднюю скорость относят к строго конкретному промежутку времени. Размерность средней скорости — [концентрация] × [время<sup>-1</sup>].

Для реакций в газовой фазе количество реагирующих веществ часто выражают через парциальные давления. В этом случае уравнениям (3.6) и (3.8) будут соответствовать следующие равенства:

$$v = \pm dp_i / (v_i d\tau) \text{ и } v_{\text{cp}} = \pm \Delta p_i / (v_i \Delta \tau). \quad (3.9)$$

Следует отметить, что скорость гетерогенной реакции определяют, как количество вещества (моль), реагирующее на единице поверхности (см<sup>2</sup>, м<sup>2</sup>) за единицу времени (с, мин, час).

$$v_{\text{cp}} = \pm \Delta n_i / (s \Delta \tau). \quad (3.9a)$$

Примером размерности в этом случае может быть [моль/с · см<sup>2</sup>].

### Элементарные реакции (простые реакции)

Элементарная реакция — совокупность большого числа однотипных элементарных актов химического превращения. В результате элементарного акта образуются конечные или промежуточные продукты. Элементарную химическую реакцию можно представить в общем виде следующим образом:



Скорость элементарной реакции соответствует числу однотипных элементарных актов химических превращений за единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства. Поэтому скорость простой реакции определяется исключительно концентрацией исходных веществ и не зависит от концентрации продуктов. Если это не так, рассматриваемую реакцию следует отнести к сложным химическим реакциям.

Важной характеристикой простых реакций является *молекулярность*. Под *молекулярностью* понимают число молекул, участвующих

<sup>1</sup> Усматривается формальное сходство выражений для скорости химической реакции и кинематической скорости. Наибольшее значение имеет истинная скорость.

в элементарном акте. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные химические реакции.

К *мономолекулярным* относят те реакции, в которых в элементарном акте участвует только одна молекула. Примерами таких реакций могут быть реакции распада или изомеризации.

К *бимолекулярным* реакциям относят те реакции, в которых в элементарном акте участвуют две молекулы.

К *тримолекулярным* реакциям относят те реакции, в которых в элементарном акте участвуют три молекулы. Это довольно редкий случай, так как одновременная встреча и химическое взаимодействие для трех молекул имеют небольшую вероятность. Примером тримолекулярной реакции может служить реакция:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ .

Надо отметить, что большинство простых реакций являются бимолекулярными или мономолекулярными. Реакции более высокой молекулярности чем тримолекулярные неизвестны. Если из стехиометрического уравнения следует, что взаимодействует большое число молекул реакцию нельзя рассматривать как простую. Это сложная реакция, включающая ряд простых реакций.

### Сложные реакции

Реакции, в которых можно выделить больше одной стадии, являются сложными реакциями. *Последовательность стадий представляет механизм сложной реакции.* В число стадий включают как основные стадии:

- транспорт реагирующих веществ;
- адсорбцию (десорбцию) реагирующих веществ;
- элементарные акты;
- предшествующие реакции.

Одна из стадий часто оказывается медленнее других (лимитирующая). В этом случае именно она определяет кинетику сложной химической реакции в целом (случай последовательных реакций).

Известно очень мало простых реакций, в результате которых получаются конечные продукты непосредственно из исходных веществ. В природе подавляющее большинство реакций — это сложные реакции. Часто элементарные реакции на отдельных стадиях идут через образование либо промежуточного продукта, называемого активированным комплексом, либо активных частиц. Для бимолекулярных реакций время жизни активированного комплекса не превышает времени столкновения и составляет примерно  $10^{-13}$  с.

Значительный интерес при изучении сложных химических реакций вызывает проблема обратимости. Любая реакция протекает одновре-

менно в прямом и в обратном направлении до достижения равновесия. В начальный момент времени благодаря высокой концентрации исходных веществ скорость прямой реакции много выше скорости обратной реакции. В последующем скорости обоих процессов выравниваются, и при достижении равновесия общая скорость реакции оказывается равной нулю. Если при достижении равновесия в смеси будут находиться в соразмерных количествах исходные вещества и продукты, то реакцию считают кинетически обратимой (или кинетически двухсторонней). Если количеством исходных веществ можно пренебречь, реакцию считают кинетически необратимой (кинетически односторонней).

### 3.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС (ЗДМ)

Кинетический закон действующих масс записывается для гомогенных химических реакций, описываемых стехиометрическим уравнением (3.1), следующим образом:

$$1) \text{ для простых реакций } v_1 = k_1 c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} c_{A_3}^{a_3} \quad (3.11)$$

$$2) \text{ сложных реакций } v_1 = k_1 c_A^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_k}^{n_k} \quad (3.11a)$$

где  $v_1$  — скорость прямой реакции в некоторый момент времени;  
 $k_1$  — коэффициент пропорциональности (*константа скорости*);  
 $c_i$  — текущие концентрации реагирующих веществ;  
 $n_1, n_2 \dots n_k$  — *частные порядки реакции* по конкретным реагентам.

Нередко рассматривают и *общий порядок реакции*, который представляют, как сумму частных порядков, т.е.:

$$n_{\text{общ}} = \sum n_i. \quad (3.12)$$

Физический смысл коэффициента  $k_1$  состоит в том, что он соответствует скорости химической реакции при условии, что концентрации исходных веществ равны единице. Поэтому нередко этот коэффициент называют *удельной скоростью* химической реакции. Величина  $k_1$  для простых реакций зависит от природы реагирующих веществ и температуры, при которой протекает реакция. В случае сложных реакций константа скорости оказывается комбинацией констант скоростей промежуточных стадий. Поэтому она может зависеть как от температуры, так и от концентрации реагирующих веществ.

Для простых реакций порядок обычно совпадает с молекулярностью реакции, которая определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте. Порядок сложной реакции зависит от ее механизма. По-



этому факторы, определяющие механизм процесса (температура, агрегатные состояния реагирующих веществ, наличие катализаторов и пр.) могут влиять на величину порядка реакции. Величина порядка реакции может быть нулевой, целочисленной или дробной. Дробные порядки реакции чаще всего встречаются у гетерогенных химических реакций.

Порядок химической реакции является важнейшей кинетической характеристикой. Знание значений порядков реакции необходимо для математической обработки результатов кинетических измерений и установления механизма химической реакции.

Как видно из уравнения (3.11), в случае простых реакций скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам реакций. Это выражение в литературе известно также под названиями<sup>1</sup> «основной постулат химической кинетики», закон Гульдберга — Вааге (1867) и реже закон Бекетова (1865).

Следует отметить, что если реакция сложная и протекает в несколько стадий, то основной постулат химической кинетики выполняется для каждой стадии.

Также в случае сложных гетерогенных реакций концентрации твердых веществ не учитывают. Поэтому в выражении для ЗДМ скорость химической реакции оказывается прямо пропорциональной концентрациям жидких или газообразных веществ, возведенных в степени, равные частным порядкам реакции. Ниже приведены примеры записи уравнений ЗДМ для реакций с участием твердых веществ:



## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 12

*Выберите и обоснуйте правильный ответ.*

**12.1.** *Имеется ли принципиальная возможность протекания реакции, если известно, что  $\Delta_r G > 0$ :*

- а) имеется;*
- б) не имеется.*

---

<sup>1</sup> Н.Н. Бекетов — профессор Харьковского университета в 1865 г., впервые установил зависимость направления и скорости газовых химических реакций от давления. Поэтому считают, что он одним из первых подошел к формулировке закона действующих масс. Некоторые авторы считают, что К. Гульдберг и П. Вааге открыли этот закон на год раньше, но их мнение оспаривается в отечественной литературе. В частности, согласно источникам [13] Гульдберг и Вааге сформулировали его в общей форме только в 1867 г.

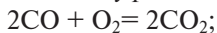
**12.2.** В общем случае скорость химической реакции представляют формально как:

- а) производную от степени завершенности реакции по времени;
- б) производную от концентрации любого из реагентов по времени;
- в) отношение изменения концентрации любого из реагентов к некоторому промежутку времени.

**12.3.** Константа скорости простой химической реакции зависит от:

- а) внешних факторов (температуры, давления и пр.);
- б) изменения концентрации реагирующих веществ;
- в) суммарного действия всех факторов, включая изменение концентрации.

**12.4.** Чему равен общий порядок элементарной реакции?



- а) 3;
- б) 5.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
2. Какова роль термодинамических оценок для выяснения механизма химической реакции?
3. Что такое молекулярность реакции? Чем отличаются понятия «молекулярность» и «порядок» химической реакции?
4. Для каких реакций и почему порядок реакции совпадает с молекулярностью этой реакции?
5. Можно ли считать скорость реакции отрицательной величиной, если она выражена равенством  $v = -dc/d\tau$ ? Что показывает это равенство?
6. Что такое реакционное пространство? Какие факторы приводят к изменению концентрации вещества в реакционном пространстве?
7. Что такое степень завершенности химической реакции? В каких случаях следует использовать эту характеристику?
8. Какие факторы в общем случае определяют порядок химической реакции? Может ли порядок реакции изменяться в ходе реакции?
9. Поясните, почему в общем случае химические реакции считают кинетически обратимыми.

## Глава 4

# Химическое равновесие

---

Абстрагируя (а именно, игнорируя флуктуации), в термодинамике считают, что тело находится в равновесном состоянии, если все характеризующие его признаки (без влияния извне каких-либо процессов) во всех участках тела будут оставаться неизменными сколь угодно долго.

К. Путилов

Химическое равновесие — это особая разновидность состояния химической реакционной системы в отсутствие внешнего воздействия. Оно характеризуется таким составом системы, который обеспечивает протекание обратимых реакций между составляющими систему веществами, а также неизменность во времени параметров состояния системы и вследствие этого — максимальную устойчивость системы.

Химическое равновесие обладает подвижностью и способно самопроизвольно восстанавливаться после небольших отклонений от состояния равновесия. Естественно, что состав реакционной равновесной системы постоянен до тех пор, пока сохраняются условия его существования.

Рассматривать химическое равновесие можно с двух позиций: с кинетической и термодинамической. Это непосредственно вытекает из того, что любую химическую реакцию можно описывать как с позиций кинетики, так и с позиций термодинамики.

### 4.1. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

#### Кинетический (динамический) характер химического равновесия

Из кинетики известно, что химические реакции одновременно с разными конечными скоростями протекают в двух направлениях — в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в об-

ратном направлении (обратная реакция). Вследствие этого явления, называемого *химической обратимостью*, реакция никогда до конца не доходит. В тот момент, когда скорости прямого и обратного процессов сравниваются, наступает химическое равновесие. Хорошо демонстрирует кинетический (динамический) характер химического равновесия вывод константы равновесия на основе применения закона действующих масс. В соответствии с этим законом для простой реакции можно записать:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + a_3A_3 + \dots + a_kA_k = b_1B_1 + b_2B_2 + b_3B_3 + \dots + b_kB_k, \quad (4.1)$$

$$v_1 = k_1 c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots c_{A_k}^{a_k} \text{ — прямая реакция,} \quad (4.2)$$

$$v_2 = k_2 c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots c_{B_k}^{b_k} \text{ — обратная реакция.} \quad (4.3)$$

Поскольку условием равновесия является равенство  $v_1 = v_2$ , то, приравняв правые части уравнений (4.2) и (4.3), имеем:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod c_{B_i}^{b_i}}{\prod c_{A_i}^{a_i}} = K_c. \quad (4.4)$$

где  $K_c$  — константа равновесия, постоянная величина, характеризующая реакцию (4.1). Подстрочный индекс  $c$  в обозначении константы равновесия указывает, что эта константа является концентрационной и определена через концентрации веществ. Если воспользоваться соотношением концентрации и активности вещества (типа  $a = \gamma c$ ) и определить константу через активности веществ, тогда выражение для нее примет вид  $K_T = \frac{\prod a_{B_i}^{b_i}}{\prod a_{A_i}^{a_i}}$  и она будет называться термодинамической.

Физический смысл константы равновесия можно связать с тем, что она показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции больше константы скорости обратной реакции (см. равенство 4.4).

С учетом вытекающей из уравнения состояния идеального газа (1.3) взаимосвязи парциальных давлений реагирующих газов и их концентраций формулу (4.4) можно представить, заменив концентрации соответствующих веществ их парциальными равновесными давлениями ( $\bar{p}_i$ ):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod p_{B_i}^{-b_i}}{\prod p_{A_i}^{-a_i}} = K_p. \quad (4.5)$$

Для любой реакции диссоциации константу равновесия можно выразить через *степень диссоциации*  $\alpha$  — долю (от исходного количества) продиссоциировавших молекул вещества. Для соединения вида МА (где М и А однозарядные катион и анион соответственно) можно записать реакцию диссоциации:  $MA = M^+ + A^-$ . Поэтому константа равновесия, соответствует константе диссоциации и равняется:

$$K_{\text{дисс}} = K = \frac{C_{M^+} C_{A^-}}{C_{MA}} \quad (4.6)$$

Если принять, что аналитическая концентрация растворенной соли МА равна  $c_{\text{ан}}$ , то с учетом того, что  $c_{M^+} = c_{A^-} = \alpha c_{\text{ан}}$ , а концентрация недиссоциированных молекул растворенного вещества  $c_{MA}$  равна  $(1 - \alpha)c_{\text{ан}}$ , получим:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c_{\text{ан}}}{1 - \alpha} \quad (4.7)$$

Формула (4.7) представляет собой известное выражение для закона разбавления Оствальда (для бинарного электролита).

Итак, в равновесном состоянии, при неизменных термодинамических условиях реакции концентрации реагирующих веществ оказываются постоянными и, как следует из закона действующих масс, соответствуют некоторому отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

### Термодинамический характер химического равновесия

С термодинамической точки зрения любые химические реакции необратимы, поскольку до наступления равновесия они протекают с изменением энтропии и конечными скоростями. Тем не менее, можно мысленно представить, что эти реакции в обоих направлениях протекают бесконечно медленно, через равновесные состояния. Это означает, что при постоянстве концентраций и неизменных внешних условиях они термодинамически обратимы, а равновесная реакционная система должна характеризоваться общими условиями термодинамического равновесия. Эти условия для конкретной ситуации представлены в табл. 2.7.

Например, если равновесная реакционная система находится при постоянных давлении и температуре, то условием равновесия для этой системы будет равенство нулю изменения энергии Гиббса, т.е.  $\Delta G = 0$ .

Гетерогенную систему удобно характеризовать термодинамическими условиями равновесия, выраженными с помощью представлений о химическом потенциале, т.е.:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (4.8)$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 13

**13.1.** *Представление об обратимых и необратимых реакциях в химической кинетике и в химической термодинамике:*

- а) взаимно соответствуют;
- б) не соответствуют друг другу.

## 4.2. ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Особенно выразительно двойственная природа химического равновесия проявляется при рассмотрении вывода изотермы химической реакции.

Рассмотрим уравнение химической реакции, записанное в общем виде (см. выражение (4.1)).

Предположим, что реакция протекает в газовой фазе при постоянных температуре и давлении. Пусть реагенты имеют свойства идеального газа. В этом случае изменение энергии Гиббса при температуре  $T$  можно выразить уравнением:

$$\Delta G = b_1\mu(B_1) + b_2\mu(B_2) + \dots - (a_1\mu(A_1) + a_2\mu(A_2) + \dots) \quad (4.9)$$

Обозначим  $\mu(A_i)$  через  $\mu_i(T)$ , а  $\mu(B_j)$  через  $\mu_j(T)$ . Используя эти обозначения, на основании (2.75) можно записать:

$$\mu_{i,j}(T) = \mu_{i,j}^0(T) + RT \ln p(A_i, B_j),$$

а также:

$$\Delta G = \Sigma [b_j \mu_j^0(T)] + RT \Sigma [b_j \ln p(B_j)] - \Sigma [a_i \mu_i^0(T) - RT \Sigma [a_i \ln p(A_i)]] \quad (4.10)$$

Обозначим:

$$\Sigma [b_j \mu_j^0(T)] - \Sigma [a_i \mu_i^0(T)] = \Delta G^0, \quad (4.11)$$

где  $\Delta G^0$  — постоянная для данной температуры величина, а также:

$$\prod p_{B_i}^{b_i} = p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2} \dots \text{ и } \prod p_{A_i}^{a_i} = p_{A_1}^{a_1} \cdot p_{A_2}^{a_2} \dots \quad (4.12)$$

С учетом введенных обозначений уравнение (4.10) примет вид:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} \quad (4.13)$$

Для равновесных условий  $\Delta G = 0$ , поэтому

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}}, \text{ а также } \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} \quad (4.14)$$

Поскольку  $\Delta G^\circ$  и  $RT$  постоянны, то и отношение  $\frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}}$  есть величина постоянная, соответствующая, как видно из уравнения (4.5), константе равновесия реакции (4.1), т.е.:  $\frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} = K_p$ . С учетом этого соотношения и формул (4.14) нетрудно найти связь между изменением энергии Гиббса и величиной  $K_p$ , которая имеет вид:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (4.15)$$

Сопоставляя уравнения (4.13) и (4.14) можно получить выражение:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} + RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} \quad (4.16)$$

С учетом (4.15) имеем:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}} \quad (4.17)$$

Последнее уравнение называется *уравнением изотермы химической реакции*. Его часто используют для оценки направленности реакции при различных исходных составах реакционной смеси. Для этого сравнивают значения  $K_p$  и  $\frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}}$ . Если константа равновесия превышает отношение заданных парциальных давлений (или концентраций), то  $\Delta G < 0$  и, как видно из табл. 2.7, реакция пойдет в прямом направле-

нии. Если наоборот, тогда  $\Delta G > 0$  и следует ожидать, что реакция пойдет в противоположном направлении.

Величина константы равновесия зависит от способа выражения концентраций веществ, образующих равновесную систему. Используя уравнение состояния идеального газа  $p = cRT$ , нетрудно перейти к выражению изотермы химической реакции с концентрационной константой равновесия, а с учетом связи между активностью вещества и его аналитической концентрацией — к записи изотермы с термодинамической константой равновесия.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 14

**14.1.** Можно ли утверждать, имея в виду равенство  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ , что при постоянных температуре и давлении постоянными окажутся и значения равновесных давлений, которые определяют константу равновесия?

а) можно;

б) нельзя.

**14.2.** Как изменится соотношение между парциальными давлениями отдельных газов, в равновесной газовой системе при увеличении общего давления?

а) увеличится;

б) не изменится.

## 4.3. ИЗОБАРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ)

С изменением температуры положение равновесия химической реакции смещается. Поэтому константа равновесия является функцией температуры. Количественно смещение химического равновесия при изменении температуры удобно проанализировать, рассматривая температурную зависимость константы химического равновесия на примере константы  $K_p$ .

Для этого рассмотрим уравнение изотермы химической реакции

(4.17). Отношение  $\frac{Pr_{B_j}^{b_j}}{Pr_{A_i}^{a_i}}$  содержит произвольно задаваемые давления

и поэтому от температуры не зависит. Учитывая это, продифференцируем уравнение изотермы по температуре и получим



$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \frac{\prod p_{B_i}^{b_i}}{\prod p_{A_i}^{a_i}} - R \ln K_p - RT \ln \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p. \quad (4.18)$$

Подставим выражения для  $\Delta G$  и  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ , представленные уравнениями (4.17) и (4.18) соответственно в уравнение Гиббса — Гельмгольца (2.66)  $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ . После некоторых преобразований полу-

ченного уравнения приходим к дифференциальной форме *уравнения изобары химической реакции* (изобара Вант-Гоффа):

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT}. \quad (4.19)$$

Аналогично, рассматривая процесс при постоянных объеме и температуре, можно вывести уравнение *изохоры химической реакции*, которое имеет вид:

$$\frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{d \ln K_c}{dT}. \quad (4.20)$$

Дифференциальная форма изобары для практической работы неудобна. Поэтому ее обычно представляют в интегральной форме. Для этого разделим переменные и проинтегрируем уравнение (4.19):

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (4.21)$$

Чтобы проинтегрировать это уравнение, надо знать зависимость теплового эффекта от температуры. При небольшом изменении температуры можно принять, что  $\Delta H$  постоянна. Тогда результатом интегрирования будет следующее:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B. \quad (4.22)$$

С учетом того, что  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ , а также  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  имеем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (4.23)$$

Рассматривая влияние температуры, следует помнить, что речь по-прежнему идет об изотермических реакциях. Иначе говоря, температура процесса может быть разная, но в конкретном случае процесс проходит при постоянной температуре.

Из уравнений (4.23) видно, что в том случае, когда тепловой эффект реакции не зависит от температуры, график зависимости  $\ln K_p$  от  $1/T$  представляет собой прямую с отрицательным градиентом (наклон прямой направлен слева направо (рис. 4.1)).

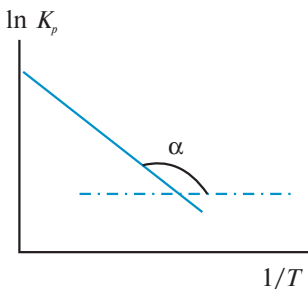


**Рис. 4.1.** Зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$

Из рисунка видно, что тангенс угла наклона прямой должен равняться  $-\Delta H/R$ , а точка пересечения графика с осью координат дает величину  $B$  равную  $\Delta S/R$ .

### Принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье)

Следует отметить, что уравнения изобары, а также изохоры являются частными количественными аналогами общего физико-химического правила, называемого *принцип подвижного равновесия* (принцип Ле Шателье).

Принцип формулируется следующим образом: *если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющее состояние равновесия, то усилится то из направлений процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия.*

В общем случае принцип подвижного равновесия связан с оценкой величины работы процесса. Если  $\delta W = 0$  (или  $dH = 0$  при  $p = \text{const}$ ), то процесс равновесный, в противном случае идет неравновесный процесс.

Характер неравновесного процесса можно раскрыть при анализе изобары. Действительно, уравнение (4.23) показывает, что градиент логарифма константы равновесия по температуре  $d \ln K_p / dt$  отрицательный для экзотермических реакций, но положительный для эндотермических реакций. Отрицательный градиент означает, что *константа равновесия*

с увеличением температуры уменьшается. Это обстоятельство в частности объясняет, почему равновесие смещается в случае эндотермической реакции в сторону образования продуктов, а в случае экзотермической реакции в сторону образования реагентов.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 15

*Выберите правильный ответ и обоснуйте его.*

**15.1.** Если одновременно уменьшить давление и повысить температуру в реакторе в случае эндотермической реакции  $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) = \text{CO}(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ})$ , равновесие сместится в сторону:

- а) образования продуктов реакции;
- б) образования исходных веществ;
- в) для ответа приведенной информации недостаточно.

**15.2.** Можно ли равновесие в системе, куда входят вода, толуол и хорошо растворимое в воде вещество В описать с помощью химических потенциалов?

- а) нельзя;
- б) можно, но химические потенциалы вещества В в толуоле и воде различаются.
- в) можно, химические потенциалы вещества В в обеих фазах одинаковы.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему химическое равновесие можно рассматривать как с позиций термодинамики, так и с позиций кинетики? Приведите кинетические и термодинамические условия химического равновесия.
2. Каким образом можно с помощью изотермы химической реакции оценить направление этой реакции?
3. Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при 693 К равна 50. Будет ли происходить образование йодоводорода, если исходные концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  соответственно моль/л: 2, 5, и 10?
4. Как константа равновесия зависит от температуры? Приведите анализ уравнения изобары.
5. Вычислите константу равновесия для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$  при 750 К, если при 25 °С  $K_p = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^2$ , а  $\Delta H(750) = -103,5 \text{ кДж}$ .
6. Вычислите константу равновесия для реакции  $3\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$  протекающей при стандартных условиях, принимая, что газы идеальные.

## Глава 5

# Термодинамика межфазных переходов и равновесий

---

Понятие о фазах и компонентах, оказавшиеся в высшей степени плодотворными ... внесли простоту и единство в сложную область химических превращений, создали возможность рациональной классификации и наглядного графического изображения.

Н. С. Курнаков

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

Фазой в термодинамике называется *часть термодинамической системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами и ограниченная от других частей системы (фазы) поверхностью раздела*. Фаза, как понятие термодинамической системы, относится к объектам достаточно большого объема. При этом предполагается, что специфические свойства молекул, атомов, ионов, расположенных на поверхности раздела, не сказываются на свойствах всей системы в целом. Принимается также, что вещества, отличающиеся разным строением, но имеющие одинаковый элементный состав образуют разные фазы. Примером может служить смесь из карбона, графита и алмаза. Названные вещества образованы углеродом, но имеют разное строение. Поэтому для такой смеси следует принять наличие трех фаз. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Природные системы являются гетерофазными, поскольку идеально чистых веществ, лишенных примесей иного агрегатного состава в природе не существует. Даже газы, образующие атмосферу Земли, содержат мельчайшие частички жидкости или твердого тела, и только в результа-

те трудоемкой искусственной очистки удастся получить системы с достаточной степенью приближения к негетерофазным (монофазным) системам.

Вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях или кристаллических модификациях, способны самопроизвольно при некоторых условиях существования переходить из одной фазы в другую (*фазовые переходы*).

Различают фазовые переходы первого и второго рода. К первым относят, переходы из одного агрегатного состояния в другое, а также полиморфные переходы (табл. 5.1). Для переходов первого рода характерны значительные теплоты процесса, изменение удельного объема и скачкообразный переход вещества из исходного состояния в конечное. Поэтому в качестве определяющих характеристик фазовых переходов первого рода обычно рассматривают тепловой эффект, а также соотношение между исходным и конечным объемом системы. Краткая характеристика важнейших фазовых переходов первого рода приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Характеристика важнейших фазовых переходов**

| Температурный режим                                                                                                                                 | Граница раздела | Тепловой эффект | $\frac{V_{исх}}{V_{кон}}$ | Обратный процесс           | Равновесный процесс |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|
| <b>Сублимация</b> (возгонка) — переход вещества из твердого состояния в пар с последующей конденсацией твердого вещества на охлажденной поверхности |                 |                 |                           |                            |                     |
| Нагревание                                                                                                                                          | т — пар         | $> 0$           | $V_{т,1} \approx V_{т,2}$ | Десублимация               |                     |
| <b>Испарение</b> переход вещества из жидкого состояния в состояние пара                                                                             |                 |                 |                           |                            |                     |
| Нагревание                                                                                                                                          | ж — пар         | $> 0$           | $V_{ж} < V_{п}$           | Конденсация                | Кипение             |
| <b>Конденсация'</b> — образование жидкости из паров некоторого вещества                                                                             |                 |                 |                           |                            |                     |
| Охлаждение                                                                                                                                          | пар — ж         | $< 0$           | $V_{п} >> V_{ж}$          | Испарение                  | —                   |
| <b>Кристаллизация</b> — переход вещества из газообразного, жидкого, твердого аморфного состояния в кристаллическое состояние                        |                 |                 |                           |                            |                     |
| Охлаждение                                                                                                                                          | пар — т         | $< 0$           | $V_{п} >> V_{т}$          | Возгонка                   | —                   |
|                                                                                                                                                     | ж — т           |                 | $V_{ж} \approx V_{т}$     | Плавление                  | Плавление           |
|                                                                                                                                                     | не выражена     |                 | $V_{т,1} \approx V_{т,2}$ | Рекристаллизация           | —                   |
| <b>Плавление</b> — переход вещества из твердого состояния в жидкое                                                                                  |                 |                 |                           |                            |                     |
| Нагревание                                                                                                                                          | т — ж           | $> 0$           | $V_{т} \approx V_{ж}$     | Кристаллизация из расплава | Плавление           |

<sup>1</sup> Иногда термином конденсация химическая называют образование малорастворимого вещества в растворе.

| Температурный режим                                                                                                                                                | Граница раздела           | Тепловой эффект                   | $\frac{V_{исх}}{V_{кон}}$ | Обратный процесс                          | Равновесный процесс           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>Растворение</b> — переход вещества под действием растворителя из твердого, газообразного или жидкого состояния в ионно–молекулярное состояние в жидком растворе |                           |                                   |                           |                                           |                               |
| Определяется конкретным процессом                                                                                                                                  | т – ж;<br>г – ж,<br>ж – ж | Определяется конкретным процессом |                           | Кристаллизация<br>Дегазация<br>Расслоение | Ионно–молекулярное равновесие |
| <b>Полиморфные переходы</b> (разновидность кристаллизации) — переход вещества из одной кристаллической модификации в другую кристаллическую модификацию.           |                           |                                   |                           |                                           |                               |
| Не меняется                                                                                                                                                        | Не выражена               |                                   | $V_{т1} \approx V_{п2}$   | Кристаллизация                            | —                             |

Следует отметить, что из представленных в таблице фазовых переходов наименее изученными являются полиморфные переходы. Но в последнее время интерес к ним возрастает. Полиморфные переходы обычно возникают при изменении температуры или концентраций отдельных компонентов системы.

Ярким примером полиморфных переходов являются процессы, возникающие в жидких кристаллах, образованных *амфифильными*<sup>1</sup> веществами (например, мылами) при изменении концентрации воды (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Полиморфизм в системах, образованных амфифильными молекулами и водой по данным Г. Браун и Дж. Уолкен<sup>2</sup>**

| H <sub>2</sub> O, % | Физическое состояние | Структура                                     | Специфические свойства           | Молекулярное движение |
|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 0                   | Кристаллическое      | Трехмерная, твердое тело                      | Непрозрачные                     | Отсутствует           |
| 5–22                | Жидкие кристаллы     | Одномерная ламеллярная                        | Прозрачная, текучая, маловязкая  | В двух направлениях   |
| 23–40               | Жидкие кристаллы     | Трехмерная кубическая или гранецентрированная | Прозрачная, ломкая, очень вязкая | Отсутствует           |

<sup>1</sup> Амфифильные вещества представлены, как правило, органическими дифильными молекулами ПАВ, имеющими гидрофильные полярные группы и гидрофобный неполярный радикал. Это позволяет им адсорбироваться на любых поверхностях, образуя тонкие пленки со специфическими свойствами.

<sup>2</sup> Браун, Г. Жидкие кристаллы и биологические структуры / Г. Браун, Дж. Уолкен. — Москва: Мир, 1982. С. 198.

| $\text{H}_2\text{O}, \%$ | Физическое состояние | Структура   | Специфические свойства | Молекулярное движение |
|--------------------------|----------------------|-------------|------------------------|-----------------------|
| 34–80                    | Жидкие кристаллы     | Двумерная   | Прозрачная, вязкая     | В одном направлении   |
| 30–99,9                  | Лиофильный золь      | Отсутствует | Прозрачная, текучая    | Броуновское движение  |
| > 99,9                   | Истинный раствор     | Отсутствует | Прозрачная, текучая    | Тепловое движение     |

Фазовые переходы 2-го рода представляют процессы, связанные с изменением свойств вещества. Переходы совершаются плавно, без скачков и без выделения или поглощения теплоты. Энтропия и энергия Гиббса изменяются непрерывно, в то время как теплоемкость и некоторые другие характеристики меняются скачком. К этому типу переходов относят переходы, связанные со сверхпроводимостью и сверхтекучестью, а также переходы парамагнетика в ферромагнетик, диэлектрика в сегнетоэлектрик.

Фазовые переходы продолжаются до установления динамического равновесия между веществами, которые находятся в различных фазах, **Фазовые равновесия** — *термодинамические равновесия в многофазных гетерогенных системах, характеризующиеся обратимыми переходами вещества из одной фазы в другую*. Эти равновесия принято описывать с помощью *правила фаз Гиббса* и понятий *компоненты, число степеней свободы*.

**Компоненты** — составляющие многофазную систему вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы. Понятие компоненты, с одной стороны, тождественно понятию *вещество* — составная часть системы, а с другой стороны, математическому понятию *независимая переменная*. Различие между веществом, как составной частью системы и математическим понятием компонента, неплохо выявляется при оценке числа компонентов.

**Число компонентов ( $k$ )** оценивается с учетом числа уравнений, связывающих равновесные концентрации или пропорциональные им относительные парциальные давления<sup>1</sup>. Иначе говоря, число компонентов показывает наименьшее число индивидуальных химических веществ, достаточное для образования всех фаз исследуемой системы. В большинстве случаев между составляющими веществами устанавливается химическое равновесие, которое характеризуется количествен-

<sup>1</sup> Таким образом, здесь не идет речь о стехиометрических уравнениях.

ными соотношениями. Эти соотношения<sup>1</sup> в конечном итоге и определяют число компонентов.

Следует отметить, что при расчете числа компонентов учитываются не стехиометрические уравнения, а количественные соотношения между отдельными веществами равновесной системы. немалую роль играют способ образования и условия существования системы.

Например, как видно из табл. 5.3, равновесную систему на основе  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , а также  $\text{NH}_3$  можно получить двумя способами соответственно реакциям:

- 1)  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ;
- 2)  $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ .

Различие между ними — в числе уравнений, связывающих три вещества, образующих смесь. В первом случае все вещества взяты в произвольном количестве, но их равновесные концентрации (парциальные давления' $p$ ) связаны между собой одним уравнением. Поэтому число компонентов оценивается из равенства:  $3-1 = 2$ .

Во втором случае концентрации (парциальные давления) этих же веществ определены двумя уравнениями. Поэтому число компонентов оказывается равным единице. Это означает, что для получения равновесной системы достаточно взять только аммиак, при разложении которого получают азот и водород, причем в количествах, удовлетворяющих показанной выше стехиометрии.

Ниже, в табл. 5.3, приводится подборка наиболее важных специфичных факторов, которые следует учитывать при оценке числа компонентов равновесной системы, состоящей из  $B$  вещества.

Таблица 5.3

**Факторы, определяющие число компонентов**

| Система, пример                                                                                                            | Специфичные факторы                                       | Количественное соотношение                                                    | Число компонентов                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Смесь не взаимодействующих веществ (инертные газы)                                                                         | Отсутствуют                                               | Отсутствует                                                                   | $k = B$                          |
| Однофазная смесь произвольных количеств веществ, находящихся в равновесии<br>( $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ) | Равновесие характеризуется законом действующих масс (ЗДМ) | $K = \frac{\bar{p}(\text{NH}_3)^2}{\bar{p}(\text{N}_2)\bar{p}(\text{H}_2)^3}$ | $k = B - 1$<br>$k = 3 - 1 = 2^*$ |

<sup>1</sup> Названные соотношения должны быть независимыми уравнениями, основным признаком которых является невозможность вывести их из других уравнений, описывающих данную систему.



| Система, пример                                                                                                                                                                                                          | Специфичные факторы                                                       | Количественное соотношение                                                                                                      | Число компонентов              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Однофазная смесь веществ, отдельные из которых получены из других веществ. ( $\text{H}_2$ и $\text{N}_2$ образованы по реакции: $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ )                                              | Равновесие характеризует молярное соотношение продуктов и ЗДМ             | $\bar{p}(\text{N}_2) = 1/3\bar{p}(\text{H}_2)$<br>$K = \frac{\bar{p}(\text{N}_2)\bar{p}(\text{H}_2)^3}{\bar{p}(\text{NH}_3)^2}$ | $k = B - 2$<br>$k = 3 - 2 = 1$ |
| Многофазная смесь веществ, полученных без достижения стехиометрического соотношения между продуктами ( $\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ )                                        | Отсутствует стехиометрия между продуктами, находящимися в разных фазах    | $K = \bar{p}(\text{CO}_2)$                                                                                                      | $k = B - 1$<br>$k = 3 - 1 = 2$ |
| Смесь веществ, характеризующаяся множеством равновесий: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ; $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ ; $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ ; $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ | Соотношения характеризующие отдельные равновесия не являются независимыми | Уравнения отдельных равновесия можно получить сочетанием других уравнений                                                       | $k = B - 1$<br>$k = 4 - 1 = 3$ |

*Примечание.* \* — расчет выполнен для примера рассматриваемой системы.

Под **числом степеней свободы или вариантностью (C)**<sup>1</sup> системы понимают число независимых переменных (внешних и внутренних факторов) влияющих на состояние системы, которые можно менять в определенных пределах без изменения числа или вида фаз. Внешними факторами фазового равновесия считают температуру и давление, а внутренними — концентрации компонентов.

Число степеней свободы можно определить, как *разность между общим числом переменных, описывающих многофазную равновесную систему и числом уравнений, связывающих эти переменные.*

**Пример.** Оценку числа степеней свободы для однофазной системы, представленной газами:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  можно выполнить следующим образом. Общее число переменных для этой системы равно 4. Оно складывается из числа компонентов, равного 2 и внешних факторов — температуры и давления.

Поэтому  $C = 4 - 1 = 3$

Таким образом, наименьшее число компонентов, которые представляют состав фаз, а также температура и давление определяют число независимых факторов равновесия (число степеней свободы), под влиянием которых находится данная система.

<sup>1</sup> Раннее обозначение  $s$  или  $v$ .

## Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса устанавливает взаимосвязь числа степеней свободы многофазной системы, числа компонентов этой системы и числа фаз. В основе вывода соотношения, представляющего правило фаз Гиббса лежит следующее алгебраическое утверждение:

В любой системе алгебраических уравнений число независимых переменных равно общему числу переменных минус число уравнений, связывающих эти переменные.

Пусть некоторая многофазная система состоит из  $\Phi$  — фаз,  $k$  — веществ и характеризуется числом степеней свободы  $S$ . Подсчитаем общее число переменных, рассматривая в качестве переменных концентрации веществ, составляющих данную многофазную систему и два параметра, характеризующие внешние условия — давление и температуру.

Если в качестве компонентов рассматривать концентрации отдельных веществ, выраженные в мольных долях (концентрационные переменные), и учесть, что эти концентрации связаны между собой соотношением  $\sum N_i = 1$ , где  $N_i = \frac{n_i}{\sum n_{i,j}}$ , то число компонентов окажется

равным  $(k - 1)$ . Для « $\Phi$ » фаз: общее число переменных будет равно:

$$(k - 1) \Phi + 2 \quad (5.1)$$

где 2 — число неконцентрационных переменных (давление, температура).

Оценим число уравнений, связывающих концентрационные переменные, учитывая, что: в равновесных многофазных системах химические потенциалы одного и того же вещества присутствующего в разных фазах равны между собой. На этом основании можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} {}^1\mu_1 &= {}^2\mu_1 = {}^3\mu_1 = \dots \Phi\mu_1 \\ {}^1\mu_2 &= {}^2\mu_2 = \dots \Phi\mu_2 \\ {}^1\mu_k &= {}^2\mu_k = \dots \Phi\mu_k \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь верхний (слева) индекс у символа химического потенциала означает номер фазы (от 1 до  $\Phi$ ), а нижний (справа) —  $i$ -тое вещество (от 1 до  $k$ ).

Из системы уравнений (5.2) следует, что химические потенциалы связаны между собой  $(\Phi - 1)k$  числом уравнений. Поэтому с учетом (5.1) получим:

$$C = (k - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)k \quad (5.3)$$

и окончательно:

$$C = k - \Phi + 2 \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) представляет *правило фаз Гиббса* для равновесной гетерогенной системы, на которую влияют только температура ( $T$ ) и давление ( $p$ ). Это правило также называют *законом равновесия фаз*.

Если давление или температура, постоянны, то уравнение (5.4) можно записать в следующем виде:

$$C = k - \Phi + 1 \quad (5.4a)$$

Для равновесия между молекулами азота и водорода, характеризуемому одной газовой фазой и числом компонентов равным 2, расчетом по уравнению (5.4) получим:  $C = 2 - 1 + 2 = 3$ .

Нередко условия существования системы, наряду с давлением и температурой, определяются дополнительными переменными факторами, например, степень дисперсности вещества свободнодисперсных систем (см. главу. 1). В этом случае число независимых переменных следует увеличить на число дополнительных факторов. Уравнение Гиббса с учетом степени дисперсности примет вид:

$$C = k - \Phi + 3 \quad (5.4б)$$

Правило фаз Гиббса широко используется при изучении фазовых переходов и равновесий методами физико- химического анализа (см. далее раздел 5.6).

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 16

**16.1.** Число компонентов, представляющих смесь газов  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  равно:

- а) 4;
- б) 3;
- в) 2.

**16.2.** Система  $\text{NaCl}_{(к)} \Leftrightarrow \text{NaCl}_{(ж)}$

- а) невариантна;
- б) моновариантна;
- в) дивариантна.

**16.3.** Система  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$

- а) нонвариантна;*
- б) моновариантна;*
- в) дивариантна.*

**16.4.** Смесь, состоящая из спирта и воды, может иметь максимальное число степеней свободы равное:

- а) 1;*
- б) 2;*
- в) 3.*

## 5.2. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ

На поверхности любой жидкости одновременно происходит два процесса испарение жидкости и конденсация ее паров. Испарение вызывает тепловое движение молекул жидкости. Если кинетическая энергия каких-либо поверхностных молекул оказывается больше энергии связи между этими молекулами и другими молекулами жидкости, связи разрываются и молекулы переходят в газовую фазу. Часть испарившихся молекул конденсируется и присоединяется к жидкости вновь. В закрытом пространстве скорости этих процессов выравниваются, и достигается динамическое равновесие вида:

### Испарение

Жидкость  $\Leftrightarrow$  Пар

### Конденсация

В общем случае равновесию отвечает процесс кипения жидкости. Жидкость начинает кипеть, если давление пара над ней оказывается равным внешнему давлению. При кипении жидкость испаряется не только со свободной поверхности но и по всему объему жидкости внутри образующихся в ней пузырьков пара<sup>1</sup>. Пузырьки пара всплывают на поверхность, где лопаются, вызывая бурление жидкости.

Оценить влияние температуры на испарение и конденсацию можно, сопоставляя известные из физики формулу распределения Максвелла — Больцмана:

$$N_A = N_{\text{общ}} e^{-E_a/RT} \quad (5.5)$$

<sup>1</sup> Центрами парообразования в жидкости считают мельчайшие пузырьки растворенных в ней газов.

и основную формулу кинетической теории газов, которая имеет вид:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\omega^2 \quad (5.6)$$

где  $N_A$  — число активных молекул;  
 $N_{\text{общ}}$  — общее число молекул;  
 $E_a$  — энергия активных молекул;  
 $p$  — давление насыщенного пара;  
 $V$  — объем пара;  
 $N$  — число молекул;  
 $m$  — масса молекулы  
 $\omega$  — средняя квадратичная скорость движения молекул.

Учитывая количество активных молекул, обладающих энергией достаточной для отрыва от жидкости нетрудно заключить, *что поскольку число активных молекул с повышением температуры возрастает, то и скорость испарения увеличивается с повышением температуры.*

Вместе с тем, как следует из экспериментов и доказывается в кинетической теории газов, скорость конденсации оказывается значительно меньше скорости испарения. Поэтому именно испарение определяет давление насыщенного пара над жидкостью, а значит, и зависимость давления пара от температуры. Это делает давление насыщенного пара основным показателем способности любой жидкости к испарению. Кроме того, давление насыщенного пара при заданной температуре является одной из важнейших специфических характеристик химических соединений, которые приводятся в справочниках.

Таблица 5.4

**Давление пара воды в контакте с водой и атмосферным воздухом [21]**

| $t, ^\circ\text{C}$ | Поправка<br>( $p = 0,775/100$ ) | Давление насыщенного пара, $p$ , мм рт. ст. |                    |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|
|                     |                                 | контакт с водой                             | контакт с воздухом |
| –10                 | 0,017                           | 2,149                                       | 2,166              |
| 0                   | 0,035                           | 4,579                                       | 4,614              |
| 25                  | 0,184                           | 23,756                                      | 23,940             |
| 44                  | 0,529                           | 68,26                                       | 68,789             |

Следует, однако, иметь в виду, что справочные данные, часто относят к системе *жидкость в контакте с ее паром*. Чтобы перейти к системе жидкость в контакте с воздухом надо вводить поправки, обычно имеющиеся в комментариях к таблицам. Поправки, могут оказаться существенными. При достаточно высоких температурах, как видно из табл. 5.4, значимость поправки возрастает.

## Зависимость давления насыщенного пара над идеальной жидкостью от температуры

Зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона — Клаузиуса, термодинамический вывод которого приведен ниже.

Пусть испаряется 1 моль воды. Обозначим водную фазу через  $\alpha$ , а газообразную (пар) — через  $\beta$ .

Для каждой фазы при постоянном давлении можно записать:

$$dG_{\alpha} = V_{\alpha}dp - S_{\alpha}dT \quad (5.7)$$

$$dG_{\beta} = V_{\beta}dp - S_{\beta}dT \quad (5.7a)$$

При равновесии  $dG_{\alpha} = dG_{\beta}$ . С учетом этого обстоятельства получим на основе (5.7) и (5.7a):

$$V_{\alpha}dp - S_{\alpha}dT = V_{\beta}dp - S_{\beta}dT. \quad (5.8)$$

Откуда:

$$(V_{\alpha} - V_{\beta})dp = (S_{\alpha} - S_{\beta})dT \quad (5.8a)$$

Из второго закона термодинамики следует, что энтропия и энтальпия фазового перехода связаны между собой следующим равенством:

$$\Delta_{\phi.n}S = \frac{\Delta_{\phi.n}H}{T_{\phi.n}} \quad (5.9)$$

Решим уравнение (5.8a) относительно  $dp / dT$  и подставим в полученное выражение величину  $\Delta_{\text{фп}}S$  из уравнения (5.9). В конечном итоге получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\alpha} - S_{\beta}}{V_{\alpha} - V_{\beta}} = \frac{\Delta_{\phi.n}H}{T_{\phi.n}(V_{\beta} - V_{\alpha})} \quad (5.10)$$

С учетом того, что при испарении  $V_{\alpha} \ll V_{\beta}$  можно получить, что:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H}{TV} \quad (5.11)$$

Испарение является эндотермическим процессом. Поэтому все величины в правой части уравнения (5.11) положительные. Это означает,

что для процесса испарения  $\frac{dp}{dT} > 0$  Следовательно, с увеличением давления температура испарения повышается, а при уменьшении давления температура испарения понижается.

В практических расчетах часто предполагают, что пар — идеальный газ, тогда для мольного объема, на основании уравнения состояния идеального газа (1.3) можно записать:

$$V_M = \frac{RT}{p} \quad (5.12)$$

Подставив выражение (5.12) в формулу (5.11) нетрудно получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса в дифференциальной форме:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p. \quad (5.13)$$

В этой форме уравнение (5.13) можно использовать как для описания испарения, так и сублимации твердых тел. Поэтому  $\Delta_{\text{фп}} H = H_{\text{газ}} - H_{\text{конд}} > 0$  может представлять теплоту испарения или теплоту сублимации.

Разделим переменные и проинтегрируем соотношение (5.13):

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

В конечном итоге имеем интегральную форму уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.14)$$

Следует отметить, что в уравнении Клапейрона — Клаузиуса теплота фазового перехода может быть отнесена к любому количеству вещества, но строго соответствующему изменению объема  $\Delta V$ .

Энтальпию испарения неполярной жидкости приближенно можно оценить по *правилу Трутона, согласно которому мольные энтропии испарения разных жидкостей<sup>1</sup> при нормальной температуре кипения ( $p=1$  атм) одинаковы:*

$$\Delta_{\text{м, исп}} S = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{кип}}} = 87 - 88 \text{ Дж моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

<sup>1</sup> Правило Трутона удовлетворительно выполняется для углеводородов и других неполярных веществ, но не выполняется для полярных и ассоциированных жидкостей (вода, спирты и др.)

## Зависимость давления насыщенного пара от концентрации растворенных веществ

Давление насыщенного пара при данной температуре всегда постоянно, но оно снижается, если в жидкости растворить другое вещество. Это объясняется взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя. В результате взаимодействия уменьшается концентрация свободных молекул растворителя, как на поверхности, так и в объеме раствора, что приводит к уменьшению испарения, а значит, и давлению пара над раствором.

Для идеальных и предельно разбавленных растворов, при постоянной температуре выполняется соотношение, известное в литературе как первый закон Рауля:

$$p_i = p_i^o N_i^{\text{ж}}, \quad (5.15)$$

который формулируется так: *при постоянной температуре равновесное парциальное давление насыщенного пара ( $p_i$ ) любого из компонентов раствора неэлектролита равно произведению давления пара этого компонента в чистом виде ( $p_i^o$ ) на его мольную долю в жидкой фазе ( $N_i^{\text{ж}}$ )<sup>1</sup>.*

Соотношение (5.15) для растворителя (s) можно записать следующим образом:

$$p_s = p_s^o N_s^{\text{ж}} = p_s^o (1 - N_i^{\text{ж}}) \quad (5.16)$$

Отсюда следует, что:  $\frac{p_s}{p_s^o} - 1 = -N_i^{\text{ж}}$ , а также:

$$1 - \frac{p_s}{p_s^o} = N_i^{\text{ж}} \quad (5.17)$$

Соотношение (5.17) часто записывают в виде формулы, установленной Раулем эмпирическим путем в 1887 г.:

$$\frac{p_s^o - p_s}{p_s^o} = N_i^{\text{ж}} \quad (5.18)$$

*При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором равно мольной доле растворенного вещества ( $N_i^{\text{ж}}$ ).*

---

<sup>1</sup> Иногда закон Рауля формулируют только для растворителя следующим образом: давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе.



## Давление насыщенного пара над неидеальным раствором

По мере концентрирования раствора вследствие химических (ассоциация, сольватация, диссоциация) и физических эффектов возникают существенные отклонения от зависимости, представляющей закон Рауля. В этом случае для растворенного вещества вместо закона Рауля используют закон Генри:

$$p_i = K_i N_i^* \quad (5.19)$$

где  $K_i$  — константа Генри, которая совпадает с давлением насыщенного пара над чистым компонентом  $p_i^0$ , если речь идет об идеальном растворе.

В общем случае можно говорить лишь о некотором приближении свойств реальных растворов к свойствам идеальных растворов, устанавливая экспериментально предел концентраций, для которых можно допустить, что поведение раствора подчиняется законам идеальных растворов.

Известны два случая отклонений от зависимости Рауля. Графики для этих случаев, соответствующим отрицательным (рис. 5.1а) и положительным отклонениям (рис. 5.1б).

Подобные зависимости часто используют при исследовании фазовых равновесий. Особенно они удобны для представления двухкомпонентных систем из веществ А и В, концентрации которых можно выразить в мольных долях, связанных соотношением  $N_A = 1 - N_B$ . С учетом того, что значение мольной доли меняется от 0 до 1, координата, определяющая общий состав<sup>1</sup> имеет конечное протяжение, и ее можно использовать для считывания концентрации любого из компонентов.

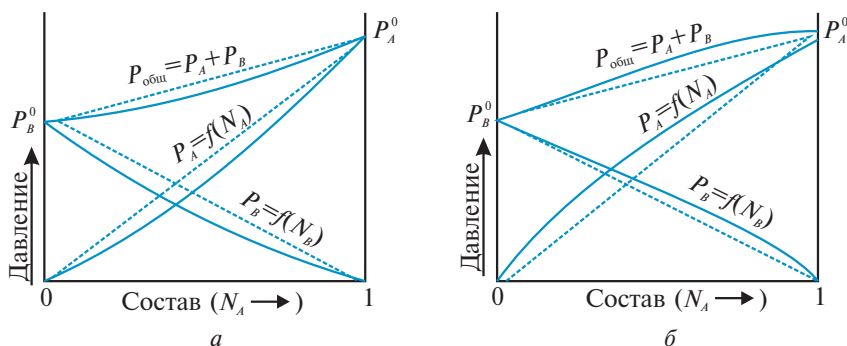


**Рис. 5.1.** Зависимость парциальных (а) и полного давлений (б) от общего состава раствора.

<sup>1</sup> Считывание концентрации в разных направлениях по оси позволяет определять концентрации любого вещества. Поэтому здесь идет речь об «общем составе» системы в дальнейшем обозначенном термином «состав».

Штриховыми линиями показаны зависимости для идеального раствора, сплошными линиями — для неидеального раствора

Точки  $p_A$  и  $p_B^\circ$  отвечают давлениям насыщенного пара над чистыми компонентами А и В соответственно. Линии  $p_A = f(N_A)$  и  $p_B = f(N_B)$  на рис. 5.1 указывают парциальное давление насыщенного пара компонентов А и В соответственно в зависимости от состава двухкомпонентной системы. Полное давление насыщенного пара, равное, согласно закону Дальтона (1.2), сумме парциальных давлений, показано линиями  $p_{\text{общ}} = p_A + p_B$ .

По отклонению свойств растворов от законов идеальных растворов можно судить о силе взаимодействия между молекулами, образующими раствор. Взаимодействия, как следует из приведенного ниже анализа, существенно отличаются своими характеристиками.

#### **Отрицательные отклонения**

(рис. 5.1а). Между молекулами разного типа возникают большие, по сравнению с молекулами одного типа, силы притяжения. Наблюдаются, как правило, у растворов, где имеет место сольватация. Образование подобных растворов сопровождается уменьшением объема и выделением теплоты.

*Примеры растворов: вода — хлористый водород, хлороформ — ацетон.*

#### **Положительные отклонения.**

(рис. 5.1б). Между молекулами разного типа возникают небольшие, по сравнению с молекулами одного типа, силы притяжения. Это приводит к распаду ассоциированных молекул чистых компонентов при смешивании. Растворение сопровождается увеличением объема и поглощением тепла.

*Примеры растворов: ацетон — этиловый спирт, этиловый спирт — этиловый эфир.*

Можно отметить, что факторы, вызывающие разные отклонения в реальных растворах, как правило, действуют одновременно, накладываясь друг на друга. Поэтому в общем случае отсутствие отклонений от закона Рауля на кривых зависимости полного давления, насыщенного пара от состава раствора не является достаточным признаком образования идеального раствора.

На рисунке 5.1 представлены зависимости общего давления, насыщенного пара от состава раствора. Между тем для реальных растворов более информативными представляются диаграммы<sup>1</sup>, построенные со-

<sup>1</sup> График кривой зависимости общего давления, насыщенного пара от состава, приобретает статус фазовой диаграммы на том основании, что две фазы — жидкость и газ — находятся в равновесии при различных составах растворов. То же самое относится и к графикам зависимости температуры от состава раствора.

вмещением экспериментальных кривых, которые характеризуют зависимости общего давления насыщенного пара, как от состава раствора, так и от состава пара при постоянной температуре. Часто полезными оказываются фазовые диаграммы, отражающие температурную зависимость состава бинарной смеси при постоянном давлении. Общий вид таких диаграмм для неограниченно смешивающихся жидкостей А и В представлен на рис. 5.2.

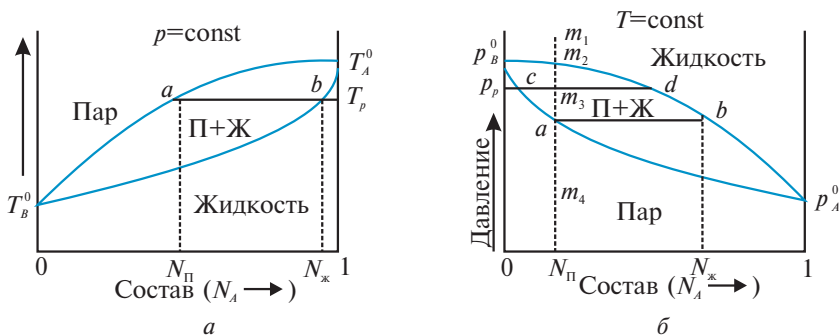


**Рис. 5.2.** Диаграммы температура — состав (а) и давление насыщенного пара (П) — состав (б) для бинарной смеси летучих жидкостей (Ж) А и В

На представленных на рис. 5.2 диаграммах  $T_A^0$ ,  $T_B^0$  и  $T_p$  — температуры кипения чистых жидкостей А, В и раствора соответственно;  $p_A^0$ ,  $p_B^0$  и  $p_p$  — давление насыщенного пара над чистыми жидкостями А, В и раствором соответственно;  $N_p$  и  $N_{ж}$  — молярные доли компонента А соответственно в паре и в жидкости. Линии  $T_A^0 a T_B^0$  и  $p_B^0 c a p_A^0$  называются линиями пара, а линии  $T_A^0 b T_B^0$  и  $p_B^0 m_2 d b p_A^0$  — линиями жидкости. Между линиями жидкости и пара находится система, в которой одновременно сосуществуют жидкость и пар. Вне этой области находятся соответственно обозначениям на рисунке либо чистый пар, либо только жидкость.

Анализ диаграммы позволяет проследить, как меняется фазовый состав равновесной системы по мере изменения заданных параметров (концентрации, давления, температуры). Рассмотрим, например, характер изменения фазового состава при различных давлениях. Будем уменьшать давление, проходя через отметки  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $a$  и  $m_4$ , показанные на рис. 5.2б. Система остается жидкой до тех пор, пока давление не уменьшится до значения, соответствующего точке  $m_2$ . В этой точке появляется пар, а ниже находится область, ограниченная линиями жидкости и пара, где одновременно сосуществуют жидкость и пар. В точке,  $a$  состав пара отвечает значениям  $N_p$  по веществу А и  $(1 - N_p)$  по веществу В. Состав жидкости в этой точке соответствует точке  $b$ , распо-

ложенной на линии жидкости. Поэтому жидкость содержит  $N_{\text{ж}}$  молей вещества А и  $(1 - N_{\text{ж}})$  молей вещества В. При дальнейшем понижении давления состав жидкости меняется соответственно кривой жидкости, а состав пара — соответственно кривой пара. В области ниже кривой пара, например в точке  $m_4$ , присутствует только пар.

Относительное количество пара и жидкости при некотором давлении для известного общего состава можно оценить с помощью *правила рычага*, учитывая, что массы (или количества) равновесных фаз обратно пропорционально отрезкам, на которые выбранная точка делит отрезок соединяющий линии различных фаз. Например, для давления  $p_p$  (см. рис. 5.2б), согласно правилу рычага, имеем:

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{cm_3}{m_3d}$$

В данном случае точка  $m_3$  делит отрезок соединяющий линии жидкости и пара.

Для расчетов тепловых эффектов, сопровождающих фазовые переходы, обычно используют уравнение Клаузиуса — Клайперона (5.14).

## Азеотропы

В ряде случаев при значительных отклонениях от свойств идеального раствора линии жидкости и пара, изображаемые на диаграммах состояния двойных жидких систем, соприкасаются, образуя точки экстремума  $m$  (минимума или максимума) как это схематично показано на рис. 5.3а, б, в, г. Такие системы называют нераздельнокипящими или азеотропными (иногда азеотропами).

В точках экстремума, называемых *азеотропными*, составы жидкости и пара выравниваются, т.е.  $N_{\text{п}} = N_{\text{ж}}$  как по веществу А, так и по веществу В.

Изотермные диаграммы состав — давление насыщенного пара, как видно из рис. 5.3, внешне похожи на обратные диаграммы состав — температура. Это объясняется обратной пропорциональной зависимостью между температурой кипения и давлением пара, поскольку чем меньше давление паров жидкости, тем более высокая температура нужна для ее закипания.

Соотношения относительных концентраций вещества в жидкости и паре на качественном уровне исследовал Д. П. Коновалов (1881). Он установил два закона, основные формулировки которых приводятся ниже<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В числе иных формулировок первого закона Коновалова можно привести следующие: при постоянном давлении температура кипения раствора возрастает при увеличении концентрации компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе; при постоянной температуре давление пара над раствором, возрастает с увеличением концентрации компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе.

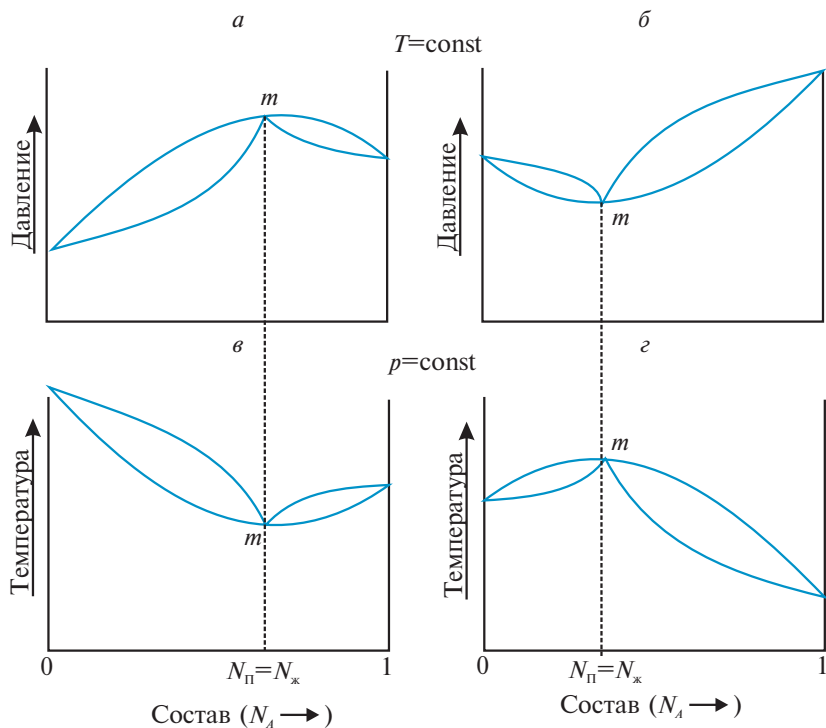


**Рис. 5.3.** Диаграммы состояния двойных жидких систем с экстремумами:  
*a и б — состав — давление насыщенного пара;*  
*в и г — состав — температура кипения*

**Первый закон.** В общем случае относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе.

В паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление насыщенного пара (или понижает температуру кипения раствора).

Пар обогащается более летучим компонентом.

**Второй закон.** Эксперименты показывают, что если понижать давление над жидким азеотропом, то в азеотропной точке (см. рис. 5.3, точка *m*) начнет образовываться пар и будет наблюдаться кипение при постоянной температуре. Это в частности приводит ко второму закону Коновалова, а именно: экстремумы на кривых общего давления пара (температур кипения) — состав соответствуют такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

Итак, в соответствии со вторым законом Коновалова пар и жидкость в азеотропной точке имеют одинаковый состав. По этой же причине данная двухфазная система ведет себя как однофазная и является инвариантной.

В отличие от других смесей азеотропная смесь переходит в пар без изменения состава при постоянном давлении.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 17

*Вещества А и В образуют гетерогенную систему представленную жидкой и твердой фазами. Известно, что при заданной температуре давление насыщенного пара чистого компонента А выше, чем чистого компонента В.*

**17.1.** *В каком соотношении находятся молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе при постоянном давлении:*

а)  $N^*(A) > N^*(B)$ ;

б)  $N^*(B) > N^*(A)$ .

**17.2.** *В каком соотношении находятся молярные доли компонента В в жидкой и газовой фазах:*

а)  $N^*(B) > N^r(B)$ ;

б)  $N^r(B) > N^*(B)$ .

### Разделение компонентов смеси методом термической перегонки

Перегонка служит для разделения смесей на компоненты. Физическое состояние исходной смеси может быть различным. Чаще всего перегоняют смеси различных летучих жидкостей. Но можно осуществлять перегонку сжиженных газов или твердых веществ с низкой температурой плавления.

Метод основан на различии составов жидкости и ее пара. При простой перегонке, нагреванием жидкость переводят в состояние пара, который затем отводят и конденсируют в специальном устройстве (приемнике), получая более чистое вещество. Высокая степень разделения достигается в том случае, если разница в температурах кипения разделяемых компонентов более  $150^\circ$ .

Для разделения компонентов смеси с небольшой разницей в температурах кипения используют фракционную перегонку. В простейшем лабораторном варианте фракционную перегонку выполняют, отбирая в отдельные приемники различные фракции конденсата, соответственно заданным диапазонам температуры. Глубокую очистку компонентов

смеси производят, перегоняя фракции конденсата отдельно. Первые три этапа фракционной перегонки двухкомпонентной смеси летучих веществ А и В схематически показаны на рис. 5.4.

Из рисунка видно, что температура кипения у вещества В ниже чем у вещества А, поэтому оно является более летучим по сравнению с веществом А и как следует из первого закона Коновалова его концентрация в паре исходной смеси должна быть наиболее высокой.

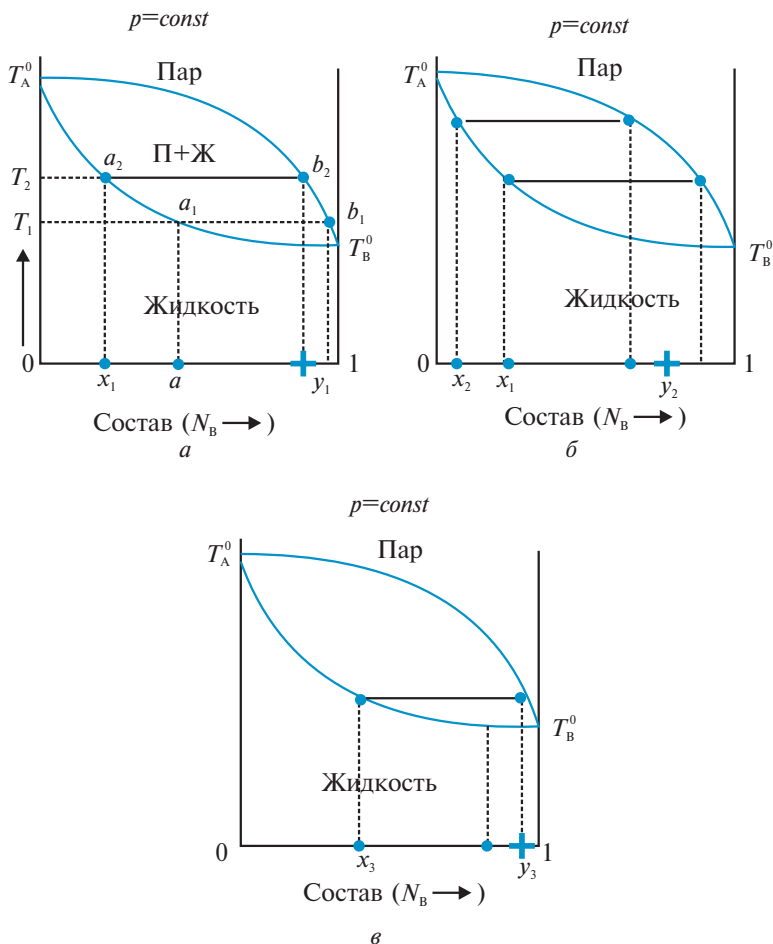


**Рис. 5.4.** Схема фракционной перегонки двухкомпонентной смеси летучих веществ А и В: *а*, *б* и *в*-этапы перегонки

Перед первым этапом перегонки (рис. 5.4а) исходная смесь имеет состав, отмеченный точкой  $a$ . Поскольку компонент В более летуч, пар будет обогащаться именно этим компонентом, а точка показывающая состав жидкости по мере перегонки, станет перемещаться от  $a_1$  до  $a_2$  соответственно диапазону температуры кипения исходной смеси от  $T_1$  до  $T_2$ . Этим температурам на кривой пара соответствуют точки  $b_1$  и  $b_2$ . Средний состав конденсата будет отвечать значению  $y_1$ , помеченному крестиком на диаграмме. *В итоге первого этапа перегонки окажется сконденсирован пар состава  $y_1$ , а в остатке останется фракция состава  $x_1$ .*

На втором этапе (рис. 5.4б) перегонке подвергается оставшаяся фракция состава  $x_1$ . После замены приемника конденсата *будут получены второй конденсат состава  $y_2$  и остаток состава  $x_2$ .*

На третьем этапе (рис. 5.4в) перегонке подвергается первый конденсат. По окончании этого этапа *в остатке окажется смесь имеющая состав  $x_3$  и будет получен третий конденсат состава  $y_3$ .*

После трех этапов перегонки будет получено четыре смеси состава  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $y_2$  и  $y_3$ . По составу фракция  $x_2$  близка к компоненту А, а фракция  $y_3$  — к компоненту В. Фракции  $x_3$  и  $y_2$  близки по составу. Такие фракции обычно смешивают и перегоняют отдельно, добиваясь полноты разделения компонентов.

Следует отметить, что при перегонке азеотропных смесей полного разделения веществ добиться нельзя в принципе, поскольку составы пара и жидкости в случае таких систем одинаковы.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 18

**18.1.** *Изменение энтальпии  $\Delta H$  моля воды при переходе из жидкого состояния при  $20^\circ\text{C}$  в лед с температурой  $0^\circ\text{C}$  (давление примите равным  $101\,325\text{ Па}$ , теплоту плавления —  $6\text{ кДж/моль}$ ) и  $C_p = 75,5\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ) равно:*

- а)  $\Delta H = -6\text{ кДж/моль}$ ;
- б)  $\Delta H = -4,5\text{ кДж/моль}$ ;
- в)  $\Delta H = -7,5\text{ кДж/моль}$ .

**18.2.** *На рис. 5.5 приведена зависимость давления, насыщенного пара от температуры в координатах  $\lg p - f(1/T)$  для диапазона температур от  $T_1 = 130$  до  $T_2 = 180\text{ К}$  и давлений от  $p_1 = 10^3$  до  $p_2 = 10^5\text{ Па}$ . В каком соотношении находятся теплоты испарения этана  $\Delta_{\text{исп}}H$ , относящиеся к температурам  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно? [23]*



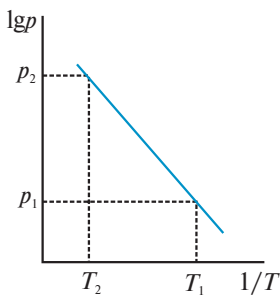


**Рис. 5.5.** Зависимость  $\lg p = f(1/T)$  для этана

- а)  $\Delta_{\text{исп}} H(T_1) > \Delta_{\text{исп}} H(T_2)$ ;
- б)  $\Delta_{\text{исп}} H(T_1) = \Delta_{\text{исп}} H(T_2)$ ;
- в)  $\Delta_{\text{исп}} H(T_1) < \Delta_{\text{исп}} H(T_2)$ .

**18.3.** Чему равно изменение энергии Гельмгольца при обратимом испарении 1 кг воды при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  ( $V_1$  и  $V_2$  — мольные объемы воды и водяного пара соответственно):

- а)  $\Delta A = p(V_2 - V_1)$ ;
- б)  $\Delta A = -55,5 p(V_2 - V_1)$ ;
- в)  $\Delta A = 0$ .

**18.4.** В каком соотношении находятся значения мольных энергий Гиббса воды и  $\Delta G_{\text{в}}$  и водяного пара (находящегося в воздухе)  $\Delta G_{\text{п}}$  при 20 °C и относительной влажности воздуха 65% [23]:

- а)  $\Delta G_{\text{п}} > \Delta G_{\text{в}}$ ;
- б)  $\Delta G_{\text{п}} = \Delta G_{\text{в}}$ ;
- в)  $\Delta G_{\text{п}} < \Delta G_{\text{в}}$ .

## 5.3. ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

**Плавление** связывают прежде всего с переходом твердого кристаллического вещества в жидкость. Процесс совершается при постоянной температуре (температура плавления) и сопровождается поглощением тепла, называемого *теплотой плавления*. Зависимость температуры плавления от давления  $p$  определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса, записанного в следующей форме:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_0 (V_{\text{м,ж}} - V_{\text{м,тв}})}{\Delta H_{\text{м,пл}}} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{м,пл}} H}{T_0 (V_{\text{м,ж}} - V_{\text{м,тв}})},$$

где  $T_0$  — температура плавления при нормальном атмосферном давлении;  
 $V_{\text{м, ж}}$  и  $V_{\text{м, тв}}$  — мольные объемы соответственно жидкости и твердого тела.

Мольные объемы твердой и жидкой фаз в результате плавления меняются слабо. Например, для жидкой воды и льда они составляют соответственно  $1,80 \times 10^{-2}$  и  $1,96 \times 10^{-2}$  л/моль. Но в пересчете на макросистемы различия могут оказаться значимыми.

Плавление характеризуют условия  $\Delta_{\text{м, пл}} H > 0$  и  $\Delta_{\text{м, пл}} T > 0$ . Поэтому знак производной  $dp/dT$  зависит от знака величины  $(V_{\text{м, ж}} - V_{\text{м, тв}})$ .

У большинства тел при плавлении  $V_{\text{м, ж}} > V_{\text{м, тв}}$  и, следовательно,  $dp/dT > 0$ , а температура плавления повышается с увеличением давления. Но у воды, чугуна и некоторых других веществ температура плавления повышается с понижением давления. Это приводит к неравенству  $dp/dT < 0$  и к тому, что точка плавления с увеличением давления понижается.

Различают расплавы: металлические, ионные, эвтектические, органические, высокополимерные и др. Плавление аморфных твердых тел (стекло, битумы и пр.) принципиально отличаются от плавления кристаллических тел прежде всего отсутствием определенной температуры процесса и наличием широкой области постепенного размягчения, что связывают с отсутствием кристаллической решетки.

Расплавы имеют сложный состав. Например, ионные расплавы солей могут содержать как простые и комплексные ионы, так и недиссоциированные и полимерные молекулы. В общем случае для расплавов, как и для жидкостей, характерно наличие в структуре ближнего порядка. Но в отличие от обычных жидкостей или растворов в расплавах часто присутствуют микрокристаллиты (кристаллоподобные группировки — ассоциатов), строение которых напоминает строение исходных кристаллов.

**Кристаллизация** состоит в образовании и росте кристаллов из расплавов, пересыщенных (переохлажденных) по отношению к возникающей твердой фазе растворов или газов при их охлаждении. Газовая фаза считается пересыщенной, если при постоянной температуре ее давление  $p$  превышает давление насыщенных паров твердой фазы, объем которой достаточно велик. Краткая характеристика принципиальных особенностей кристаллизации приведена в табл. 5.1. Механизм процесса включает следующие стадии.

1. Возникновение центров кристаллизации (зародышей) в пересыщенном растворе.
2. Рост зародышей до размеров коллоидных частиц  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см. Между процессами зародышеобразования и роста кристаллов существует некоторая конкуренция. Чем выше скорость образования зародышей, тем больше их образуется до истощения раствора, и тем меньше в растворе будет материала для дальнейшего роста кристаллов.

При росте кристаллов свободная энергия системы уменьшается. Поэтому этот процесс, в отличие от зародышеобразования, протекает самопроизвольно.

В промышленности широко применяют кристаллизацию из растворов для выделения, концентрирования и очистки продуктов. Особенно часто используют вымораживание и охлаждение горячих растворов. Вымораживание, например, применяют для получения соков, концентратов чая, пива и т.п. Нередко в единой технологии сочетают охлаждение и выпаривание растворителя в специальных устройствах, называемых вакуум — кристаллизаторы.

Ярким примером кристаллизации пищевых продуктов является кристаллизация пчелиного меда. Мед представляет собой пересыщенный раствор сахаров глюкозы, фруктозы в воде, составляющих около 90–95% общей массы. Соотношения этих основных компонентов меда главным образом и определяет характер кристаллизации в нем. Чем больше в меде глюкозы, тем быстрее идет кристаллизация, чем больше — фруктозы, тем она медленнее.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 19

**19.1.** При растворении и плавлении соли электролита происходят процессы ионизации и ассоциации ионов. Можно ли в этой связи утверждать, что основные характеристики полученных в названных случаях ассоциатов должны быть идентичны:

- а) можно;
- б) нельзя.

**19.2.** Парциальные давления газов  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$  в смеси над водным раствором равны. Можно ли на этом основании принять, что и концентрации газов в растворе одинаковы.

- а) можно;
- б) нельзя.

## 5.4. РАСТВОРЕНИЕ

Существуют три основных способа приготовления истинного раствора заданной концентрации, а именно:

- 1) растворение твердого или газообразного вещества в жидком чистом растворителе или растворе;
- 2) смешивание жидкостей (растворов или раствора и растворителя);
- 3) разбавление раствора известной концентрации чистым растворителем до образования раствора заданной концентрации.

Соответственно названиям этих процедур принято обозначать термодинамические функции, характеризующие растворение. В частности, изменение энтальпии при растворении, разбавлении или смешивании называют соответственно *теплотой* или *энтальпией растворения, разбавления или смешивания*.

Таблица 5.5

**Условия определения важнейших типов изменения энтальпий**

| Растворение твердых веществ                                                                            | Разведение растворителем                                                                               | Смешение жидкостей                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Интегральная теплота</i>                                                                            |                                                                                                        |                                                                                              |
| <i>Первая</i><br>Растворяют 1 моль вещества в бесконечно большом количестве чистого растворителя       | Разбавляют чистым растворителем одномолярный раствор, до образования бесконечно разбавленного раствора | Смешивают две жидкости, до образования одномолярного раствора                                |
| <i>Полная</i><br>Растворяют 1 моль вещества в чистом растворителе, до образования насыщенного раствора | —                                                                                                      | Смешивают два жидких раствора до образования одномолярного раствора по одному из компонентов |
| <i>Дифференциальная теплота</i>                                                                        |                                                                                                        |                                                                                              |
| Растворяют 1 моль вещества в бесконечно большом объеме раствора заданной концентрации                  | Разбавляют бесконечно большой объем раствора 1 молем чистого растворителя                              | —                                                                                            |

Приведенные в табл. 5.5 энтальпии имеют ясный физический смысл. Однако экспериментально измерить их значения не всегда представляется возможным. Поэтому нужные оценки выполняют на основе экспериментальных данных для промежуточных энтальпий растворения, к которым относят изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в растворе этого же вещества заданной концентрации.

Поскольку растворителем может служить как чистое вещество, так и раствор, соответствующих энтальпий может быть большое количество. Чаще всего используют две *интегральные* и *дифференциальную (парциальную)* теплоты растворения (см. табл. 5.5).

Следует отметить, что дифференциальную энтальпию растворения часто называют *парциальной теплотой растворения*. При растворении вещества в растворе этой же соли концентрация раствора возрастает на бесконечно малую величину, которой можно пренебречь. Для бесконечно разбавленного раствора величины дифференциальной энтальпии растворения и первой интегральной теплоты растворения оказываются равными.

## Растворение твердых веществ (электролитов) в воде

Взаимодействие кристаллов электролита с водой можно представить состоящим из двух процессов — разрушение связей, образующих кристаллическую решетку (в случае ионофоров) или внутримолекулярных связей (в случае ионогенов) и гидратации. В частности, изменение энергии Гиббса  $\Delta G_p$  при растворении ионных кристаллов записывают как разность энергий гидратации  $\Delta G_{\text{гид}}$  и образования кристаллической решетки  $\Delta G_{\text{реш}}$ :

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{гид}} - \Delta G_{\text{реш}}$$

Энтальпию и энтропию растворения выражают подобными уравнениями, которые также учитывают соответствующие энергии гидратации и кристаллической решетки, т.е.:

$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{гид}} - \Delta H_{\text{реш}};$$

$$\Delta S_p = \Delta S_{\text{гид}} - \Delta S_{\text{реш}}.$$

Мольная энтальпия растворения может быть в зависимости от соотношения энтальпий сольватации и образования (разрушения) кристаллической решетки или положительной, или отрицательной.

Прямое определение термодинамических функций гидратации отдельных ионов невозможно. Поэтому нужные оценки делают, разделяя с учетом стехиометрических коэффициентов термодинамические функции гидратации солей на ионные составляющие.

Например, для изменения энтальпии в случае соли МА можно записать:

$$\Delta H_{\text{гид}}(\text{МА}) = \Delta H_{\text{гид}}(\text{М}^+) + \Delta H_{\text{гид}}(\text{А}^-) \quad (5.20)$$

Расчет существенно упрощается, если принять, что для ионов близкого радиуса значения термодинамических функций примерно одинаковы. Однако для подавляющего числа случаев такое допущение неприменимо. Поэтому были предложены различные шкалы для оценки изменений термодинамических функций гидратации отдельных ионов.

В водородной шкале изменения термодинамических функций, характеризующих гидратацию иона водорода, принимаются равными нулю. Это в частности означает, что  $\Delta H_{\text{гид}}(\text{H}^+) = 0$ . Тогда для кислоты НА и аниона  $\text{А}^-$  справедливо равенство:

$$\Delta H_{\text{гид}}(\text{НА}) = \Delta H_{\text{гид}}(\text{А}^-). \quad (5.21)$$

Величину  $\Delta H_{\text{гид}}(\text{HA})$  несложно измерить экспериментально и использовать полученное значение для расчетов изменения энтальпии гидратации катиона по формуле, вытекающей из (5.20) и (5.21):

$$\Delta H_{\text{гид}}(\text{MA}) = \Delta H_{\text{гид}}(\text{M}^+) + \Delta H_{\text{гид}}(\text{HA}). \quad (5.22)$$

Описанный способ расчета изменения энтальпии гидратации ионов широко применяется для оценок изменений других термодинамических функций.

Для многих ионов значения термодинамических функций определены с высокой точностью и табулированы (табл. 5.6).

Таблица 5.6

**Стандартные термодинамические функции ионов  
в водном растворе при 298,15 К [3]**

| Ион                                   | $\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль | $S^\circ$ , Дж/(моль·К) |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| $\text{Ag}^+$                         | 105,550 ± 0,2                 | 77,128 ± 0,021                | 72,622 ± 0,63           |
| $\text{Ba}^{2+}$                      | −524,05 ± 2,1                 | −546,83 ± 2,1                 | 8,4 ± 1,3               |
| $\text{Ca}^{2+}$                      | −543,08 ± 0,84                | −552,75 ± 0,84                | −56,48 ± 0,42           |
| $\text{Cl}^{2+}$                      | −75,3 ± 0,8                   | −77,66 ± 0,21                 | −70,91 ± 2,9            |
| $\text{Cu}^{2+}$                      | 66,94 ± 1,0                   | 65,56 ± 0,21                  | −92,74 ± 3,3            |
| $\text{K}^+$                          | −252,25 ± 0,1                 | −282,53 ± 0,22                | 100,92 ± 0,42           |
| $\text{Fe}^{2+}$                      | −87,1 ± 0,8                   | −78,91 ± 0,21                 | −130,87 ± 2,9           |
| $\text{Fe}^{3+}$                      | −46,4 ± 1,0                   | −4,52 ± 0,25                  | −308,96 ± 3,3           |
| $\text{NO}_3^-$                       | −207,40 ± 0,50                | −111,58 ± 0,13                | 147,21 ± 2,4            |
| $\text{OH}^-$                         | −230,04 ± 0,08                | −157,32 ± 0,08                | −10,86 ± 0,40           |
| $\text{H}^+$                          | 0,00                          | 0,00                          | 0,00                    |
| $\text{H}_2\text{O}$                  | −285,830 ± 0,040              | −237,245 ± 0,075              | 70,08 ± 0,21            |
| $\text{PO}_4^{3-}$                    | −1 271,5 ± 2,5                | −1 012,6 ± 1,5                | −221,43 ± 9,3           |
| $\text{HPO}_4^{2-}$                   | −1 285,2 ± 1,3                | −1 083,2 ± 1,5                | −33,67 ± 5,4            |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$             | −1 289,9 ± 1,3                | −1 124,32 ± 1,5               | 91,6 ± 2,1              |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$               | −1 281,8 ± 1,3                | −1 136,5 ± 1,5                | 159,85 ± 5,4            |
| $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$           | −2 257,3                      | −1 906,2                      | −1 16,55                |
| $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$          | −2 276,9                      | −1 959,8                      | −2,87                   |
| $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ | −2 269,8                      | −1 998,0                      | 133,81                  |
| $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$    | −2 269,8                      | −2 011,3                      | 193,87                  |
| $\text{Cl}^-$                         | −167,11 ± 0,21                | −131,26 ± 0,22                | 56,53 ± 0,25            |
| $\text{SO}_4^{2-}$                    | −910,98 ± 0,21                | −745,65 ± 0,42                | 18,0 ± 1,3              |

## Взаимное растворение жидкостей при смешивании

Возможны два случая взаимной растворимости жидкостей:

- жидкости смешиваются друг с другом в любых соотношениях, образуя однородную, однофазную систему (истинный раствор);

- обладают ограниченной взаимной растворимостью (пример, эмульсия на основе воды + эфира).

С термодинамической точки зрения, если не образуются термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы. Процессы неразличимы и протекают самопроизвольно. Это означает, что при заданных значениях температуры и давления для процесса смешивания<sup>1</sup> можно записать:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \Delta H_{\text{смеш}} - T \Delta S_{\text{смеш}}. \quad (5.23)$$

Из уравнения (5.23) следует, что изменение энергии Гиббса в процессе образования раствор может быть обусловлено как энтальпийным, так и энтропийным факторами. Знак  $\Delta H_{\text{смеш}}$  и  $\Delta S_{\text{смеш}}$  зависит от природы смешиваемых веществ, но в любом случае, поскольку растворение происходит самопроизвольно, изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным, т.е.  $\Delta G_{\text{смеш}} < 0$ .

1. Если при растворении рвутся связи в молекулах этих веществ, что требует затрат энергии извне  $\Delta H_{\text{смеш}} > 0$  процесс оказывается эндотермическим. В результате разрыва связей увеличивается мера неупорядоченности системы, поэтому  $\Delta S_{\text{смеш}} > 0$ .
2. Если при образовании раствора возникают новые связи между отдельными компонентами, процесс оказывается экзотермическим  $\Delta H_{\text{смеш}} < 0$ . Образование новых связей приводит к большему упорядочиванию системы, а значит, к уменьшению энтропии  $\Delta S_{\text{смеш}} < 0$ .

Истинные растворы, полученные в результате смешивания жидкостей (типа вода + этиловый спирт) не отличаются особой спецификой. Поэтому здесь этот случай разбираться не будет. Определенный интерес представляет ограниченная растворимость жидкостей с образованием эмульсии, которая получается при смешивании малорастворимых друг в друге жидкостей. Эмульсия представляет собой неустойчивую дисперсную систему, которая после некоторого отстаивания образует два слоя из насыщенных растворов. В нашем примере нижний слой — вода, насыщенная эфиром, а верхний слой — эфир, насыщенный водой. Взаимная растворимость таких жидкостей зависит от температуры, повышение которой может привести к неограниченному смешиванию жидкостей. Проанализировать влияние температуры на взаимную растворимость жидкостей можно с помощью кривой расслоения.

<sup>1</sup> В конечном счете приготовление раствора сводится к смешиванию различных компонентов. В связи с этим наметилась тенденция любые термодинамические функции, характеризующие растворение (в том числе смешивание и разбавление), называть функциями смешения.

Общий вид кривой расслоения для ограниченно растворимых друг в друге жидкостей А и В показан на рис. 5.6.

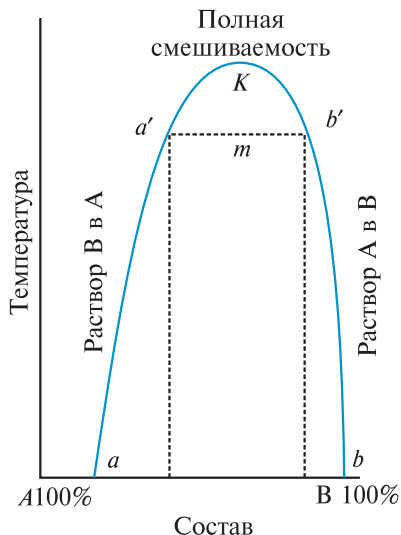


**Рис. 5.6.** Диаграмма взаимной растворимости жидкостей А и В при различных температурах

Кривые  $aa'K$  и  $Kb'b$  представляют собой кривые взаимной растворимости жидкостей (их называют также *кривыми расслоения*): В в А и А в В соответственно. Обе кривые сходятся в точке  $K$ , которая отвечает некоторой критической *температуре* растворения этих жидкостей. Область, находящаяся выше этой точки, образует зону, где жидкости неограниченно смешиваются между собой. Любые точки, расположенные вне области  $aa'Kb'b$  отвечают гомогенным ненасыщенным растворам. Точки, находящиеся внутри области  $aa'Kb'b$ , соответствуют системе, состоящей из двух слоев растворов, составы которых, в свою очередь, определяются точками пересечения соответствующей изотермы с кривой  $aa'Kb'b$ . Например, смесь состава  $m$  будет расслаиваться на насыщенные растворы, составы которых отвечают точкам  $a'$  и  $b'$ .

### Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит главным образом от природы газа и жидкости, температуры и давления. Растворение газов обычно протекает с выделением теплоты. Поэтому при повышении температуры равновесие естественно смещается в сторону эндотер-



мического процесса, что и объясняет уменьшение растворимости газа с повышением температуры<sup>1</sup>.

В таблице 5.7 приведены некоторые примеры плохой и хорошей растворимости газов в воде.

Таблица 5.7

**Растворимость газов в воде при давлении 101325 Па [21]**

| Температура, °С | Растворимость, мл/100 г (Н <sub>2</sub> О)<br>(взаимодействие с водой усиливается →) |                |                |                |      |                 |        |                 |                 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|
|                 | He                                                                                   | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Kr   | CO <sub>2</sub> | HCl    | NH <sub>3</sub> | Cl <sub>2</sub> |
| 0               | 0,97                                                                                 | 2,15           | 2,35           | 4,89           | 11,0 | 171,3           | 82,3   | 87,5            | 461             |
| 10              | 0,99                                                                                 | 1,95           | 1,86           | 3,80           |      | 119,4           |        | 67,9            | —               |
| 25 (30)*        | (1,00)                                                                               | 1,75           | 1,43           | 2,83           | 6,0  | 75,9            | (67,3) | 46,25           | 202             |
| 40              | —                                                                                    | 1,64           | 1,18           | 2,31           | 2,5  | 53,0            | 63,3   | 30,7            | 144             |
| 50              | 1,07                                                                                 | 1,61           | 1,09           | 2,09           | 4,67 | 43,6            | 59,6   | 22,9            | —               |

Примечание. \* — в скобках приведены данные для температуры 30 °С.

При анализе табл. 5.7 обращают внимание две особенности:

- *растворимость газов падает с увеличением температуры;*
- *чем прочнее связи между водой и молекулами газа, тем выше его растворимость.*

Первую особенность можно легко наблюдать при кипячении воды, когда пузырьки газа образуются на дне посуды, где происходит нагревание жидкости. Но имеется и исключение. Для гелия просматривается, хоть и слабо выраженная, обратная зависимость.

Вторая особенность характеризует любые газы при любых температурах. Хорошо растворяются газы способные образовывать химические соединения с растворителем. В противном случае газы растворяются слабо или не растворяются вообще, как, например, фтористый азот (NF<sub>3</sub>). Некоторым взаимодействием газа с водой, по-видимому, можно объяснить достаточно высокую растворимость инертных газов. В частности, криптон способен вступать в межмолекулярное взаимодействие с водой с образованием соединений типа Kr×6H<sub>2</sub>O. При растворении

<sup>1</sup> Длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости. Температурную обработку широко используют в пищевой промышленности. Например, консервирование фруктовых пюре выполняют, растворяя в нем при низких температурах ядовитый диоксид серы. При дальнейшей переработке пюре десульфитируют, нагревая его в течение 10—15 мин, которых достаточно для практически полного улетучивания диоксида серы.

хлор взаимодействует с водой, образуя  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}$ , соединения с выраженными химическими связями.

Зависимость растворимости газов от давления подчиняется закону Генри, согласно которому растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:

$$c = K \bar{p} \quad (5.24)$$

где  $c$  — концентрация газа в растворе;

$K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы растворителя и газа;

$\bar{p}$  — парциальное давление газа над раствором.

Можно отметить аддитивный характер этого закона. Он применим как для отдельного газа, так и для смеси газов. В последнем случае растворимость любого газа из смеси определяется его парциальным давлением.

Закон Генри выполняется для тех систем, в которых не наблюдается заметного взаимодействия между растворителем и газом. Эти условия в частности имеют место в случае разбавленных растворов при низких давлениях. Снижение давления ведет к уменьшению растворимости газа и его выделению из раствора в виде пузырьков, что хорошо наблюдается на примере газированных напитков. При открывании бутылки с таким напитком давление газа резко падает, и растворенный углекислый газ выделяется в виде пузырьков.

Растворимость газов уменьшается в присутствии в растворе примесей — электролитов и многих неэлектролитов.

## 5.5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ

Экспериментально было установлено, что температуры замерзания<sup>1</sup> и кипения растворов зависят от давления пара над ними, естественно отличающегося от значений, которые характеризуют чистые растворители и меняющегося по мере кристаллизации (при замораживании) или испарении (при кипении) растворителя. Поэтому:

- 1) растворы замерзают при более низких, а кипят при более высоких температурах, чем чистые растворители;

---

<sup>1</sup> Температурой замерзания раствора данной концентрации принято считать температуру, при которой начинается кристаллизация растворителя.

- 2) кристаллизация растворителя при замораживании и кипение раствора при нагревании протекают не при постоянной температуре, а в некотором диапазоне температур.

Таким образом, при замораживании разбавленного раствора выкристаллизовывается чистый растворитель<sup>1</sup>. Это приводит к увеличению концентрации растворенного вещества в растворе и уменьшению его температуры замерзания. При дальнейшем охлаждении концентрация раствора может оказаться такой, при которой будет образовываться *эвтектика*<sup>2</sup>, характеризующаяся одновременной кристаллизацией и растворенного вещества и растворителя. Названные эффекты для растворов нелетучих веществ изучал Рауль. В 1882 году он экспериментально установил закон, в соответствии с которым *для достаточно разбавленных (идеальных) растворов понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  или повышение температуры кипения  $\Delta T_k$  раствора прямо пропорционально моляльной концентрации  $c_m$  растворенного вещества*. Эффекты можно выразить формулами:

- криоскопической — 
$$\Delta T_3 = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_s m_i}{m_s M_i \Delta_{\text{пл}} H} = K c_m \quad (5.25)$$

- эбуллиоскопической — 
$$\Delta T_k = \frac{RT_{\text{исп}}^2 M_s m_i}{m_s M_i \Delta_{\text{исп}} H} = E c_m \quad (5.25a)$$

где  $m_i$  и  $m_s$  — массы растворенного вещества и растворителя;

$M_i$  и  $M_s$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя;

$\Delta_{\text{пл}} H$  и  $\Delta_{\text{исп}} H$  — молярные теплоты плавления и испарения;

$K$  и  $E$  — криоскопическая<sup>3</sup> и эбуллиоскопическая постоянные соответственно.

Значения постоянных  $K$  и  $E$  различаются для разных растворителей. В таблице 5.8 приведена подборка температур замерзания и кипения, а также криоскопические и эбуллиоскопические постоянные для важнейших растворителей.

<sup>1</sup> Например, при замерзании морской воды выпадают кристаллы льда, при нагревании которого можно получить пресную воду.

<sup>2</sup> Эвтектика смесь кристаллов различных веществ. Подробнее см. в параграф 5.6.

<sup>3</sup> Криоскопическая постоянная имеет также название константа замерзания, а понижение температуры замерзания растворов  $\Delta T_3$ , называется депрессией растворов.  $\Delta T_3$  — разность между температурой замерзания растворителя и температурой замерзания раствора.

**Температуры замерзания и кипения некоторых растворителей, а также соответствующие им значения  $K$  и  $E$ .**

| Растворитель             | $T_3$ °K | $K$  | $T_k$ °K | $E$   |
|--------------------------|----------|------|----------|-------|
| Вода                     | 273,2    | 1,86 | 373,2    | 0,520 |
| Этиловый спирт           | 159,0    | 1,16 | 351,7    | 1,20  |
| Этиловый эфир            |          |      | 307,8    | 2,1   |
| Бензол                   | 278,7    | 5,10 | 353,3    | 2,57  |
| Четыреххлористый углерод | 250,3    | —    | 350,0    | 5,0   |

Физический смысл криоскопической постоянной, как следует из уравнения (5.25), можно трактовать как *понижение температуры замерзания идеального раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя*.

Формулы для второго закона Рауля несложно вывести на основе уравнения Клаузиуса — Клайперона. Ниже приведен вывод эбуллиоскопической формулы по [12]. Представим соотношение (5.13) в следующем виде:

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (5.26)$$

Принимая, что раствор сильно разбавлен, можно допустить, что теплота испарения растворителя из раствора ( $\Delta H_s$ ) будет практически равна теплоте испарения чистого растворителя ( $\Delta H_s^o$ ). Это означает постоянство  $\Delta H_s$  в узком диапазоне концентраций растворенного вещества.

Проинтегрируем уравнение (5.26) в пределах изменения температуры от температуры кипения чистого растворителя  $T_s^o$  до температуры кипения раствора  $T$  и от давления пара раствора при температуре кипения чистого растворителя  $p(T_s^o)$  до давления пара раствора при температуре кипения раствора  $p(T)$ , равного давлению пара чистого растворителя  $p_s^o$  при его температуре кипения:

$$\int_{p(T_s^o)}^{p(T)} d \ln p = \frac{\Delta H_s}{R} \int_{T_s^o}^T \frac{dT}{T^2} \quad (5.27)$$

$$\ln \frac{p(T)}{p(T_s^o)} = \frac{\Delta H_s}{R} \left( \frac{1}{T_s^o} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_s}{R} \frac{(T - T_s^o)}{T_s^o T} \quad (5.28)$$

С учетом того, что температуры кипения раствора и растворителя для разбавленных растворов близки, можно записать:

$$\ln \frac{p(T)}{p(T_s^o)} = \frac{\Delta H_s}{R} \frac{\Delta T}{(T_s^o)^2} \quad (5.29)$$

Мольная доля растворенного вещества  $N_i$  в разбавленном растворе мала. Поэтому:

$$N_i = \frac{n_i}{n_i + n_s^o} \approx \frac{n_i}{n_s^o}. \quad (5.30)$$

Учитывая, что испаряется только растворитель, на основании закона Рауля для предельно разбавленного раствора можно записать:

$$p_s / p_s^o = N_s^*.$$

Логарифмирование этого соотношения дает:

$$\ln(p_s / p_s^o) = \ln N_s^* \quad (5.31)$$

Преобразуем выражение (5.31) в степенной ряд:

$$\ln(p_s / p_s^o) = \ln N_s = -\ln(1 - N_1) = N_1 + N_1^2/2 + N_1^3/3 + \dots$$

Ограничиваясь точностью до 1%, и отбрасывая высшие члены ряда получаем для системы растворитель — растворенное вещество соотношение:

$$\ln(p_s / p_s^o) \approx N_1 \approx N_i$$

Заменяя левую часть уравнения (5.29) на  $N_i$ , имеем:

$$N_i = \frac{n_i}{n_s^o} = \frac{\Delta H_s}{R} \frac{\Delta T}{(T_s^o)^2} \quad (5.32)$$

На основе соотношения  $n = m/M$  выразим  $n_i/n_s^o$  через массу растворенного вещества  $m_i$  содержащуюся в 1000 г растворителя и соответствующие молярные массы. Затем заменим мольную теплоту испарения

растворителя на удельную  $l = \frac{\Delta H_s^o}{M_s}$  и, учитывая, что  $\frac{R(T_s^o)^2}{1000l} = \text{const} = E$

получим эбуллиоскопическую формулу в общепринятом виде:

$$\Delta T = E \frac{m_i}{M_i m_s} 1000 = E c_m, \quad (5.33)$$

где  $m_i$  и  $m_s$  — массы растворенного вещества и растворителя соответственно.

Следует отметить, что жидкие продукты питания являются многокомпонентными растворами и поэтому замерзают при температуре ниже 0 °С. Например, нормальное коровье молоко замерзает в диапазоне температур от –0,54 до –0,58 °С. Отклонение от этих температур можно связать с разбавлением молока водой.

## Применение криоскопии для определения физико-химических величин

**Осмотическое давление**  $\pi$  можно определить на основе данных криоскопии, используя следующие формулы:

$$c_m = \Delta t_3 / K, \pi = c \cdot RT \text{ и } \pi = (\Delta t_3 RT) / K,$$

где  $c_m$  и  $c$  — соответственно моляльная и молярная концентрация, которые для разбавленных растворов можно принять равными.

Если  $R = 8314$  Дж/(К×кмоль), то  $\pi$  выражается в Н/м<sup>2</sup>.

**Молекулярную массу растворенного вещества** легко рассчитать, используя равенство (5.25) из которого следует, что:

$$\Delta t_3 = K \cdot m / M \text{ и } M = K \cdot m / \Delta t_3,$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г/1000 г растворителя

**Степень диссоциации** слабого электролита ( $\alpha$ ) рассчитывается по формуле:

$$\alpha = (\Delta t_{3, \text{эксп.}} - \Delta t_{3, \text{расч.}}) / (v - 1) \times \Delta t_{3, \text{расч.}},$$

где  $\Delta t_{3, \text{эксп.}}$  и  $\Delta t_{3, \text{расч.}}$  — температуры замерзания, найденные опытным и расчетным путем соответственно;

$v$  — число ионов, образованных при диссоциации одной молекулой электролита.

Расчеты  $\Delta t_{3, \text{расч.}}$  следует выполнять по формуле учитывающей **изотонический коэффициент**<sup>1</sup>  $i$ , а именно:

$$\Delta t_{3, \text{расч.}} = i \cdot K \cdot c_m.$$

## 5.6. ЭКСТРАКЦИЯ

**Экстракция** — физический процесс выделения с помощью вспомогательного растворителя компонентов из гомогенной смеси (в частном случае водного раствора).

<sup>1</sup> Изотонический коэффициент рассчитывается по формуле (1.6)  $i = 1 + \alpha (v - 1)$ , где  $\alpha$  — степень диссоциации  $v$  — число ионов, образующихся из молекулы.

Различают два случая экстракции, а именно: *жидкостную экстракцию и выщелачивание*.

Жидкостная экстракция заключается в переходе разделяемых веществ из некоторого водного раствора в специально подобранный органический растворитель (*экстрагент*). Обязательным условием жидкостной экстракции является взаимная нерастворимость жидкостей и хорошая растворимость в экстрагенте извлекаемых из водного раствора компонентов. При жидкостной экстракции исходный раствор и экстрагент образуют двухфазную систему с четко выраженной границей раздела. Извлекаемое из раствора вещество, которое обычно называют *экстрагируемым веществом*, из водной фазы переходит в экстрагент.

Схема простейшего устройства (делительной воронки) для жидкостной экстракции в лабораторных условиях показана на рис. 5.7. На этом рисунке экстрагент представляет фазу  $\alpha$ , а водный раствор — фазу  $\beta$ .

Экстрагирование выполняют малыми объемами экстрагента, встряхивая закрытую, пришлифованной пробкой воронку. Благодаря этому происходит концентрирование извлекаемого вещества в объеме экстрагента. Отбор нужной фракции производят после отстаивания смеси. Регенерируют экстрагент путем *реэкстракции* — процесса обратной экстракции, при котором растворенные в органической фазе вещества переводят в водную фазу.

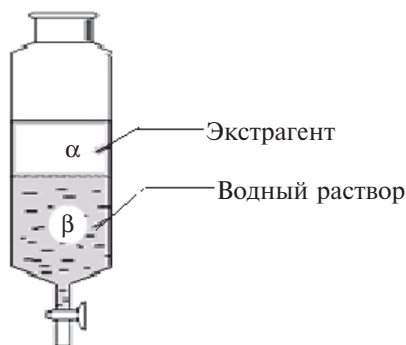


Рис. 5.7. Делительная воронка

*Выщелачивание* осуществляют в системе твердое вещество- экстрагент. Перед процедурой твердое вещество тщательно перемалывают и обрабатывают специально подобранным экстрагентом. Эффективность выщелачивания определяется прежде всего растворимостью выделяемых веществ и скоростью перехода растворителя в твердое тело. В простейшем случае выщелачивание сводят к смешиванию размолото-

го твердого вещества с экстрагентом в химическом стакане и фильтрованию полученной смеси. Этот процесс называют *мацерацией*. Многократная мацерация небольшими порциями свежего экстрагента дает лучшее извлечение, чем мацерация в один прием всем количеством растворителя. Эффективность извлечения обычно повышают нагреванием смеси.

Экстракцию широко применяют для разделения как неорганических, так и органических материалов. Экстракция неорганических веществ лежит в основе многих технологий получения ядерных материалов, редких металлов, гидрометаллургии. Экстракция органических веществ используется в пищевой, фармацевтической нефтяной и других областях промышленности. Экстракционные методы часто используются в аналитической химии для разделения и концентрирования веществ. Кроме того, экстракция является важным методом научных исследований

### Термодинамика экстракции

*Закон распределения.* П. Бертоло и Е. Юнгфлейш (1872). Теоретическое обоснование впервые дал В. Нернст (1891).

При фазовом равновесии химический потенциал вещества  $i$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  должен быть одинаков, т.е.  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ .

Из этого равенства и выражения (2.76) следует, что:

$$\begin{aligned}\mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_{i\alpha} &= \mu_i^{\beta,0} + RT \ln a_i^\beta; \\ RT [\ln a_i^\alpha - \ln a_i^\beta] &= \mu_i^{\beta,0} - \mu_i^{\alpha,0}; \\ \ln (a_i^\alpha/a_i^\beta) &= (\mu_i^{\beta,0} - \mu_i^{\alpha,0})/(RT); \\ a_i^\alpha/a_i^\beta &= \exp [(\mu_i^{\beta,0} - \mu_i^{\alpha,0})/(RT)].\end{aligned}\tag{5.34}$$

Отсюда при условии, что  $T = \text{const}$  имеем:

$$a_i^\alpha/a_i^\beta = K_a,\tag{5.35}$$

где  $K_a$  — термодинамическая константа распределения.

Выражение (5.35) представляет *закон распределения Нернста — Шиллова*. Согласно этому закону *отношение активностей некоторого компонента в обеих фазах экстракционной системы зависит только от  $p$  и  $T$ , но не зависит от состава системы*.

Если при переходе вещества из одной фазы в другую химическая форма вещества не меняется, то учитывая, что  $a = \gamma \cdot c$  уравнение (5.35) можно представить выражением:



$$K_a = a_i^a/a_i^b = (c_i^a/c_i^b) \times (y_i^a/y_i^b) = K_c \times (y_i^a/y_i^b), \quad (5.36)$$

где  $K_c$  — коэффициент распределения равный соотношению концентраций экстрагируемого вещества в разных фазах, т.е.:

$$K_c = c_i^a/c_i^b \quad (5.37)$$

Коэффициент распределения меняется по мере перераспределения экстрагируемого вещества между фазами. Его значение сближается с величиной константы распределения при условии, что концентрации экстрагируемого вещества в обеих фазах достаточно малы ( $c \rightarrow 0$ ):

$$K_c = c_i^a/c_i^b \rightarrow K_a. \quad (5.37a)$$

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 20

**20.1.** Константа распределения и коэффициент распределения связаны между собой равенством  $K_a = K_c (y_i^a/y_i^b)$ . Можно ли утверждать, что если пренебречь изменением коэффициентов активности ( $y_i^a/y_i^b$ ), то названные характеристики окажутся постоянными при любых концентрациях экстрагируемого вещества  $i$ :

- а) можно;
- б) нельзя.

**20.2.** Экстракция вещества малыми порциями экстрагента, в отличие от однократной экстракции большим объемом экстрагента, называется:

- а) менее эффективной;
- б) более эффективной.

## 5.7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Сущность физико-химического анализа заключается в исследовании функциональной зависимости между численными значениями физических характеристик равновесной химической системы и концентрациями компонентов, образующих данную систему с помощью фазовых диаграмм.

Фазовой диаграммой (диаграммой состояния) называют двух или трехмерное графическое изображение возможных состояний термодинамической системы в координатах, обозначенных основными параметрами состояния (температура, давление, состав).

Каждое состояние на диаграмме изображается *фигуративной*<sup>1</sup> точкой. Состав при построении диаграмм обычно выражают молярными

<sup>1</sup> Фигуративная точка характеризует состояние системы (температуру, давление, а в случае многокомпонентной системы и концентрацию) в заданном месте на диаграмме.

или массовыми долями веществ, которые образуют данную систему. Диаграмма состояния на практике позволяет установить количество и характер фаз, представляющих систему при конкретных значениях параметров системы, а также характер обратимых фазовых переходов.

В число исследуемых свойств обычно включают при изучении систем:

- гомогенных — тепловые, механические, оптические и др.;
- гетерогенных — давление пара, температуры плавления или кристаллизации и др.

Основы методов физико-химического анализа заложили Д. И. Менделеев, Ле Шателье, Г. Тамман. Наиболее глубоко они были развиты Н. С. Курнаковым (1912—1914) в результате создания пирометра и разработки методов термического анализа. Так, Н. С. Курнаков сформулировал основные принципы физико-химического анализа, в том числе принципы соответствия и непрерывности. Эти принципы в сочетании с правилом фаз Гиббса существенно облегчают анализ гетерогенных равновесий в многокомпонентных системах.

**Принцип соответствия:** *каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной системе, соответствует определенный геометрический образ на диаграмме состояния.*

Под геометрическим образом понимают отдельные точки, кривые и даже области на диаграмме состояния, ограниченные этими кривыми. Принцип соответствия можно продемонстрировать на примере геометрических образов, показанных на диаграмме состояния воды при невысоких давлениях (рис. 5.8.) и диаграмме состояния системы из двух взаимно нерастворимых неизоморфных веществ (рис. 5.9).

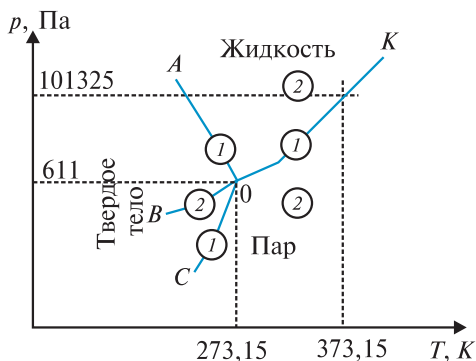


**Рис. 5.8.** Диаграмма состояния воды

Диаграмма состояния воды является примером диаграммы состояния однокомпонентной системы, отдельные фазы которых образованы одним и тем же веществом, находящимся в различных агрегатных со-

стояниях. По координатным осям отложены переменные параметры — температура и давление. Области диаграммы, ограниченные кривыми, соответствуют условиям (температура и давление), при которых устойчиво то или иное агрегатное состояние. На соответствующих линиях этой диаграммы в кружках показано число степеней свободы (число параметров системы, которые можно менять без изменения числа фаз в системе. Иначе говоря, при любом изменении одного из параметров состояния ( $p$ ,  $T$ ) другой параметр должен измениться таким образом, чтобы новое соотношение между температурой и давлением отвечало линии раздела фаз и оценкам по уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Точки  $O$  и  $K$  являются характерными.  $O$  — тройная точка с координатами  $p = 6,11 \cdot 10^2$  Па и  $T = 273,15$  К. В этой точке одновременно сосуществуют, находясь в равновесии газ, жидкость и лед. Оценка числа степеней свободы для этой точки по уравнению (5.4) дает результат  $C = 1 - 3 + 2 = 0$ , т.е. при указанных условиях система безвариантна и любое смещение от этих условий изменит равновесие.  $K$  — критическая точка с координатами  $p = 2,213 \cdot 10^7$  Па и  $T = 647,3$  К. В этой точке исчезает равновесие между жидкостью и паром. Названия отдельных линий — геометрических образов и их соответствие фазам и конкретным процессам приведены в табл. 5.9.

Таблица 5.9.

**Соответствие линий (геометрических образов) процессам, показанным на диаграмме состояния воды (рис. 5.8).**

| Параметр | Температура повышается |                    |                     | Температура понижается |                       |                         |
|----------|------------------------|--------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Линия    | АО                     | ОК                 | СО                  | КО                     | ОС                    | ОА                      |
| Процесс  | Плавление<br>(Т→Ж)     | Испарение<br>(Ж→П) | Сублимация<br>(Т→П) | Конденсация<br>(П→Ж)   | Десублимация<br>(П→Т) | Кристаллизация<br>(Ж→Т) |

Любая точка, лежащая в области, ограниченной линиями АО и ОК соответствует жидкому состоянию воды, при котором две фазы находятся в равновесии. Так, при температурах и давлениях, отвечающих точкам на линии ОК, в равновесии находятся жидкая вода и пар. Линия ОК называется *кривой испарения*. Она выражает зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. В частности, при температуре  $100^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара равно  $101\,325$  Па (1 атм). Это и есть точка кипения воды при атмосферном давлении. Линия АО называется *кривой плавления*. Она определяет равновесие между жидким

и твердым состояниями воды. Точки на линии сублимации<sup>1</sup> CO отвечают условиям, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар. Кривая ОВ отвечает метастабильному равновесию и соответствует давлению насыщенного пара над переохлажденной водой. Такое состояние неустойчиво, так как переохлажденная жидкость обладает большим давлением пара, а значит, и более значительным химическим потенциалом, по сравнению со льдом при той же температуре. При малейшем внешнем воздействии на такую систему (например, встряхивании или внесении кристалликов льда) она быстро замерзнет.

Расчет числа степеней свободы для любых точек находящихся на линиях диаграммы, а также точки  $K$  дает величину  $\nu = 1 - 2 + 2 = 1$ . Это означает, что, *двигаясь по указанным линиям можно изменять, не нарушая равновесие, только один параметр.*

На рисунке 5.9 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, состоящей из веществ А и В, которые не взаимодействуют между собой.

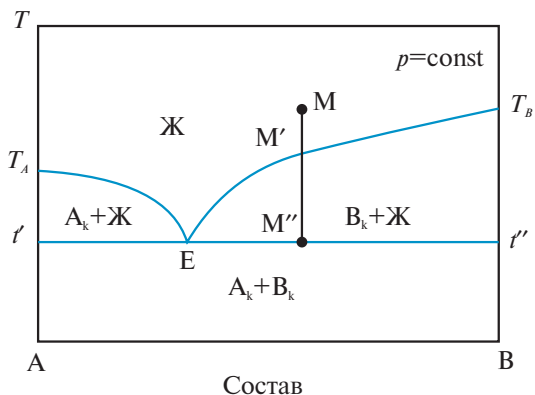


**Рис. 5.9.** Диаграмма состояния двухкомпонентной системы:  $A_k$  и  $B_k$  — кристаллы веществ А и В соответственно; Ж — жидкость (расплав веществ А и В);  $T_A E T_B$  — ликвидус, линия жидкости;  $t' E t''$  — солидус, линия твердого тела; Е — эвтектическая точка;  $T_A$  — температура кипения твердого вещества  $A_k$ ;  $T_B$  — температура кипения твердого вещества  $B_k$

Эта диаграмма показывает, как меняется состав двухкомпонентной системы в зависимости от температуры. На диаграмме четко показаны области, соответствующие конкретным фазовым составам системы. Например, область, показанная точками  $T_A t' E$ , — область, где одновременно присутствуют твердые вещества А и расплав из веществ А и В. В области ниже линии солидуса  $t' E t''$  образуется эвтектика, смесь

<sup>1</sup> Сублимацию также называют *возгонкой*.

крупных кристаллов веществ А и В на фоне более мелких кристалликов этих же веществ. В области обозначенной точками  $E$  и  $T_B$  находятся твердые вещества В и расплав из веществ А и В.

Эвтектическая точка Е соответствует равновесию между расплавом и двумя кристаллическими фазами. Такое равновесие называется *эвтектическим*.

Число степеней свободы в разных частях диаграммы несложно установить с помощью правила фаз Гиббса. Простой расчет показывает как меняется величина  $C$  при переходе по направлению точек М, М', М''.

В точке М:  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ ;

В точке М':  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ;

В точке М'':  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ .

**Принцип непрерывности.** *При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давления, температуры, концентрации) свойства отдельных фаз системы изменяются также непрерывно. Свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер фаз.*

Таким образом, принцип непрерывности свойств системы сохраняется до тех пор, пока не изменится число или характер образующих систему фаз. При появлении новых или исчезновении имеющихся фаз свойства системы в целом меняются скачкообразно. Примерами скачкообразных изменений свойств системы могут служить изломы на кривых охлаждения или нагревания при термическом анализе (см. рис. 5.9).

## Термический анализ

Метод термического анализа широко применяется для определения температур фазовых переходов и получения термических характеристик эндо- и экзотермических процессов.

Наибольший интерес представляют методики термического анализа, основанные на изучении кривых нагревания и охлаждения. В простейшем варианте методики измерения кривых нагревания используются компактная трубчатая электропечь. Внутрь печи помещают небольшую кювету с пробой и термопарой<sup>1</sup>. Печь через реостат под-

<sup>1</sup> Термопара — устройство для измерения температуры, состоящее из двух соединенных между собой различных металлических проводников (реже полупроводников). В месте контакта проводников возникает термо-ЭДС, величина которой зависит от температуры исследуемой среды. ЭДС термопары из металлических проводников обычно лежит в пределах от 5 до 60 мВ. Нужный диапазон температур обеспечивается подбором соответствующих пар проводников. Например, пара медь — константан работает при температурах 70—800 К, а пара хромель — алюмель — при температурах 220—1400 К.

ключают к источнику энергии, а термопару — электронному самописцу. С помощью реостата регулируют силу тока в печи таким образом, чтобы в отсутствие пробы температура в печи поднималась плавно, без резких скачков как показано на рис. 5.10.

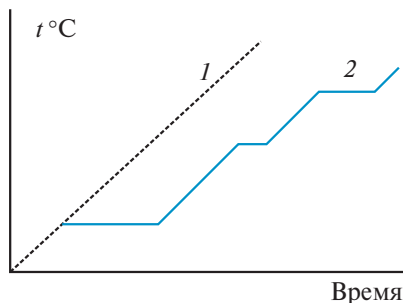


**Рис. 5.10.** Общий вид термограмм:  
*1* — фона (прерывистая кривая); *2* — пробы

*Примечание.* Представленные зависимости температуры от времени называют термограммами.

При нагревании образца пробы на термограмме 2 появляются участки, соответствующие температурам фазовых переходов (например, плавлению или испарению). Сравнивая эти термограммы с термограммами для чистых веществ, получают информацию о составе пробы. Расшифровка термограммы пробы значительно облегчается, если ее сравнивают с известной термограммой стандартного образца. Термограммы стандартных образцов приводят в соответствующих атласах.

Результаты термического анализа обычно используют для составления фазовых диаграмм многокомпонентных систем

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что показывает число степеней свободы? Как меняется число степеней свободы в двухкомпонентных системах, образующих жидкость и пар?
2. Что такое фазовый переход? Приведите основные соотношения, позволяющие рассчитать энтропию фазового перехода.
3. Что такое компоненты? Как оценивают число компонентов реакционной системы?
4. Приведите условия интегрирования уравнения Клапейрона — Клаузиуса при описании процесса испарения. Какие величины можно вычислить с помощью этого уравнения?

5. Сколько степеней свободы имеет система, отвечающая азеотропной точке на диаграмме состояния? Ответ дайте на основе правила фаз Гиббса.
6. В чем состоят особенности перегонки азеотропных смесей с водяным паром?
7. Почему температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя? Как можно рассчитать температуру кипения водного раствора?
8. Сформулируйте законы Коновалова для термической перегонки смеси жидкостей и поясните их с помощью графиков.
9. Что такое экстракция? Сформулируйте закон распределения вещества и приведите вывод этого закона на основе понятий термодинамики.
10. Приведите анализ фазовой диаграммы двухкомпонентной системы, в которой отсутствует химическое взаимодействие между веществами. Чем характеризуется эвтектика и каковы особенности ее образования?
11. Выполните анализ диаграммы фазового состояния воды. Какими особенностями характеризуются тройная и критическая точки, кривые на этой диаграмме?
12. Что такое термический анализ? Приведите в общем виде термограмму и поясните ее.
13. Определите молекулярную массу вещества, если известно, что депрессия 0,5% водного раствора этого вещества равна 0,2 °С.
14. Давление насыщенного пара воды при 50 °С равно 12 334 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 100 г воды.
15. Удельная энтальпия испарения воды при 100 °С и давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па равна 2254,757 кДж/кг. Рассчитайте изменение внутренней энергии и работу расширения для этого процесса.
16. Удельная теплота испарения спирта  $\Delta H = 887,644 \cdot 10^3$  Дж/кг. Давление насыщенного пара при  $T_1 = 343,2$  К равно  $0,72 \cdot 10^5$  н/м. Определите давление пара при  $T_2 = 353,2$  К и постоянном объеме.
17. Определите температуру кипения и температуру замерзания 2% водного раствора глюкозы. Эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные для воды равны 0,512 и 1,86 соответственно.
18. При 25°С давление паров воды равно  $0,032 \cdot 10^5$  Па. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 10 г сахарозы в 200 г  $H_2O$ ?
19. На основе указанных ниже характерных точек постройте диаграмму состояния системы с эвтектикой. Для этих точек найдите число фаз и число степеней свободы.

Параметры для диаграммы

| Вариант | Система              | $T_A$ | $T_B$ | $T$ (эвтек-<br>тики) | Концентрация соли<br>при $T$ (эвтектики), % |
|---------|----------------------|-------|-------|----------------------|---------------------------------------------|
| а       | Sn–Zn                | 231,9 | 419,5 | 200                  | 8,2                                         |
| б       | H <sub>2</sub> O–KCl | 0     | 180*  | –11,1                | 19,8                                        |

*Примечание.* \* — температура кипения насыщенного раствора, содержащего 43,3% соли.



## Глава 6

### Истинные растворы

Для понимания растворов электролитов крайне важно выяснить, что представляет собой кинетическая частица, которую мы назвали ионом...

*Р. Робинсон, Р. Стокс. «Растворы электролитов» [22]*



**Рис. 6.1.** Взаимосвязи между важнейшими учениями теории растворов

Экспериментальной основой для создания общих положений теории растворов служат фундаментальные законы Вант-Гоффа, Рауля, Генри, а также результаты экспериментов Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, Дж. Пойнтинга и других исследователей. Однако разработать единое учение о растворах, которое можно было бы использовать для описания свойств растворов электролитов и неэлектролитов, пока не удастся. Тем не менее на рис. 6.1 представлена схема, показывающая в первом приближении связи между основными учениями теории растворов.

Из этой схемы, видно, что хотя теории растворов опираются на общую экспериментальную базу, их развитие идет по двум направлениям — отдельно для электролитов и неэлектролитов. По-видимому, причина этому в том, что Ф. М. Рауль, Дж. Генри, Я. Г. Вант-Гофф вывели свои законы, исследуя разбавленные системы, в случае которых не существует заметного влияния природы растворенных частиц на исследованные эффекты. Но это влияние возрастет с увеличением концентрации растворов, где в полной мере начинает проявляться взаимодействие частиц, предсказанное Д.И Менделеевым и Дж. Г. Пойнтингом.

## 6.1. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 6.1.1. Обзор теорий растворов неэлектролитов

Главная задача известных теорий растворов — предсказание свойств растворов по составу и характеристикам чистых компонентов. Между тем строение, структура и свойства растворов зависят в основном от концентрации растворенного вещества, природы компонентов раствора, характера и интенсивности их взаимодействий, т.е. определяют прежде всего механизм растворения.

Механизм растворения различных веществ системно изучает химическая теория растворов, которая утверждает, что взаимодействия в растворах могут происходить как на молекулярном, так и на ионном или ионно-молекулярном уровнях. У истоков химической теории для растворов неэлектролитов стояли Д. И. Менделеев, И. А. Каблуков, Дж. Г. Пойнтинг и другие.

Чтобы отразить такие взаимодействия, И. А. Каблуков в 1891 г. ввел термин *сольватация* и предположил, что диссоциация происходит благодаря сольватации, продуктами которой являются *сольват* — непрочные соединения, образованные молекулами растворяемого вещества и растворителя. Пойнтинг в 1896 г. выдвинул гипотезу о том, что нелетучий

компонент понижает давление пара растворителя в результате взаимодействия молекул этого компонента и растворителя. Менделеев, обобщив результаты собственных исследований<sup>1</sup> и выводы других авторов, сформулировал принципиальные положения этой теории, а именно:

- причиной образования и существования раствора является взаимодействие исходных компонентов (растворителя и растворенных веществ) с образованием неустойчивых химических соединений, которые частично диссоциируют;
- все компоненты раствора находятся в подвижном равновесии между собой в соответствии с законом действия масс.

Наряду с химической теорией растворов заслуживает внимания термодинамический подход к рассмотрению теории растворов неэлектролитов. В термодинамической теории Ван-Лаара раствор неэлектролитов уподобляется смеси идеальных газов. Для такой смеси выводятся уравнения, описывающие термодинамическую вероятность системы раствора и так называемую энергию взаимодействия, которая представляет собой увеличение энергии какой-либо молекулы растворяемого вещества при замене ранее окружавших ее молекул (того же вещества) на молекулы растворителя. На основе этих уравнений Ван-Лаар выводит термодинамические функции, которые характеризуют образование раствора, и в частности выражение для химического потенциала. Эти выражения, как показал Э. А. Мелвин-Хьюз [17], достаточно успешно можно использовать для вывода известных формул законов Генри, Рауля и Вант-Гоффа, что подтверждает справедливость термодинамической теории. К недостатку этой теории можно отнести принципиальную неспособность описать механизмы образования раствора.

Следует признать, что на сегодня не существует единой теории растворов неэлектролитов, которая сочетала бы аспекты термодинамики и представления о межмолекулярных взаимодействиях при образовании растворов.

### 6.1.2. Структура раствора и природа взаимодействий в растворе неэлектролита

В общем случае структуру раствора описывают, принимая во внимание два аспекта — геометрический и силовой. Первый отражает взаимное расположение частиц в растворе и характеризуется координацией молекул растворителя около частиц растворенного вещества. Поэтому струк-

---

<sup>1</sup> Д.И. Менделеев на основе исследований плотности спиртовых растворов одним из первых пришел к выводу о наличии взаимодействия между растворителем и растворимым веществом.

турные изменения обычно увязывают с энтропийными характеристиками сольватации. Второй аспект связан с потенциальной энергией взаимодействия частиц и оценивает энергетические составляющие исследуемых структур и прежде всего энтальпию сольватации. Таким образом, оба вида изменений отражают суммарные изменения энергии Гиббса в процессе сольватации и определяются химической структурой раствора.

Четкое определение понятию *сольватация* дают авторы работы [29], указывая, что «под сольватацией понимают совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя». В простейшем варианте различают ближнюю и дальнюю сольватацию, принимая, что вокруг частицы растворенного вещества из молекул растворителя формируются первичная и вторичная сольватные оболочки. В первичную оболочку включают молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости к частице растворенного вещества и наиболее прочно удерживаемые этой частицей. Поэтому число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называют координационным числом сольватации и приводят в справочниках. Во вторичную сольватную оболочку включают молекулы растворителя, находящиеся на больших расстояниях от частицы.

Сольваты представляют собой непрочные соединения, в которых молекулы, связаны с частицами растворенного вещества (в частности, с молекулами неэлектролита, посредством межмолекулярных, водородных или иных слабых связей). Например, сольватация малополярных органических<sup>1</sup> молекул осуществляется благодаря слабым диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействиям.

При сольватации не происходит разрыва химических связей внутри сольватируемых молекул и в молекулах растворителя. Характер сольватации в немалой степени определяется интенсивностью теплового движения молекул растворителя. При повышенных температурах и в случае разбавленных растворов тепловое движение способно существенно размывать вторичную сольватную оболочку, сформированную слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

---

<sup>1</sup> Таковую сольватацию называют *универсальной* сольватацией и уподобляют процессу конденсации, т. е. переходу вещества из парообразного состояния в жидкое. В то же время допускается рассматривать конденсацию как автосольватацию самих молекул растворителя.

Нередко вводят понятия *идеальной* и *реальной* сольватации. В таком случае акцент делается на характере структуры основной массы растворителя. Принимается, что эта структура при идеальной сольватации не нарушена и раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. При реальной сольватации взаимодействие сольватированных частиц с молекулами растворителя существенно меняет данную структуру.

Таким образом, реальные растворы обладают молекулярной и надмолекулярной структурами. В области ближней сольватации в случае ионов или молекул проявляется молекулярная структура сольвата, а для вторичной сольватной оболочки — надмолекулярная. Различные молекулярные и надмолекулярные структуры в растворах взаимосвязаны и составляют единую сложную структуру раствора.

Частным случаем сольватации является гидратация. Гидратация сопровождается выделением тепла и понижением энтропии растворителя благодаря упорядоченному расположению полярных молекул воды в гидратной оболочке, которая возникает вокруг полярных групп молекул неэлектролитов и потому может быть не сплошной. Гидратная оболочка в основном удерживается электростатическими силами притяжения и в отдельных случаях водородными связями, что никак не разрушает молекулу воды. Поэтому гидратацию следует отличать от химических взаимодействий в растворах, в результате которых возникают новые продукты, например, от гидролиза.

Наряду с сольватацией в растворах может наблюдаться молекулярная ассоциация, которую в литературе иногда отождествляют с полимеризацией, что, по-видимому, некорректно. Полимеризацию, образование агрегатов, а также изменения, сопровождающиеся разрывом химических связей в растворяемых частицах и молекулах растворителя, в понятие сольватация не включают.

## 6.2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 6.2.1. Терминология, классификация и основные понятия

К электролитам<sup>1</sup> относят вещества, молекулы которых при растворении или плавлении диссоциируют на ионы. Существуют различные классификации электролитов.

Электролиты, молекулы которых распадаются на два иона, называются *симметричными*, или *бинарными*. Остальные электролиты считают *несимметричными*. Дополнительно тип электролита устанавливают по заряду образующихся при диссоциации ионов. Если образуются однозарядные ионы, электролит относят к типу 1,1-валентных электролитов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), если двухзарядные — к типу 2,2-валентных ( $\text{CaSO}_4$ ), например,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  относится к типу 1,2-, а  $\text{CaCl}_2$  — к типу 2,1-валентных электролитов и т.п.

---

<sup>1</sup> Иногда электролитами называют жидкие или твердые вещества и системы, способные проводить электрический ток с помощью присутствующих в них ионов.

Часто электролиты делят по способности молекул распадаться при растворении на ионы на *сильные* и *слабые*. Молекулы сильных электролитов диссоциируют на ионы полностью. Поэтому в растворах сильных электролитов присутствуют только молекулы растворителя и ионы растворенного вещества. Классическое равновесие между исходными молекулами и ионами в этих системах отсутствует. Примерами сильных электролитов в водных растворах могут быть щелочи, кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), а также значительное число неорганических и ряда органических солей. *Слабые электролиты* лишь частично диссоциируют на ионы. Способность к диссоциации выражают с помощью понятия *степень диссоциации* ( $\alpha$ ). Величина  $\alpha$  оценивается как доля продиссоциированных молекул из общего числа молекул, перешедших в раствор, т.е.:

$$\alpha = \frac{\text{Число продиссоциированных молекул}}{\text{Общее число растворенных молекул}}.$$

К слабым электролитам можно отнести большинство органических кислот, солей, оснований ( $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) и многие неорганические соединения, образующие в растворе многозарядные ионы.

Некоторые авторы [11] оценивая степень диссоциации децимолярных растворов электролитов к сильным относят те, у которых  $\alpha > 0,3$ , а к слабым, если  $\alpha < 0,03$ . Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах  $0,03 < \alpha < 0,3$ , относят к электролитам средней силы.

Другой способ классификации электролитов предложил Дж.О.М. Бокрис. В соответствии с его классификацией электролиты делят на *истинные электролиты* или *ионофоры* и *потенциальные электролиты* или *ионогены*. *Ионофоры* в природе находятся в составе ионных кристаллов. Типичный ионофор —  $\text{NaCl}$ . При растворении в воде между поверхностными ионами ионофора и диполями воды возникает электростатическое (ион-дипольное взаимодействие). Вследствие этого ионные связи в кристалле ионофора ослабевают, и происходит диссоциация. Этот процесс может быть усилен возникновением водородных связей между водой и некоторыми анионами, образующими ионофор, если эти анионы содержат сильно электроотрицательные элементы.

*Ионогены* вне раствора существуют в виде молекул газа или в конденсированном состоянии. Типичный ионоген —  $\text{HCl}$ . При растворении молекулы ионогенов взаимодействуют с водой, образуя гидратированные ионы. Взаимодействие  $\text{HCl}$  с водой можно представить следующим уравнением:



## 6.2.2. Обзор теорий растворов электролитов

Многие теории растворов электролитов представляют собой основные (классические) теории растворов неэлектролитов, адаптированные к растворам электролитов, с учетом специфики, связанной с диссоциацией электролитов на ионы. Это прежде всего химическая теория растворов Д. И. Менделеева.

В основе теории Менделеева акцент делается на принципиальные положения о химическом взаимодействии молекул растворителя и частиц растворенного вещества. Диссоциация растворяемого вещества либо отрицается, либо принимается незначительной. Это справедливо для растворов неэлектролитов, но нельзя признать корректным для растворов электролитов.

Диаметрально противоположна теории растворов Менделеева теория С. Аррениуса. Среди положений этой теории можно отметить следующие:

- при растворении молекулы электролита частично распадаются (диссоциируют) на ионы — частицы, имеющие противоположные заряды;
- в общем случае способность молекул электролита к диссоциации определяется степенью диссоциации ( $\alpha$ );
- при бесконечном разбавлении электролиты диссоциируют нацело;
- раствор всегда электронейтрален;
- между растворенными молекулами и ионами устанавливается термодинамическое равновесие, характеризуемое константой диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ), величину которой можно рассчитать по уравнению Оствальда (6.2а);
- в разбавленном растворе молекулы растворенного вещества ведут себя подобно молекулам идеального газа. Растворитель является инертной средой.

Существенным недостатком теории Аррениуса является то, что она не допускает возможности, каких бы то ни было взаимодействий компонентов раствора и вследствие этого не в состоянии объяснить механизмы растворения химических веществ<sup>1</sup>.

Теория растворов Вант-Гоффа возникла как результат обработки опытных данных по исследованиям осмоса с учетом уравнения, которое представляет закон Вант-Гоффа (см. табл. 1.7). Эта теория сравнитель-

---

<sup>1</sup> На это обстоятельство обращал внимание Д.И. Менделеев. Он замечал, что с принятием представлений о диссоциации Аррениуса «становится необходимым принять в растворе свободные ионы, подобные атомам Cl или Na, происшедшими без видимой затраты энергии, необходимой для их разъединения».

но неплохо позволяет предсказывать значения осмотического давления в разбавленных растворах как неэлектролитов, так и электролитов.

Современная теория растворов электролитов, по сути, объединила ранние теории и, принимая положение о диссоциации молекул растворенного вещества на ионы в основе большинства процессов в растворах электролитов, учитывает наличие взаимодействий в растворе как между растворителем и ионами растворяемого вещества (*ионная сольватация*<sup>1</sup>), так и между сольватированными ионами (*ионная ассоциация*).

### 6.2.3. Специфика равновесия в растворах слабых электролитов

Диссоциация молекул электролита на ионы подчиняется известным законам химического равновесия, рассмотренным в главе 4. Поэтому в растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между молекулами электролита и ионами. Принципиальным моментом при анализе ионных равновесий в реальных растворах является необходимость всякий раз решать можно ли в конкретном случае в расчетах использовать аналитические концентрации вместо активностей. Ответ достаточно прост, если речь идет о растворах слабых электролитов. Для них, как правило, использование при расчетах равновесий концентраций не приводит большим ошибкам, а концентрационные зависимости оказываются весьма значимыми.

В общем случае равновесие в растворах слабых электролитов без учета сольватации можно представить схематично соотношением:



а также соответствующей константой равновесия ( $K_c$ ), называемой в этом случае концентрационной константой диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ):

$$K_{\text{дис}} = K_c = \frac{[M^{l+}]^x [A^{m-}]^y}{[M_xA_y]}. \quad (6.2)$$

В частном случае 1,1-валентного электролита МА, диссоциирующего в соответствии с уравнением  $MA = M^+ + A^-$ , для раствора, аналитическая концентрация которого равна  $c_0$ , константу диссоциации можно выразить уравнением представляющим закон разведения Оствальда<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Термин «сольватация» был введен И.А. Каблуковым в 1891 г., чтобы обозначить взаимодействия, которые возникают между растворенным веществом и растворителем.

<sup>2</sup> Это уравнение получают, учитывая, что  $[M^+] = [A^-] = \alpha c_0$ , а  $[MA] = (1 - \alpha)c_0$ . Следует иметь в виду, что квадратные скобки — символ только равновесной молярной концентрации некоторого вещества В (моль/л). Другие выражения концентраций или неравновесные молярные концентрации обозначать этим символом не рекомендуется.



$$K_{\text{дис}} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0. \quad (6.2a)$$

Из уравнения (6.2a) следует, что чем больше  $K_{\text{дис}}$ , тем выше степень диссоциации. Поэтому величина  $K_{\text{дис}}$  может служить мерой силы электролита (способности его молекул) диссоциировать. Для умеренно слабых электролитов, например  $H_3PO_4$  (первая ступень),  $Ca(OH)_2$  значения  $K_{\text{дис}}$  лежат в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$ , для более слабых электролитов, например  $CH_3COOH$  и  $NH_4OH$ , величина  $K_{\text{дис}}$  находится в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-9}$ . Если  $K_{\text{дис}} < 10^{-10}$  электролит относят к очень слабым [5].

Считается, что уравнение Оствальда желательно применять при концентрациях электролита меньше 0,01 моль/л. Для описания равновесия в более концентрированных растворах оно не годится, и следует использовать термодинамические константы диссоциации  $K_T$ , выраженные через активности компонентов:

$$K_T = \frac{a_{M^+} a_A}{a_{MA}}. \quad (6.2b)$$

Если  $\alpha \ll 1$  можно принять  $1 - \alpha = 1$ , тогда формула (6.2 a) упрощается и приобретает следующий вид:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 c_0. \quad (6.3)$$

Учитывая, что константа диссоциации — величина постоянная при данной температуре, на основании уравнения (6.3) можно заключить, что с уменьшением концентрации электролита (*разбавлением раствора*) *степень диссоциации увеличивается*.

Важной характеристикой равновесия в растворах слабых электролитов является *изотонический коэффициент* ( $i$ ) — величина, показывающая, во сколько раз увеличивается общее число частиц (ионов и молекул) в результате диссоциации. Его величину несложно связать со степенью диссоциации.

При анализе соотношения (6.1) можно показать, что равновесные концентрации  $M_x A_y$ ,  $xM^{1+}$  и  $yA^{m-}$  равны соответственно  $(1-\alpha)c_0$ ,  $\alpha x c_0$  и  $\alpha y c_0$ . Отсюда следует, что:

$$i = \frac{(1-\alpha + \alpha x + \alpha y) c_0}{c_0} = [1 + (x + y - 1)\alpha]. \quad (6.4)$$

Обозначая  $x + y$  через  $v$ , преобразуем соотношение (6.4) в известную формулу (1.6):

$$i = 1 + (v - 1) \alpha.$$

#### 6.2.4. Современная теория сильных электролитов

Современная теория сильных электролитов включает термодинамику и механизм растворения электролитов, а также представления о строении раствора. Термодинамические аспекты растворения электролитов были рассмотрены ранее (параграфе 5.3). Поэтому ниже речь пойдет главным образом о механизме растворения электролитов и строении полученных растворов.

##### Основные положения теории растворов Дебая и Хюккеля

В основе современной теории сильных электролитов, как отмечалось ранее, лежат главным образом представления С. Аррениуса, Д. И. Менделеева, существенно переработанные и развитые П. Дебаем и А. Хюккелем (1923), которые четко сформулировали следующие положения:

- 1) сильные электролиты в растворе диссоциируют нацело ( $\alpha = 1$ ). Концентрация ионов соответствует аналитической концентрации электролита;
- 2) между ионами возникает электростатическое взаимодействие (образование ассоциатов не учитывается);
- 3) ионы — материальные образования, важнейшим свойством которых является заряд;
- 4) для разбавленных растворов, размеры ионов пренебрежимо малы по сравнению с расстоянием между ними;
- 5) диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) раствора равна диэлектрической проницаемости чистого растворителя ( $\epsilon_0$ ).
- 6) энергию взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \chi}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \quad (6.5)$$

где  $z_i$  — заряд центрального иона.

Схематично модель ионной атмосферы по Дебаю и Хюккелю показана на рис. 6.2.

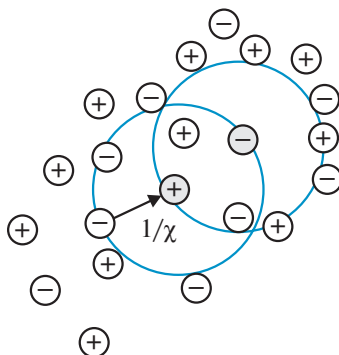


**Рис. 6.2.** Модель ионной атмосферы

Вокруг иона<sup>1</sup>, рассматриваемого в качестве *центрального иона*, формируется сферическая ионная атмосфера, преимущественно из противоположно заряженных ионов. Поэтому ионная атмосфера катиона содержит избыток отрицательных ионов, а ионная атмосфера аниона — избыток положительных ионов. Плотность заряда ионной атмосферы уменьшается с расстоянием от центрального иона. На некотором расстоянии, соответствующем радиусу ионной атмосферы ( $1/\chi$ ), количеству положительно и отрицательно заряженных ионов уравнивается.

Ионы, формирующие ионную, атмосферу оказывают на центральный ион взаимное влияние. В результате каждый из ионов растворенного вещества может выступать и как центральный ион, и как противоположно заряженный ион, входящий в ионную атмосферу.

*Недостатки теории Дебая и Хюккеля* заключаются главным образом в том, что она не учитывала сольватацию ионов, отводя растворителю функцию инертной среды. Кроме того, теория отрицала значимость неэлектростатического взаимодействия ионов для описания процессов в растворе электролита. Тем не менее, вышеприведенные положения теории Дебая и Хюккеля явились важным шагом в разработке современной теории растворов электролитов.

### Современные представления о структуре раствора и природе взаимодействий в растворе электролита

Структура раствора электролита в общем случае связывается с наличием в растворе сольватированных ионов. Частным случаем сольватации является *гидратация* — взаимодействие ионов электролита

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем предполагается, что ионы в растворе сольватированы.

с водой. Характер этого взаимодействия определяется прежде всего факторами:

- электростатическим взаимодействием диполей воды и иона;
- образованием водородных связей между отдельными молекулами воды;
- интенсивностью теплового движения.

Суммарное действие этих факторов приводит к тому, что структура водной оболочки вокруг иона меняется с расстоянием от иона. Обычно выделяют несколько слоев воды, различающихся структурой. К иону примыкает область первичной гидратации, где молекулы воды чрезвычайно прочно связаны с ионами электростатическими силами и фактически могут считаться фиксированными. Ионная гидратация в этой зоне характеризуется прежде всего координацией молекул воды вокруг иона с образованием в ближнем окружении химических связей. Природа связей может быть самой различной. Нередко ионы образуют вместе с растворителем комплексные соединения с ковалентными связями. В этом случае понятия гидратации и комплексообразования неразделимы. Схематично гидратацию иона можно показать на следующей схеме (рис. 6.3).

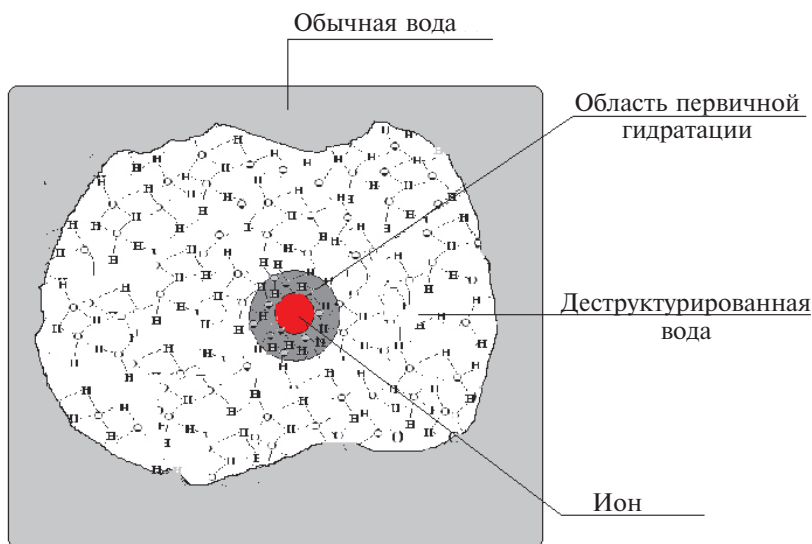


**Рис. 6.3. Схема гидратации иона**

Следует отметить, что при ионной гидратации не происходит разрыва химических связей в ионах растворимого вещества и молекулах воды, но могут образовываться ассоциаты и агрегаты. Вместе с тем

из понятия ионной гидратации автоматически исключается ряд сопутствующих ей процессов, например, *гидролиз*.

Область первичной гидратации граничит с пространством, заполненным частично деструктурированной водой. В этой зоне существенно возрастает роль теплового движения молекул воды. Дальше от иона располагается область, обычной воды, где сохраняется ее первоначальная структура.

В достаточно концентрированных системах сольватированные ионы взаимодействуют и образуются *ионные ассоциаты* — нейтральные или заряженные частицы. В ассоциатах ионы удерживаются слабыми силами электростатического притяжения, а также силами межмолекулярного взаимодействия, которые возникают между молекулами растворителя входящими в сольватные оболочки разных ионов. Поэтому процессы сольватации и ассоциирования в растворах электролитов — это звенья одной цепи. Например, растворение 1,1-валентного электролита МА в растворителе L можно представить следующими стадиями:

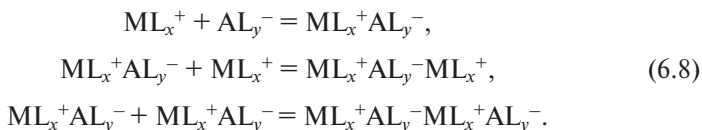
1) поверхностная сольватация:



2) переход частично сольватированных ионов в раствор, завершение сольватации ионов:



3) образование ассоциатов<sup>1</sup> (двойников —  $ML_x^+AL_y^-$ , тройников —  $ML_x^+AL_y^-ML_x^+$ , квадруполей —  $ML_x^+AL_y^-ML_x^+AL_y^-$  и т.д.):



Как видно из рассмотренной схемы, ассоциаты образуются из сольватированных ионов. Поэтому они могут быть заряженными или незаряженными. Число ионов, образующих ассоциат, возрастает с увеличением концентрации раствора.

Ассоциирование ионов приводит к тому, что эффективная концентрация ионов в растворе, называемая активностью, оказывается меньше аналитической. Это обстоятельство часто определяет механизмы

<sup>1</sup> Образование ассоциатов в значительной мере характерно для неводных растворителей. Но и в случае водных растворов наличие ассоциатов является доказанным фактом. В частности, установлено наличие таких образований как  $BaCl^+$ ,  $AgCl_2^-$ ,  $LiCl_2^-$ .

многих физико-химических процессов в растворах электролитов. Например, как будет показано в разделе 8.4, падение удельной электропроводности с увеличением концентрации растворяемого вещества нельзя объяснить с позиций, не учитывающих ассоциирование ионов.

### Правило ионной силы

Способ учесть всю гамму взаимодействий в растворе нашел Дж. Н. Льюис. Он сформулировал **правило ионной силы: в разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита одинаков для всех растворов одной и той же ионной силы.**

Ионная сила<sup>1</sup> раствора электролита ( $I_c$ ) выражается через полусумму произведения концентрации ( $c_i$ ) каждого из присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда  $z_i$  этого иона, т.е.:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i z_i^2. \quad (6.9)$$

В соответствии с этим правилом активность отдельных ионов можно рассчитать по формулам:

$$a_+ = y_+ \cdot c_+; \quad a_- = y_- \cdot c_-, \quad (6.10)$$

где  $c_+$  и  $c_-$  — концентрации катиона и аниона, выраженные в моль/л;  
 $y_+$  и  $y_-$  — соответствующие этим ионам коэффициенты активности, которые можно рассчитать по формулам, включающим ионную силу раствора.

Следует отметить, что в зависимости от единиц измерения концентрации меняется и обозначение, и численная величина коэффициента активности и ионной силы.

| Аналитическая концентрация, единицы измерения | Обозначение  |                         |            |             |
|-----------------------------------------------|--------------|-------------------------|------------|-------------|
|                                               | концентрации | коэффициента активности | активности | ионной силы |
| Молярная, моль/л                              | $c_i$        | $y_i$                   | $a_i$      | $I_c$       |
| Моляльная, моль/кг                            | $c_{m,i}$    | $\gamma_i$              | $a_{m,i}$  | $I_m$       |
| Мольные доли (безразм.)                       | $N_i$        | $f$                     |            |             |

Ниже приведена методика расчета ионной силы на примере раствора, содержащего 1М  $C_6H_{12}O_6$ , 0,01 М  $CH_3COOH$ , 0,10 М  $CH_3COOK$ ,

<sup>1</sup> Следует помнить, что при расчетах ионной силы нейтральные частицы не учитываются, поскольку они не влияют на величину электростатических взаимодействий. Кроме того, можно не учитывать пренебрежимо малые концентрации ионов, на которые распадаются малодиссоциирующие соединения.

а также 0,20 М CaCl<sub>2</sub>. Учитывается, что в общем случае концентрации отдельных ионов равны произведению аналитической концентрации электролита на число ионов образующихся при диссоциации молекулы, по уравнению:  $M_1A_m = I M^{m+} + m A^{1-}$ .

**Методика расчета.** Известно, что сахар C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> на ионы не распадается, а диссоциация уксусной кислоты ничтожно мала. Поэтому можно принять, что в приведенных условиях ионная сила зависит только от концентрации ионов, получающихся при растворении CH<sub>3</sub>COOK и CaCl<sub>2</sub>:  $c(K^+) = 0,1 \text{ М}$ ,  $c(Cl^-) = 2 \times 0,2 = 0,4 \text{ М}$ ,  $c(CH_3COO^-) = 0,1 \text{ М}$ ,  $c(Ca^{2+}) = 0,2 \text{ М}$ .

В итоге имеем:

$$I = 1/2 \times (0,1 \times 1^2 + 0,4 \times (-1)^2 + 0,1 \times (-1)^2 + 0,2 \times 2^2) = 0,7 \text{ М}.$$

Вычисления усложняются в случаях, если необходимо учесть действительную степень диссоциации слабого электролита.

Коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) для отдельного иона  $i$  в растворе ионная сила которого не превышает 0,1 можно найти по формуле Дебая и Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + Bd \sqrt{I_c}}, \quad (6.11)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, зависящие от свойств растворителя и температуры раствора. (для воды при 298 К они соответственно равны 0,509 и 0,328);

$z$  — заряд иона;

$I_c$  — ионная сила раствора;

$d$  — параметр, соответствующий диаметру гидратированного иона (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Значения параметра  $d$  для различных ионов [30]

| Ион                                                                                                                                                                                                                                                         | $d \cdot 10^8$ , см |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>                                                                                                                                                                      | 9                   |
| Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                                                         | 8                   |
| Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>                                                                                     | 6                   |
| Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>                                                                                                                                                 | 5                   |
| Na <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                           | 4                   |
| OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> | 3                   |

Формула (6.11) для расчета коэффициента активности отдельного иона имеет сугубо теоретическую ценность, и ее проблематично использовать для практических расчетов, поскольку в растворе одновре-

менно присутствуют разноразряженные ионы растворенного вещества. Поэтому вводят понятия *средней ионной активности* и *среднего коэффициента активности*.

Среднюю активность электролита  $a_{\pm}$  оценивают исходя из общей активности электролита  $a = a_+^l a_-^m$  по формуле:

$$a_{\pm} = (a_+^l \cdot a_-^m)^{\frac{1}{l+m}}, \quad (6.12)$$

где  $l$  и  $m$  — соответственно число положительных и отрицательных ионов.

Подставляя выражения для активностей отдельных ионов из (6.9) в (6.12), получим

$$a_{\pm} = y_{\pm} c_{\pm}; \quad a = a_{\pm}^{(l+m)},$$

где  $y_{\pm}$  и  $c_{\pm}$  — средний ионный коэффициент активности<sup>1</sup> и средняя ионная концентрация соответственно.

В этом случае формулу Дебая и Хюккеля (6.11) следует переписать следующим образом:

$$\lg y_{\pm} = -\frac{Az_+z_- \sqrt{I_c}}{1 + Bd \sqrt{I_c}}. \quad (6.13)$$

Формула Дебая и Хюккеля дает удовлетворительные результаты для растворов ионной силы до 0,1 М. Для интервала от 0,1 М до 1 М расчет часто выполняют по формуле Дэви

$$\lg y_{\pm} = -\frac{Az_+z_- \sqrt{I_c}}{1 + B \sqrt{I_c}} + 0,2 I_c \quad (6.14)$$

В случае разбавленных растворов можно принять, что  $1 + Bd \sqrt{I_c} \approx 1$ . Поэтому формула Дебая и Хюккеля становится проще. Учитывая (например, для бинарных 1–1-электролитов), что  $I_c = c$ , можно получить:

$$\lg y_{\pm} = -A \sqrt{I_c} = -0,5 \sqrt{c} \quad (6.15)$$

Формула (6.15) представляет предельный закон Дебая и Хюккеля. Ее часто используют для грубых оценок коэффициентов активности.

<sup>1</sup> Средний ионный коэффициент активности электролита  $y_{\pm}$  равен  $y_{\pm} = (y_+^l y_-^m)^{1/(l+m)}$ . Средняя ионная концентрация  $c_{\pm}$  равна  $c_{\pm} = (c_+^l c_-^m)^{1/(l+m)}$ .



## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 21

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**21.1.** При смешивании равных объемов 2 моль/л растворов сахара и хлористого калия значение ионной силы раствора становится равным (моль/л):

- а) 0,5;
- б) 1,0;
- в) 2,0.

**21.2.** Увеличение ионной силы раствора электролита способствует образованию:

- а) сольватов;
- б) ассоциатов;
- в) не влияет на характер взаимодействий в растворе.

### 6.2.5. Гидролиз солей

Гидролиз электролитов<sup>1</sup> можно определить как *взаимодействие с водой ионов растворяемой соли с образованием слабодиссоциирующей кислоты или основания, а иногда слабодиссоциирующих кислоты и основания одновременно*.

Важнейшим следствием гидролиза по одному из ионов соли является изменение *pH* раствора. Этот признак может отсутствовать при одновременном гидролизе по аниону и катиону. Поэтому его нельзя считать достаточным для доказательства отсутствия гидролиза.

Другой характерный признак гидролиза — *сжатие раствора*, которое вызывается уплотнением растворителя вокруг ионов, подвергающихся гидролизу и приводит к существенному изменению структуры растворителя, а нередко и самих ионов,

Механизм гидролиза включает две стадии:

- 1) диссоциацию молекул растворяемого электролита на ионы;
- 2) взаимодействие ионов с водой (протолиз).

Первая стадия, по сути, представляет собой растворение вещества в воде. Эта стадия описана ранее. Здесь же акцент будет сделан на стадии протолиза, которая определяет характер гидролиза в целом.

---

<sup>1</sup> Наряду с гидролизом солей этим термином обозначают и взаимодействие с водой других классов химических веществ: углеводов, белков, эфиров, бинарных соединений, в числе которых карбиды, нитриды, фосфиды и пр. Поэтому нередко гидролиз определяют, как обменное взаимодействие молекул растворенного соединения с водой. В этом случае как бы признается, что при растворении вещество переходит в раствор в молекулярном виде, что в случае электролитов, как было показано выше, не так.

Без учета эффекта гидратации для бинарной соли 1,1-валентного электролита типа MeA отдельные стадии гидролиза можно для различных случаев записать следующим образом:

1) диссоциация молекул электролита:



2) протолитиз (взаимодействие ионов с водой).

Возможные варианты протолитиза показаны в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Возможные реакции 2-й стадии гидролиза (протолитиз)**

| Реакция                                                                   | Константа                                                                                                             |                                                                                                  | рН    |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                                                                           | равновесия, $K_p$                                                                                                     | гидролиза, $K_r$                                                                                 |       |
| Гидролиз по аниону                                                        |                                                                                                                       |                                                                                                  |       |
| $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{OH}^-$               | $K_p = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (1)$                                                | $K_r = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2)$ | $> 7$ |
| Гидролиз по катиону*                                                      |                                                                                                                       |                                                                                                  |       |
| $\text{Me}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH} + \text{H}^+$             | $K_p = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MeOH}]}{[\text{Me}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$                   | $K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дис}}(\text{MeOH})} \quad (4)$                                        | $< 7$ |
| Гидролиз по аниону и катиону                                              |                                                                                                                       |                                                                                                  |       |
| $\text{A}^- + \text{Me}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{MeOH}$ | $K_p = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{MeOH}]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{Me}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (5)$ | рН зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания                               |       |

*Примечание.* \* — в ионных равновесиях принимают участие ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а не  $\text{H}^+$ , а также активности ионов, а не их концентрации. Ради упрощения записей здесь и в дальнейшем вместо  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  использованы обозначения  $\text{H}^+$  и  $[\text{H}^+]$  или  $a(\text{H}^+)$ .

Из данных табл. 6.2 следует, что гидролиз по отдельным ионам описывается соответствующей концентрационной константой равновесия  $K_p$  и константой гидролиза  $K_r$ <sup>1</sup>. Последняя представляет собой произведение константы равновесия на стадии протолитиза и концентрации

<sup>1</sup> Константу гидролиза в литературе иногда путают с константой основности. Для протолитического равновесия типа  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{OH}^-$  константа основности имеет

$$\text{вид } K_o = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

воды  $[\text{H}_2\text{O}]$ , которую для разбавленных растворов можно принять постоянной.

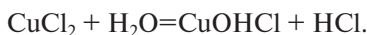
Если числитель и знаменатель правой части уравнения (2), приведенного в табл. 6.2, умножить на  $[\text{H}^+]$ , то будет получено выражение, позволяющее рассчитывать константы гидролиза на основе справочных данных по константам диссоциации и ионному произведению воды

$$K_{\epsilon} = \frac{K_w}{K_{\text{дис}}(\text{HA})} \quad (6.16)$$

Гидролиз солей, образованных многозарядными ионами протекает ступенчато. В обычных условиях (без внешнего воздействия, например, нагревания) гидролиз протекает преимущественно по первой ступени. Так, уравнение реакции гидролиза соли  $\text{CuCl}_2$  в ионно-молекулярном виде по первой ступени записывается следующим образом:



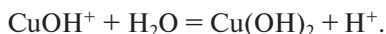
в молекулярной форме:



Константа гидролиза  $K_r$  для этой ступени:

$$K_r = [a(\text{CuOH}^+) \cdot a(\text{H}^+)] / a(\text{Cu}^{2+}).$$

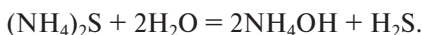
Уравнение для второй ступени будет иметь вид:



Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой, то гидролизу подвергается анион соли. Например, гидролиз  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  следует представлять уравнениями:



Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то гидролизу подвергаются и анион, и катион. Например, для гидролиза  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  имеем:



Таким образом, возможны три случая гидролиза. Гидролиз по катиону или аниону сопровождается изменением pH раствора (вследствие появления некоторого избытка ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ). Если с водой взаимодействуют и катион, и анион одновременно, то величина pH определяется соотношением концентраций ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Эти концентрации нетрудно вычислить, если известны константы диссоциации соответствующих кислоты и основания.

Иногда о степени гидролиза (протолиза) судят по величине параметра  $\alpha$ , называемого *степенью гидролиза*. Величину  $\alpha$  определяют как долю ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  от исходной концентрации соли. Например, для гидролиза по аниону используют соотношение  $\alpha = [\text{OH}^-]/c_0$ , где  $c_0$  — исходная концентрация соли.

Надо отметить, что соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , гидролизу не подвергаются. Это следует из определения понятия гидролиз.

К числу факторов, существенно влияющих на характер гидролиза можно отнести разбавление и нагревание раствора соли, а также введение добавок кислоты или щелочи. С разбавлением возрастает концентрация одного из реагентов (воды), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз усиливается. Напротив, гидролиз концентрированных растворов солей протекает в меньшей степени. Повышение температуры влияет на гидролиз главным образом вследствие изменения степени диссоциации воды. При нагревании концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  сильно возрастает. Это увеличивает вероятность связывания их с образованием малодиссоциированной кислоты или основания и приводит к тому, что при повышении температуры гидролиз протекает полнее.

Влияние добавок кислоты или щелочи определяется природой соли, которая подвергается гидролизу. В частности, добавки кислоты к раствору соли, образованной сильной кислотой, но слабым основанием дополнительно увеличивает концентрацию  $\text{H}^+$ , что в конечном итоге подавляет гидролиз. Добавки щелочи в этом случае способствуют гидролизу.

### 6.2.6. Буферирование физико-химических характеристик растворов

*Под буферированием понимают поддержание на заданном уровне тех или иных характеристик раствора.* Такими характеристиками часто оказываются pH, концентрация ионов определенного вида, ион-

ная сила и др<sup>1</sup>. Буферирование выполняют, вводя в исследуемый раствор соответствующие буферные смеси или растворы отдельных солей в концентрациях достаточных для поддержания на заданном уровне выбранных характеристик<sup>2</sup>.

**Буферная смесь (буфер)** — смесь растворов веществ, часто электролитов, подобранных таким образом, чтобы можно было обеспечить при изменении состава среды постоянство заданных характеристик исследуемого раствора. С учетом задач исследователя состав буфера в каждом конкретном случае подбирается специально.

**Буфер рН.** Буферные растворы для поддержания заданных значений рН готовятся на основе сопряженных пар типа: слабая кислота — сильная соль этой кислоты и слабое основание — сильная соль этого основания. Буферирующее действие обусловлено тем, что добавляемые к буферу ионы водорода или гидроксида связываются компонентами буфера, не вызывая заметного смещения ионного равновесия в пределах некоторого достаточно узкого диапазона рН. Для различных буферных смесей диапазон буферирования, как правило, находится в пределах  $pK \pm 1$  ( $pK$ -отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания). Меняя концентрации компонентов буфера, получают растворы с заданными значениями рН в пределах области буферирования. Исключение составляют универсальные буферные смеси с расширенными областями буферирования, в случае которых требуемые рН создаются добавками к основному составу буфера 0,2 М раствора NaOH. Составы некоторых буферных смесей приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Составы и характеристики буферных смесей [34]

| Авторы                 | Кислота                                                           |                                        | Основание | Интервал рН |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------|-------------|
|                        | состав                                                            | рК (при 298 К)                         |           |             |
| Двухкомпонентные смеси |                                                                   |                                        |           |             |
| С.П. Серенсен          | HCl                                                               | —                                      | Глицин    | 1,0 ...3,7  |
| Х.Т.С. Бриттон         | Лимонная —<br>C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> OH(COOH) <sub>3</sub> | $pK(H_4L) = 3,1$<br>$pK(H_3L^-) = 4,4$ | NaOH      | 2,2 ... 6,5 |

<sup>1</sup> Буферная способность белков молока объясняется наличием аминных и карбоксильных групп [6].

<sup>2</sup> Например, в исследуемый раствор вводят некоторое количество индифферентного электролита, чтобы стабилизировать ионную силу. Часто за счет этого создают заведомо высокую ионную силу (см. пример использования данной методики в 8.4), либо уравнивают ионные силы смешиваемых растворов в методе стандартных добавок [9].

| Авторы                                | Кислота                                                            |                                                     | Основание                       | Интервал<br>рН |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
|                                       | состав                                                             | рК (при 298 К)                                      |                                 |                |
| Т.С. Макливен                         | Муравьиная —<br>НСООН                                              | 3,8                                                 | NaOH                            | 2,8 ... 4,6    |
| Х.Т.С. Бриттон                        | Уксусная —<br>CH <sub>3</sub> COOH                                 | 4,76                                                | CH <sub>3</sub> COONa           | 3,7 ... 5,6    |
| В.М. Кларк                            | КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub>                                    | 7,21                                                | NaOH                            | 5,8 ... 8,0    |
| В.М. Кларк                            | Борная — Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>                            | 9,2                                                 | NaOH                            | 8,0 ... 10,0   |
| С.П. Серенсен                         | Глицин (аминоуксус-<br>ная) — Н <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH | $pK(\text{COOH}) = 2,34$<br>$pK(\text{NH}_2) = 9,6$ | NaOH                            | 8,2 ... 10,1   |
| С.П. Серенсен                         | Глицин + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                          | —                                                   | NaOH                            | 8,3 ... 11,9   |
| И.М.<br>Кольтгофф                     | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                      | —                                                   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 9,2 ... 11,0   |
| <i>Универсальная буферная смесь</i>   |                                                                    |                                                     |                                 |                |
| Х.Т.С.<br>Бриттон —<br>Р. А. Робинсон | 0,04 М раствор фосфорной, уксусной<br>и борной кислот              |                                                     | 0,2 М NaOH                      | 1,8 ... 11,9   |

Оценку рН буферных растворов выполняют на основе анализа ионных равновесий, характеризующих данный буфер. Например, для двухкомпонентной буферной смеси слабой кислоты НА и ее соли NaА ионные равновесия можно представить набором уравнений, включающих закон действующих масс, а также условия электронейтральности и массового баланса:

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}^+] [\text{A}^-] &= K_{\text{HA}} [\text{HA}]; \\ [\text{H}^+] [\text{OH}^-] &= K_{\text{w}}; \\ [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]; \\ [\text{HA}] + [\text{A}^-] &= c_{\text{HA}} + c_{\text{NaA}}; \\ [\text{Na}^+] &= c_{\text{NaA}}. \end{aligned} \right\} \quad (6.17)$$

Сочетая эти уравнения при условии, что величины  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  пренебрежимо малы по сравнению с аналитическими концентрациями кислоты и соли  $c_{\text{HA}}$  и  $c_{\text{NaA}}$ , а также допуская, что  $[\text{A}^-] = c_{\text{NaA}}$  и  $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$ , можно получить следующую простую формулу для расчета рН буфера (формула Хендерсона):

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{MeA}}} = K_{\text{HA}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \quad (6.18)$$

Подобным же образом нетрудно вывести выражение для оценки рН смеси слабого основания и его соли.

При использовании уравнения (6.18) необходимо иметь в виду, что оно не выполняется если:

- кислота является слишком сильной — нельзя пренебречь величиной  $[H^+]$ , или слишком слабой — нельзя пренебречь  $[OH^-]$ .
- аналитические концентрации  $c_{HA}$  и  $c_{NaA}$  слишком малы (по грубым оценкам меньше  $10^{-3}$  моль/л).

Эффективность буферирования характеризуют буферной емкостью<sup>1</sup> ( $\beta$ ), равной:

$$\beta = \frac{dc_{MeOH}}{dpH} = - \frac{dc_{HA}}{dpH}$$

где  $c_{MeOH}$  и  $c_{HA}$  — концентрация сильной щелочи или кислоты, специально добавляемых к буферному раствору.

Буферная емкость кислотно-основного буфера соответствует числу эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к одному литру раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Величина  $\beta$  возрастает при увеличении начальных концентраций образующих буфер компонентов и максимальна при их равенстве. Из формулы (6.18) следует, при изменении соотношения между компонентами буфера в 10 раз (например, от значения 1:1 до значения 1:10) рН изменится на единицу. Этот интервал изменения отношения концентраций принимают за максимально возможный для буферных смесей. Смесь теряет свойства буфера при более высоких соотношениях концентраций составляющих компонентов.

Для двухкомпонентной буферной смеси буферную емкость можно рассчитать по уравнению:

$$\beta = 2,303 \left( \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{c_{HA} K_{HA} [H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} \right) \quad (6.19)$$

Типичным буфером рН является ацетатный буфер, Бриттона — Вальполя (табл. 6.4). Этот буфер представляет собой смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, концентрации которых задают соответственно требуемому значению рН в пределах рабочего диапазона рН (см. табл. 6.4).

<sup>1</sup> Термин «буферная емкость» (buffer index) ввел Д.Д. ван Слайк в 1922 г. Иногда ее определяют, как обратный наклон, имея в виду наклон кривой титрования равный  $dpH/dc$ .

**Значения pH и концентраций (моль/л) сопряженных компонентов для буфера Бриттона — Вальполя**

| pH                           | 3,6   | 4,0   | 4,2   | 4,4   | 4,6   | 4,8   | 5,0   | 5,2   | 5,4   |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  | 0,185 | 0,164 | 0,147 | 0,126 | 0,102 | 0,080 | 0,059 | 0,042 | 0,029 |
| $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ | 0,015 | 0,036 | 0,053 | 0,074 | 0,098 | 0,120 | 0,141 | 0,158 | 0,171 |

Сущность буферного действия этой системы следует рассматривать на основе анализа природы ионных равновесий:



Ацетат натрия является сильным электролитом. Поэтому он нацело диссоциирует на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ . Уксусная кислота диссоциирует слабо, поскольку константа диссоциации у нее очень мала ( $K_{\text{дис}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ), и к тому же большое количество анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , введенных в раствор вместе, с солью, смещает равновесие диссоциации уксусной кислоты в сторону образования недиссоциированных молекул.

Равновесия в системе ацетатного буфера можно описать с помощью концентрационной константы диссоциации уксусной кислоты ( $K_{\text{дис}}$ ), т.е.:

$$K_{\text{дис}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

В присутствии ацетата натрия, подавляющего диссоциацию кислоты, можно принять, что концентрация молекул недиссоциированной кислоты равна исходной концентрации кислоты, т.е.  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}]$ , а общая концентрация  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  практически равна аналитической концентрации соли. Отсюда следует, что  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{соль}]$ . С учетом этого соотношения имеем:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \quad (6.20)$$

После логарифмирования (6.20) и изменения знаков получается выражение:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{дис}} - \lg [\text{кислота}] + \lg [\text{соль}] \quad (6.21)$$

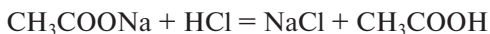
или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{дис}} - \lg [\text{кислота}] + \lg [\text{соль}] \quad (6.22)$$

где  $\text{p}K_{\text{дис}}$  — отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты.



При добавлении кислоты (например, соляной) к ацетатному буферу происходит обменная реакция

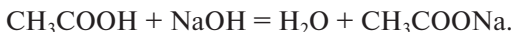


В результате этой реакции сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты. В соответствии с законом разведения Оствальда увеличение концентрации уксусной кислоты понижает степень ее диссоциации. Поэтому концентрация ионов водорода в растворе увеличивается крайне незначительно.

$$K_{\text{дис}} = [\alpha^2 c(\text{CH}_3\text{COOH})] / (1 - \alpha),$$

где  $K_{\text{дис}}$  и  $\alpha$  — константа и степень диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  соответственно.

При введении в буферный раствор небольших количеств щелочи происходит реакция нейтрализации, результате которой ионы  $\text{OH}^-$  оказываются связанными уксусной кислотой с образованием слабодиссоциирующей воды:



В итоге ионное равновесие восстановится, а величина pH практически не изменится.

Разбавление также мало влияет на величину pH буферных растворов. Это связано с тем, что pH буферных растворов, как следует из уравнения (6.20), зависит главным образом от соотношения концентраций составляющих буфер компонентов (кислоты и соли или основания и соли). Разбавление не может существенно изменить ни это соотношение, ни активность ионов гидроксония, что и определяет постоянство pH буфера. Опыт показывает, что даже значительное (в 10–20 раз) разбавление буферных растворов почти не меняет pH.

Приведенная интерпретация механизма буферного действия справедлива и для буферных растворов, состоящих из смеси слабого основания и соли, образованной ионами металла этого основания и кислотным остатком какой-либо сильной кислоты. В этом случае уравнение (6.22) будет иметь вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ос}} + \lg[\text{соль}] - \lg[\text{основание}], \quad (6.23)$$

где  $\text{p}K_{\text{ос}}$  — отрицательный логарифм константы диссоциации основания.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 22

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**22.1.** Область буферирования pH основного буферного раствора можно изменить, добавляя к составу буфера:

- а) щелочь;
- б) соль.

**22.2.** Максимальное значение буферной емкости для выбранного диапазона pH кислотного буфера можно достигнуть, увеличивая:

- а) концентрацию кислоты;
- б) одновременно концентрации кислоты и соли;

**22.3.** Формула Хендерсона, в случае кислотного буфера, имеет вид:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{MeA}}} = K_{\text{HA}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Если принять, что  $K_{\text{HA}} = \text{const}$ , то основным и достаточным условием ее применения является:

- а)  $[\text{кислота}] = [\text{соль}]$  и  $[\text{кислота}] \gg [\text{H}^+]$ ;
- б)  $[\text{кислота}] > [\text{соль}]$  и  $[\text{соль}] \gg [\text{OH}^-]$ ;
- в)  $[\text{кислота}] \gg [\text{H}^+]$  и  $[\text{соль}] \gg [\text{OH}^-]$ .

**22.4.** Обязательным и достаточным условием гидролиза является изменение pH:

- а) правильно;
- б) неправильно;

### 6.2.7. Транспортные явления в растворах электролитов

**Диффузия** (от лат. *diffusio* — распространение, растекание, рассеивание) — перенос вещества, обусловленный хаотическим тепловым движением молекул в газах или конденсированных средах.

В наиболее общем подходе к рассмотрению этого явления принимается, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала. Поток диффузии  $j_d$ , т.е. количество частиц, диффундирующих через единичную площадку в единицу времени, пропорционален концентрации этих частиц  $c_i$  и градиенту химического потенциала:

$$j_d = -k_d c_i \text{grad} \mu_i \quad (6.24)$$

где  $k_d$  — коэффициент пропорциональности, величина которого определяется средней длиной перескоков иона и необходимой для этих перескоков энергией активации. Знак «—» указывает на уменьшение концентрации частиц в процессе диффузии в зоне, из которой движутся эти частицы.

В частном случае для двухкомпонентной системы при постоянных давлении и температуре, а также при условии, что градиент химического потенциала определяется преимущественно концентрационными изменениями из уравнения (6.24) с учетом соотношения (2.76)  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$  можно вывести выражение, известное под названием первый закон Фика:

$$\frac{dN_i}{d\tau} = -D_i s \frac{dc_i}{dx} \quad (6.25)$$

где  $N_i$  — число продиффундировавших молекул;  
 $dc_i/dx$  — градиент молярной концентрации (изменение молярной концентрации, отнесенное к единице расстояния  $x$ );  
 $s$  — площадь поперечного сечения, через которое происходит диффузия;  
 $D_i$  — коэффициент диффузии вещества  $i$  (единица измерения —  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  или  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Коэффициент диффузии является наиболее важной характеристикой процесса диффузии. Физический смысл этого коэффициента нетрудно понять из уравнения (6.25). *Коэффициент диффузии численно равен числу молекул диффундирующего вещества при условии, что градиент концентрации, время диффузии, а также величина  $s$  равны единице.*

Первый закон Фика удовлетворительно описывает стационарную диффузию, при которой величина градиента концентрации практически не меняется. Если протекает нестационарный процесс и градиент концентрации не является постоянной величиной, для описания диффузии применяют уравнение, представляющее второй закон Фика:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (6.26)$$

Можно отметить, что уравнения закона Фика представляют частный случай наиболее общей зависимости (6.24), который объясняет процесс исключительно концентрационными изменениями и наличием градиента концентрации<sup>1</sup>. Из уравнений, характеризующих законы Фика, следует, что конечным итогом диффузии является выравнивание концентрации диффундирующего вещества по всему объему реакционной системы. Поэтому часто этот случай диффузии называют *концентрационной диффузией*.

<sup>1</sup> Иногда пользуются записью уравнения закона Фика (6.25), в которой градиент концентрации заменяют на градиент плотности диффундирующего вещества, т.е.:

$\frac{dm_i}{d\tau} = -D_i s \frac{d\rho_i}{dx}$  где  $m_i$  — масса диффундирующего вещества,  $\rho_i$  — плотность вещества  $i$ .

**Миграция** — транспорт заряженных частиц (ионов, частиц дисперсной фазы) под действием градиента электрического потенциала.

Этот вид транспорта вещества имеет существенное значение при рассмотрении явлений, протекающих вблизи заряженных поверхностей или непосредственно на этих поверхностях. Миграция ионов в частности составляет основу электропроводности электролитов. Поэтому многие электрохимические процессы, а также электрокинетические явления в дисперсных системах невозможно объяснить, не привлекая представлений о миграции заряженных частиц.

**Конвекция** — перемещение жидкой или газовой среды как целого. Различают свободную и вынужденную конвекцию. Если причиной движения является разность концентраций, то говорят о *свободной* или *естественной* конвекции. Если перемещение вызывают внешние силы, то процесс называют *вынужденной* конвекцией.

Характер вынужденной конвекции во многом зависит от характера движения слоев жидкости или газа. Различают ламинарный и турбулентный режимы движения среды. *Ламинарным* является упорядоченное, стационарное движение, характеризующееся одинаковой для всех точек массового потока скоростью движения. Какие-либо возмущения внутри потока или на его границе при ламинарном движении отсутствуют. Турбулентным называется неупорядоченное нестационарное перемещение вещества, в котором невозможно выделить отдельные ламинарные потоки, а скорости движения массы в отдельных точках турбулентного потока непрерывно меняются во времени непредсказуемым образом.

**Осмоз.** Самопроизвольный переход (диффузия) растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с низкой концентрацией растворенного вещества в раствор с высокой концентрацией растворенного вещества. Результатом осмоса является выравнивание концентраций растворенного вещества по обе стороны мембраны. Поэтому растворитель всегда переходит через мембрану в сторону более концентрированного раствора<sup>1</sup>.

Наряду с такими свойствами, как понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения и понижение давления пара растворителя, осмос относят к *коллигативным свойствам* растворов,

---

<sup>1</sup> Ярким примером проявления осмоса в природе служит тургор — перемещение воды через мембраны растительных клеток. Упругость зеленой массы растений в первую очередь связывают именно с этим явлением. В пищевых технологиях осмос проявляется при консервировании продуктов в концентрированных солевых или сахарных средах. В таких средах микроорганизмы гибнут вследствие обезвоживания, которое вызывают силы осмотического давления.

которые зависят только от количества частиц растворенного вещества и не зависят от природы этих частиц.

Сила, заставляющая растворитель переходить через мембрану — это *осмотическое давление*. Продемонстрировать возникновение осмотического давления можно при помощи рис. 6.4.



**Рис. 6.4.** Соотношение между осмотическим давлением раствора  $\pi$  и внешними гидродинамическими давлениями  $p$  и  $p_0$

На рисунке показаны камеры, содержащие растворитель и растворенное вещество разделенные неподвижной проницаемой для растворителя мембраной (М) ограниченные с торцов подвижными (способными перемещаться без трения) непроницаемыми поршнями ( $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ ). Чтобы скомпенсировать осмотическое давление и обеспечить неизменность, объема раствора к раствору и растворителю надо приложить различные внешние гидродинамические давления  $p$  и  $p_0$ . Разность между этими давлениями равна осмотическому давлению ( $\pi$ ), т.е.:

$$\pi = p - p_0.$$

С термодинамической точки зрения осмотическое давление можно определить как параметр, характеризующий стремление раствора к понижению концентрации при соприкосновении с чистым растворителем, вследствие встречной диффузии молекул растворенного вещества и растворителя. Причиной появления осмотического давления является стремление системы выровнять значения химических потенциалов по обе стороны мембраны. Это закономерно вытекает из принципа минимизации свободной энергии термодинамической системы.

Количественные оценки осмотического давления впервые предложил Вант Гофф. Он установил, что *осмотическое давление разбавленного раствора неэлектролита численно равно давлению, которое могли бы оказать молекулы растворенного вещества, если бы они находились в газообразном состоянии при тех же значениях температуры ( $T$ ) и концентрации растворенного вещества ( $c$ ), т.е.:*

$$\pi = c RT, \quad (6.27)$$

По форме выражение Вант-Гоффа<sup>1</sup> совпадает с уравнением состояния идеального газа. Однако сходство между названными формулами лишь формально. *Природа осмоса носит диффузионный характер. Осмос ни в коем случае нельзя представлять, как результат механических ударов молекул о стенки мембраны.* Физический смысл осмотического давления следует связывать с неким диффузионным давлением, возникающем на границе раздела растворов с разной концентрацией. Это давление, как следует из рис. 6.4, численно равно гидростатическому давлению, которое надо приложить к раствору для предотвращения осмоса и установления осмотического равновесия.

При расчете осмотического давления растворов электролитов следует учитывать увеличение общей концентрации растворенных частиц, вводя изотонический коэффициент  $i$ :

$$\pi = i c R T. \quad (6.27a)$$

Изотонический коэффициент является поправкой на увеличение общего числа частиц за счет диссоциации. Величину  $i$  можно рассчитать по формуле (1.6).

Механизм осмоса зависит прежде всего от природы мембраны. Часто мембрана взаимодействует с растворителем образуя непрочные промежуточные соединения. В других случаях через мембрану проходят те вещества, которые способны раствориться в ней.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если один из двух сравниваемых растворов имеют более высокое значение осмотического давления, его называют *гипертоническим*, если давление этого раствора ниже давления сравниваемого раствора, его называют *гипотоническим*.

Осмотическое давление измеряют с помощью осмометра. Наиболее просто величину осмотического давления определить, измеряя избыточное гидростатическое давление по высоте столба жидкости в трубке осмометра после установления осмотического равновесия (рис. 6.5.).

<sup>1</sup> Следует отметить, что закон Вант-Гоффа и понятие осмотического давления имеют смысл только в отношении очень разбавленных солевых растворов и коллоидных систем. В случае растворов полимеров (в том числе природных, типа полисахаридов или белков) часто пользуются выражением для осмотического давления, содержащим вириальные осмотические коэффициенты:  $\pi = RT(c_2 M_2 + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots)$ , где  $M_2$  — молекулярная масса полимера,  $A_2$ ,  $A_3$  — вириальные коэффициенты, зависящие от формы молекул и характера межмолекулярных сил, действующих между этими молекулами. Для полисахаридов в водных растворах 0,15–0,2 М соли значения второго вириального коэффициента равны примерно  $2,3 \cdot 10^{-3}$  моль·см<sup>3</sup>/г<sup>2</sup> (Биохимическая термодинамика: пер с англ.; под ред. М. Джоунс. — Москва: Мир, 1982. С. 196–197).

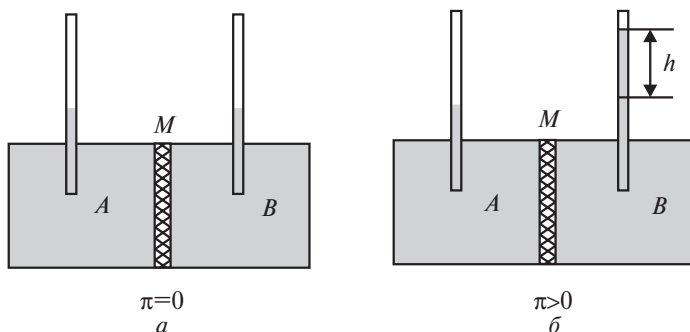


**Рис. 6.5.** Принципиальная схема осмометра: *A* — камера с растворителем; *B* — камера с раствором; *M* — мембрана; *h* — столб жидкости, уравнивающий осмотическое давление

Измерение осмотического давления имеет большое практическое и общенаучное значение. В частности, молярные массы многих веществ можно установить на основе данных осмоса.

**Обратный осмос** заключается в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие ионы или молекулы растворенного вещества.

Движущей силой обратного осмоса, в случае идеально полупроницаемой перегородки, является избыточное давление ( $p$ ) над исходным раствором. Избыток давления выражается равенством:  $\Delta p = p - \pi$ .

**Пример осмотических явлений, возникающих в солевых системах.** Рост искусственной клетки на поверхности желтой кровяной соли, кристаллы которой находятся в растворе сульфата меди. В этой системе кристаллы желтой кровяной соли взаимодействуют с сульфатом меди по уравнению:  $2\text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ .

На поверхности кристаллов возникает полупроницаемая пленка соли  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , которая изолирует кристаллики от водного раствора. Молекулы воды проходят под действием осмотических сил через пленку, накапливаются внутри клетки, увеличивая ее объем и, наконец, разрывают пленку. В результате содержимое клетки выходит наружу, а к поверхности кристалликов поступают новые порции сульфата меди. Вновь образуется пленка и начинается осмотический процесс, при котором продолжается рост искусственной клетки с образованием отростков в тех местах, где происходили разрывы полупроницаемой пленки. Процесс идет до тех пор, пока не выработается один из компонентов.

Осмоз имеет исключительное значение для жизни живых организмов. С ним связывают такие явления, как тургор и плазмолиз.

Тургор проявляется на уровне растительных клеток. Вода, проникая через мембраны этих клеток, создает осмотическое давление. Это давление поддерживает упругость тканей растения и обеспечивает его рост.

Плазмолиз возникает в клетках живых организмов, находящихся в сильно минерализованной среде. Он вызывается переходом воды под действием осмоса через клеточные мембраны из живых тканей в минерализованную среду. Потеря клеткой воды приводит к ее гибели. Плазмолиз проявляется при консервировании продуктов питания в растворах поваренной соли или сахара. Известно, например, что в концентрированном сахарном сиропе осмотическое давление может достигать значений 30–50 МПа, что практически всегда вызывает плазмолиз микроорганизмов при варке варения.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 23

*Выберите и обоснуйте правильное утверждение.*

**23.1.** Увеличение внешнего давления приводит:

- а) к увеличению осмотического давления;*
- б) к уменьшению осмотического давления;*
- в) к не меняет осмотическое давление.*

**23.2.** При попадании в чистую воду эритроцитов крови вода окрашивается. Причиной этого явления является:

- а) химическое взаимодействие эритроцитов с водой;*
- б) осмотическое давление.*

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы причины образования ассоциатов в растворах?
2. Как давление влияет на растворимость газа в жидкости?
3. Для приготовления литра 40% этанола следует взять 444 см<sup>3</sup> 90% раствора этанола и 581 см<sup>3</sup> воды. Объясните, почему формально суммированный объем реагентов превышает 1000 см<sup>3</sup>.
4. Определите энтальпию растворения тростникового сахара в воде по данным для растворимости в 100 г воды при разных температурах:

| Температура                     | 0 °C  | 20 °C | 100 °C |
|---------------------------------|-------|-------|--------|
| Растворимость, г, на 100 г воды | 64,45 | 66,72 | 82,65  |



5. Две одноосновные органические кислоты при одинаковой молярной концентрации имеют степени диссоциации: первая  $-0,2$ , вторая  $-0,5$ . Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
6. Что означает термин «коллигативные свойства»? В чем проявляются эти свойства?
7. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определите молярную концентрацию растворенного вещества.
8. Определите температуру кипения 2,0% водного раствора глюкозы. Эбуллиоскопическая постоянная для воды —  $0,512$ .
9. При температуре  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  осмотическое давление раствора сахара в воде равно  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Определите осмотическое давление этого раствора при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Рассчитайте навеску, хлорида кальция которую необходимо взять, чтобы приготовить  $100\text{ см}^3$  водного раствора изотоничного с этим раствором сахара при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
10. Сколько глицерина должно быть растворено (в %), чтобы давление пара раствора было на 2% ниже давления пара воды?
11. Выполните анализ единой схемы электролитической диссоциации, учитывающей явления сольватации и ассоциации.
12. Чем ионогены отличаются от ионофоров? Приведите механизм растворения ионофоров и ионогенов в воде.
13. Что такое ионная атмосфера? Какие факторы определяют радиус ионной атмосферы?
14. Приведите основные положения теории электролитов Аррениуса. В чем основные недостатки этой теории?
15. В чем состоит правило ионной силы? Приведите основные формулы для расчета ионной силы.
16. Приведите сущность явления осмос. Как можно рассчитать осмотическое давление растворов электролитов и неэлектролитов?
17. Рассчитайте осмотическое давление молока при нормальных условиях, если известно, что его температура замерзания в среднем равна  $-0,54\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
18. Кажущаяся степень диссоциации раствора, состоящего из 5,0 г хлористого натрия в 100 г воды равна 0,8. Рассчитайте температуру замерзания раствора ( $K_f = 1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$ )?
19. Рассчитайте навеску соли, которую необходимо взять, чтобы приготовить раствор заданной аналитической концентрации. Плотность растворов примите равной  $1\text{ г/см}^3$ . Формулу соли, объем раствора и аналитическую концентрацию, соответствующую вашему варианту.

**Исходные данные к расчетам навески соли для приготовления раствора**

| Вариант | Формула соли                              | Объем раствора, см <sup>3</sup> | Концентрация |
|---------|-------------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| 1       | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 200                             | 10%          |
| 2       | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,            | 200                             | 0,1 н        |
| 3       | $\text{KClO}_4$                           | 100                             | 5%           |

Оцените возможность гидролиза в растворе соли, соответствующей вашему варианту. Приведите уравнения гидролиза и оцените pH раствора.

Если гидролиз в растворе соли заданного варианта не идет предложите формулу соли, подвергающейся гидролизу, и обоснуйте выбор.

Рассчитайте ионную силу смесей, полученных смешиванием в равных объемах растворов, приведенных в таблице. Смешиваются два соседних раствора. Вариант отвечает раствору с меньшим номером.

С учетом найденного значения ионной силы рассчитайте значения коэффициентов активности для ионов соли заданного варианта. Обоснуйте выбор использованного для расчета уравнения.

## Глава 7

# Механизмы и кинетика химических реакций

---

...постулированные механизмы являются по существу теориями, созданными для объяснения фактов, полученных посредством эксперимента. Подобно другим теориям, теория механизмов реакций изменяется при получении новых фактов или при создании новых концепций в соответствующих областях науки. Тем не менее постулирование механизмов реакций оказывает огромную помощь в понимании и систематизации исследований в области химии.

*Ф. Басоло, Р. Пирсон*

### 7.1. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Простые химические реакции на практике встречаются крайне редко. Однако кинетические закономерности простых реакций лежат в основе кинетики сложных химических реакций, механизм которых представляют в виде некоторого сочетания простых реакций. Это вполне согласуется с принципом независимого протекания химических реакций и во многих случаях позволяет свести изучение кинетики сложных реакций к исследованию составляющих ее простых реакций. Иногда бывает достаточным ограничиться выявлением и анализом только одной стадии сложной химической реакции, которая лимитирует процесс в целом. Теорию простых химических реакций представляет главным образом *теория активных столкновений* (ТАС), разработанная в конце XIX в. С. А. Аррениусом. Основные положения этой теории и поныне считаются базовыми для разработки теорий механизмов и кинетики сложных химических реакций.

Следует отметить, что теория Аррениуса в настоящее время принимается как некий идеализированный случай. Но эта теория заложила

фундаментальные представления об энергии активации и элементарном акте. На эти представления опираются современные теории кинетики. Вместе с тем теория Аррениуса — важная ступенька в изучении теории кинетики по принципу «от простого к сложному», поэтому представляет значительный научный и общеметодический интерес.

### Основные положения теории активных столкновений Аррениуса

Теория предложена Аррениусом для описания механизма и кинетики простых химических реакций в газовой фазе.

В этой теории можно выделить следующие положения:

1. Химическое взаимодействие осуществляется при столкновении активных частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера. Эта энергия соответствует энергии активации  $E_a$ . Принимается, что природа энергии активации соответствует природе внутренней энергии.
2. Ориентация частиц в пространстве в момент столкновения позволяет им реагировать между собой.
3. Структура реагирующих молекул отождествляется со структурой жестких шариков.
4. Количество активных молекул можно вычислить по уравнению Максвелла — Больцмана:

$$N_A = N_{\text{общ}} e^{-E_a/RT} \quad (7.1)$$

где  $N_A$  — количество активных молекул;

$N_{\text{общ}}$  — общее число молекул;

$E_a$  — энергия активных молекул.

5. Простая реакция — это результат единичного столкновения между активными молекулами. В момент столкновения мгновенно происходит разрыв старых связей и образование новых.
6. Скорость химической реакции зависит от величины  $E_a$ . Чем  $E_a$  больше, тем медленнее будет протекать реакция. Константа скорости ( $k$ ) может быть рассчитана по уравнению Аррениуса<sup>1</sup> вида:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (7.2)$$

где  $k_0$  — константа скорости такой гипотетической реакции, в которой все столкновения реагирующих молекул принимаются результативными, а множитель  $\exp(-E_a/RT)$  равен *доле активных столкновений* в общем числе столкновений.

---

<sup>1</sup> Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф. С. Аррениус же объяснил физический смысл  $E_a$ .

## Энергия активации

Физический смысл энергии активации становится понятным из анализа графика зависимости энергии реакционной системы от хода реакции, представленного на рис. 7.1.

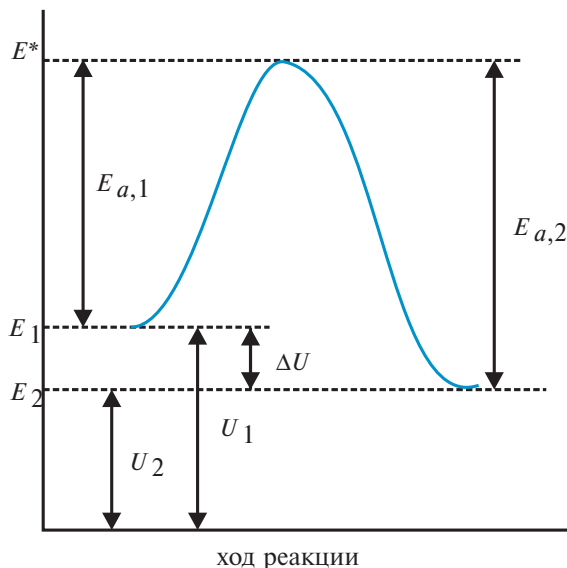


**Рис. 7.1.** Изменение энергии реакционной системы в ходе химической реакции:  $E^*$  — энергия: активных частиц;  $E_{a,1}$  и  $E_{a,2}$  — энергия активации прямой и обратной реакций соответственно;  $U_1$  и  $U_2$  — внутренняя энергия исходных веществ и продуктов реакции соответственно

Из рисунка видно, что энергию активации химической реакции можно представить как некоторый энергетический барьер, который должна преодолеть реакционная система, чтобы пошла реакция. Поэтому энергию активации, например, для прямой реакции определяют как разность энергий активных молекул  $E^*$  и молекул исходных веществ  $E_1$ :  $E_{a,1} = E^* - E_1$ .

На рисунке приведен вариант, описывающий экзотермическую реакцию ( $\Delta U < 0$ ). В этом случае, как видно из рисунка, энергия активации прямой реакции меньше энергии активации обратной реакции.

Таким образом, *энергия активации ( $E_a$ ) — избыточное наименьшее количество энергии (по сравнению с некоторой средней величиной), которой должна обладать частица (атом, молекула, ион, радикал), чтобы прошла простая химическая реакция.*

Это одна из основных величин, определяющих скорость реакции при данной температуре.  $E_a$  имеет природу внутренней энергии. Для простых реакций  $E_a$  положительна и обычно меньше энергии разрыва связи в молекуле, так как для разрыва этих связей их достаточно только ослабить. В общем случае величина  $E_a$  зависит от строения реагирующих молекул, характера и условий протекания реакции и т.д.  $E_a$  можно сообщить, повышая температуру или изменяя внешние условия (воздействие электромагнитного излучения, электрического или магнитного поля и пр.).

Следует отметить, что энергия активации имеет физический смысл лишь для простой реакции и для сложной реакции с выраженной лимитирующей стадией. Поэтому ее рекомендуют называть *эффективной* или *эмпирической* энергией активации. Примерно так же можно характеризовать и параметр  $k$ . Он, в случае сложных реакций, также является эмпирическим параметром.

### Уравнение Аррениуса

Дифференциальную форму уравнения Аррениуса можно получить, рассматривая уравнения изохоры или изобары. Приведем вывод на основе уравнения изобары химической реакции (4.19) записанного следующим образом:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (7.3)$$

С учетом того, что  $K_p = k_1/k_2$  (см. уравнение (4.5)), можно получить, что:

$$\frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (7.4)$$

Величину  $\Delta H$ , как видно из рис. 7.1, можно представить разностью:

$$\Delta H = E_{a,1} - E_{a,2} \quad (7.5)$$

Это позволяет вывести следующее выражение:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2} - \frac{E_{a2}}{RT^2}. \quad (7.6)$$

С точностью до некоторой постоянной  $B$  можно считать, что слагаемые левой и правой частей уравнения (7.6) попарно равны. Отсюда следует, что:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2} + B \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a,2}}{RT^2} + B. \quad (7.7)$$

Из экспериментальных данных было получено, что  $B = 0$ . Поэтому

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (7.8)$$

Последнее выражение представляет собой дифференциальную форму уравнения Аррениуса. Это уравнение легко интегрируется:

$$\ln k = -E/RT + \ln k_0 \quad (7.8 \text{ a})$$

и решается графически (рис. 7.2):

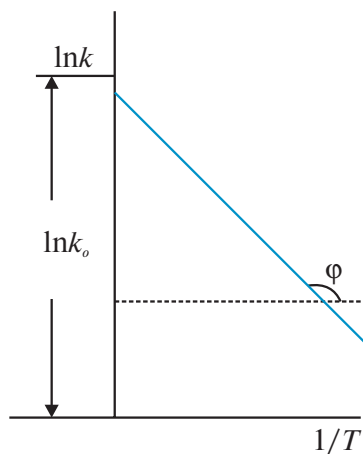


**Рис. 7.2.** Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$

Из рисунка следует, что  $\operatorname{tg} \varphi = -E/R$ . Переходя к обозначениям энергии активации  $E_a$  из уравнения (7.8a) можно получить выражение (7.2):  $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ . Именно это соотношение и его аналог (7.8б) являются центральными в теории активных столкновений.

### Критика теории Аррениуса

1. В общем случае нельзя рассматривать химическую реакцию как одностадийную. У большинства реакций можно выделить некоторую последовательность стадий, одна из которых оказывается наиболее медленной и лимитирует процесс в целом.

2. Предположение о том, что структура реагирующих молекул и их ориентация в пространстве не играют роли, как показывают современные исследования, оказывается приближенным.
3. Скорости однопипных реакций должны быть равны исходя из ТАС, а на самом деле это не так.
4. ТАС никак не объясняет действие катализатора.
5. Теория Аррениуса не вскрывает тонкую природу энергии активации, что не позволяет выполнять квантово- химические расчеты.

С учетом приведенных выше положений критики теории Аррениуса для расчетов константы скорости простой реакции предлагают использовать аналог уравнения Аррениуса следующего вида:

$$k = PZ e^{-E_a / R T} \quad (7.86)$$

В этом выражении  $Z$  представляет собой общее число соударений за единицу времени в единичном объеме реакционного пространства,  $P$  — стерический фактор, определяющий ориентацию молекул<sup>1</sup>.

Уравнение 7.8 б имеет весьма ограниченное применение, поскольку подавляющее большинство реакций являются сложными.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 24

*Выберите и обоснуйте правильный ответ.*

**24.1.** Известно, что протекает экзотермическая реакция. Можно ли утверждать, что энергия активации прямой реакции при сравнении с энергией активации обратной реакции оказывается:

- а) меньше;
- б) больше;
- в) равной.

**24.2.** Константа скорости простой реакции зависит:

- а) от концентрации реагирующих веществ;
- б) от температуры;
- в) от механизма реакции.

**24.3.** В общем случае энергия активации представляет собой:

- а) особую форму энергии, связанную главным образом с повышенной колебательной энергией отдельных частиц реагентов;
- б) избыточное количество внутренней энергии.

---

<sup>1</sup> Величина фактора  $P$  колеблется в зависимости от природы реакции в широких пределах. В случае простых реакций (например, термического разложения  $\text{HJ}$ ) она равна единице, для сложных реакций значение  $P$  может снижаться до  $10^{-10}$



## 7.2. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

... «поведение» химических реакций невозможно понять в рамках схемы простых реакций... подавляющее большинство химических процессов, протекающих в природе, являются сложными и их механизмы складываются из большего или меньшего числа элементарных стадий.

*Н. Н. Семенов*

### 7.2.1. Основные типы механизмов сложных химических реакций

По определению к сложным химическим реакциям относят те реакции, в механизме которых можно выделить некоторую совокупность или последовательность промежуточных стадии представленных простыми реакциями. Число и характер этих стадий зависят прежде всего от химической природы и агрегатного состояния реагирующих веществ. Часто сложные реакции классифицируют по природе и совокупности элементарных актов, которые определяют химический процесс.

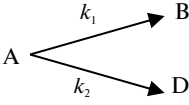
Можно отметить, что большинство химических реакций - это сложные реакции, поскольку на основной процесс обычно накладываются побочные физические процессы, связанные с тепло-, массообменом.

Принципиальные схемы и особенности типичных сложных химических реакций приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Принципиальные схемы и особенности типичных сложных химических реакций**

| Схема и тип реакции                                     | Пример                                        | Особенности реакции                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Обратимые<br>$aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} mM$ | $2HI \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} H_2 + I_2$ | <p>Реакции, протекают одновременно в двух противоположных направлениях.</p> $v = v_1 - v_2 = k_1 c_A^a c_B^b - k_2 c_M^m = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc_M}{mdt}$ <p>Равновесие, характеризуется константой <math>K_p = k_1 / k_2</math></p> |

| Схема и тип реакции                                                                                                                                                                          | Пример                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Особенности реакции                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Параллельные<br>                                                                                            | Исходные вещества одновременно реагируют в нескольких направлениях, образуя разные продукты. Пример по данным работы [12].<br>$6\text{KClO}_3 \begin{cases} \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \\ \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl} \end{cases}$                                                                                                                         | Кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет<br>$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_2}$ вид:<br>где $c_0$ и $c_1$ — концентрации вещества А                   |
| Последовательные<br>$k_1 \quad k_2$<br>$\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$                                                                                                  | В механизме реакции можно выделить ряд последовательных стадий<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                                                                                                  | Продукт, образующийся в ходе реакции на любой из стадий, является исходным веществом на следующих стадиях. Скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии |
| Сопряженные<br>$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{M}$<br>$\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{N}$<br>В общем виде:<br>$\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{M} + \text{N}$ | Реакции, идущие при условии протекания других, сопряженных с ними реакций. Пример по данным работы [15]<br>$\text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBrO}_2$ $\text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBrO}$ $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$ | Одно вещество общее для одновременно протекающих реакций                                                                                                                             |
| Фотохимические <sup>1</sup><br>$\text{A} + h\nu \rightarrow \text{A}^*$                                                                                                                      | Реакции, протекающие под действием света или иных лучей, близких по длине волны к видимому свету. Излучение активирует молекулы реагирующих веществ                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                      |
| Цепные                                                                                                                                                                                       | Характеризуются некоторой последовательностью повторяющихся звеньев из простых однотипных реакций, которые протекают с образованием активных промежуточных продуктов (радикалов)                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                      |
| Каталитические<br>$\text{A} + \text{K} = \text{AK}$<br>$\text{AK} + \text{B} = \text{AKB}$<br>$\text{AKB} = \text{AB} + \text{K}$<br>K — катализатор                                         | Разновидность последовательных реакций. В реакции участвует катализатор- вещество, образующее промежуточные продукты с реагентами. Катализатор меняет механизм реакции, таким образом, что снижается энергия активации процесса и тем самым увеличивается скорость реакции                                                                                                        |                                                                                                                                                                                      |

Поэтому изучение механизма сложной химической реакции, с одной стороны, состоит в выявлении природы и схемы сочетания отдельных стадий, а с другой стороны — в изучении детальной природы элементарного акта.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Здесь приведена схема одного из возможных вариантов активирования. Подробнее см. в основном тексте.  $h\nu$ —световой квант; А и А\*— молекулы исходного вещества в нормальном и возбужденном состояниях.

## 7.2.2. Характеристика стадий массообмена и адсорбции

### Транспорт реагирующих веществ

Значимость стадии транспорта реагирующих веществ особенно велика для гетерогенных процессов. Франк-Каменецкий [33] отмечает, что «при реальном протекании гетерогенной реакции в природе или технике наблюдаемая скорость реакции определяется, с одной стороны, истинной химической кинетикой на поверхности, а с другой — скоростью транспорта реагирующих веществ к этой поверхности...».

Краткий обзор транспортных явлений в растворах электролитов приведен в подпараграфе 6.2.7. Эти явления могут происходить в любых средах, но их интенсивность существенно зависит от агрегатного состояния среды. Часто об интенсивности диффузии в различных средах судят по величине<sup>1</sup>  $D_i$ . Оказывается, что в газах диффузия протекает наиболее интенсивно. Коэффициент диффузии по сравнению с другими средами очень высокий. При давлении 1 атм и температуре 293 °К он достигает порядка  $10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Значение  $D_i$  в жидкостях и твердых телах много ниже и при таких же условиях составляет соответственно около  $10^{-9}$  и  $10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Достаточно распространенным типом диффузии является диффузия коллоидных частиц<sup>2</sup>. Но в случае дисперсных систем трудно различать между броуновским движением и собственно направленным транспортом вещества дисперсной фазы под действием градиента концентрации частиц (подробнее о диффузии см. в [9]). Важнейшие частные случаи диффузии представлены в табл. 7.2.

---

<sup>1</sup> В соответствии с первым законом Фика величина  $D$  не должна зависеть от концентрации диффундирующего вещества. Однако для реальных систем при высоких концентрациях вещества значение коэффициента диффузии изменяется. Это обстоятельство связано с отклонением раствора от идеального. В таком случае в выражении первого закона Фика следует использовать не концентрации, а активности.

<sup>2</sup> Коллоидные частицы — жидкие, твердые или газообразные — составляют прерывную дисперсную фазу, равномерно распределенную в некой непрерывной фазе — дисперсионной среде (жидкой, твердой или газообразной). Отличительной характеристикой таких систем, называемых коллоидными, является чрезвычайно малый размер в поперечнике отдельных частиц дисперсной фазы, около 10—1000 нм.

Диффузионное движение частиц в жидкости определяется прежде всего частичной концентрацией вещества дисперсной фазы, вязкостью дисперсионной среды и размерами диффундирующих частиц. Под частичной концентрацией понимают число частиц дисперсной фазы, приходящееся на единицу объема или массы дисперсной системы.

Классификация частных случаев диффузии

| Тип диффузии<br>(название) | Фактор диффузии              | Диффундирующее вещество               |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Концентрационная           | Градиент концентрации        | Молекулы, ионы растворенного вещества |
| Бародиффузия               | Градиент давления,           | Обычно молекулы газа                  |
| Термодиффузия              | Градиент температуры         | Любые частицы                         |
| Диффузия коллоидных частиц | Градиент концентрации частиц | Частицы дисперсной фазы               |

Следует отметить, что в технике транспортные ограничения в сложных химических реакциях обычно снимают интенсивным принудительным перемешиванием реакционной смеси, вызывая турбулентные конвективные потоки. Тем не менее в случае гетерогенных реакций конвекция полностью не устраняет диффузионные ограничения. Эффект диффузии локализуется внутри вязкого пограничного слоя, который формируется у поверхности твердого тела поскольку в этом слое конвективные потоки, которые находятся в зависимости от вязкости среды и интенсивности перемешивания, существенно ослабевают. Поэтому массоперенос в реальных системах осуществляется как результат совместного действия различных транспортных явлений.

Известно, например, что обработка продуктов в жидкой среде является не только тепловым, но и массообменным процессом. Повидимому, в этом случае массоперенос осуществляется главным образом за счет термодиффузии и конвекции.

## Адсорбция

*Адсорбция — самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на границе раздела фаз<sup>1</sup>.*

В соответствии с общепринятой терминологией обозначают:  
*адсорбент* (адсорбирующее вещество) — конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция;  
*адсорбат* — вещество, которое уже адсорбировано;  
*адсорбтив* (потенциальный адсорбат) — адсорбирующееся вещество.

<sup>1</sup> Адсорбция является разновидностью сорбции. Последняя включает также капиллярную конденсацию и абсорбцию. *Капиллярная конденсация* состоит в поглощении порами некоторого вещества *сорбента* паров другого вещества «сорбтива» и последующей конденсации в порах поглощенных паров.

*Абсорбция* — объемное поглощение жидкостью или твердым телом (сорбентом) другого вещества (сорбтива). Подробнее об адсорбции см. [9].

Следует иметь в виду, что термином *адсорбция*, по сути, обозначают два понятия. С одной стороны, адсорбция — это процесс концентрирования вещества на поверхности из некоторой объемной фазы (газовой или жидкой), а с другой стороны — это количественная характеристика адсорбции (количественная мера адсорбата). Известные методические подходы к количественным оценкам адсорбции требуют увязывать их либо с абсолютным количеством адсорбата на единичной поверхности, либо с его избытком в поверхностном слое по сравнению с количеством в слое тех же размеров, находящемся в объемной фазе адсорбтива. В тех случаях, когда не удастся измерить площадь границы раздела фаз, используют представления об удельной адсорбции. Основные количественные характеристики адсорбции компонента  $i$  на границе раствор — газ приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Количественные характеристики адсорбции**

| Тип адсорбции (соответственно способу представления)                                            |                                                                                                                                 |                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Абсолютная                                                                                      | Избыточная (гиббсовская)                                                                                                        | Удельная                                                                                            |
| <b>Определение</b>                                                                              |                                                                                                                                 |                                                                                                     |
| Количество адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента                                  | Избыток адсорбата в слое на поверхности адсорбента по сравнению с количеством адсорбтива в слое тех же размеров в объемной фазе | Количество (масса) адсорбированного компонента, приходящееся на единицу массы или объема адсорбента |
| <b>Физический смысл</b>                                                                         |                                                                                                                                 |                                                                                                     |
| Соответствует концентрации адсорбата в поверхностном слое толщиной $h^*$ , т.е. $A_i = c_i^s h$ | Показывает, на сколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции, т.е. $\Gamma_i = A_i - c_i \times h$          | Следует из определения                                                                              |
| <b>Обозначение, рекомендуемые единицы измерения</b>                                             |                                                                                                                                 |                                                                                                     |
| $A$ , моль/дм <sup>2</sup>                                                                      | $\Gamma$ , моль/дм <sup>2</sup>                                                                                                 | $\alpha$ , моль/кг (кг/кг)                                                                          |
| <b>Формула — определение</b>                                                                    |                                                                                                                                 |                                                                                                     |
| $A_i = \frac{n_i^s}{s}$                                                                         | $\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i)V_s}{s} = \frac{(n_i^s - n_i)}{s}$                                                               | $\alpha = \frac{n_i^s}{m}$ или $\alpha = \frac{m_i^s}{m}$                                           |

*Примечания.*  $c_i^s$ ,  $n_i^s$  и  $m_i^s$  — концентрация, количество и масса соответственно компонента  $i$  в поверхностном слое;  $c_i$  и  $n_i$  — равновесные концентрация и количество соответственно компонента  $i$  в объемной фазе адсорбтива;  $s$  — площадь поверхности;  $m$  — масса адсорбента.

Из приведенного в табл. 7.3 равенства  $\Gamma_i = A_i - c_i h$  можно заключить, что если концентрация адсорбированного вещества на поверхности адсорбента значительно превышает концентрацию в объемной фазе адсорбтива, т.е.  $c_i^s \gg c_i$  произведением  $c_i \times h$  можно пренебречь и принять, что  $\Gamma_i = A_i$ .

Из таблицы 7.3 также видно, что величину адсорбции связывают с количеством адсорбата, поглощенного единицей поверхности, массы или объема адсорбтива. Если на поверхности  $s$  см<sup>2</sup> адсорбируется  $n$  молей вещества, то адсорбция равна  $n/s$  и ее выражают в моль/см<sup>2</sup>. Иногда количество адсорбата относят к единице массы, а не к площади. Тогда в зависимости от использованных единиц измерения адсорбция может быть выражена в моль на грамм, на килограмм и т.д. Таким образом, единицы измерения адсорбции определяются единицами, которые использованы для количественных измерений адсорбента и адсорбата.

Различают два основных типа адсорбции: физическую и химическую. Химическую адсорбцию обычно называют хемосорбцией и делят на слабую и сильную хемосорбцию. Названные типы адсорбции часто сопутствуют друг другу, и их бывает трудно различить. Поэтому в подавляющем большинстве встречаются смешанные или промежуточные виды адсорбции. Вместе с тем имеется достаточное число четко выраженных случаев физической или химической адсорбции.

При *физической адсорбции* адсорбционное взаимодействие сводится к образованию непрочных связей между молекулами адсорбата и адсорбента. В случае хемосорбции, по сути, идет поверхностная химическая реакция и образуются устойчивые химические соединения. Важным практическим критерием природы адсорбции служит теплота процесса. При физической адсорбции она не превышает примерно 40 кДж/моль. При слабой хемосорбции она достигает 200 кДж/моль, при сильной хемосорбции она значительно выше 200 кДж/моль.

### 7.2.3. Теории элементарного акта химических стадий

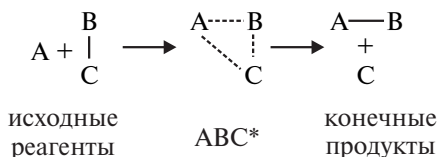
Одной из первых теорий элементарного акта *химических стадий*, по-видимому, можно назвать рассмотренную в разделе «простые реакции» теорию Аррениуса. Вместе с тем из приведенных в этом же разделе критических замечаний следует, что для объяснения элементарного акта сложных химических реакций эта теория не годится. В связи с этим Поляни и Эйринг (1935), не отрицая важнейшей концепции Аррениуса об энергии активации процесса и равновесном максвелл-болцмановском распределении молекул реагирующих веществ по энергиям и скоростям движения, предложили для объяснения механизма элементарного акта газовых реакций теорию переходного состояния.

Однако теория Эйринга — Поляни не в состоянии объяснить кинетику реакций, которые протекают в условиях, не удовлетворяющих максвелл-больцмановскому распределению (цепные реакции). Приемлемое объяснение механизма цепных реакций дает теория, разработанная группой советских ученых во главе с Н. Н. Семеновым. В настоящее время названные теории являются ведущими в химической кинетике и поэтому рассмотрены ниже

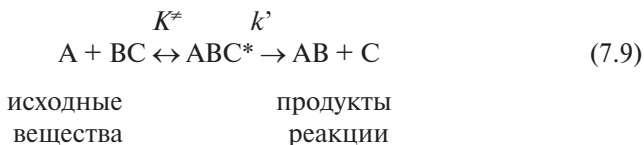
### 7.2.3.1. Теория переходного состояния (теория активированного комплекса)

Теория описывает собственно химические стадии сложных химических реакций. В теории постулируется, что:

- 1) всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние, называемое активированный комплекс. Скорость распада активированного комплекса определяет скорость реакции. Схема образования и распада активированного комплекса ( $ABC^*$ ) приводится ниже:



- 2) протекание реакции существенно не нарушает распределение молекул по состояниям (см. уравнение Максвелла — Больцмана). Реагируют те молекулы, энергия которых достаточна для образования активированного комплекса<sup>1</sup>;
- 3) исходные вещества находятся в квазиравновесии с активированным комплексом, но стадия разрушения комплекса протекает необратимо:



<sup>1</sup> В теории активированного комплекса, как и в теории активных столкновений, понятие об энергии активации считается одним из основных. Однако здесь эта энергия трактуется как разность средних энергий активированных комплексов и исходных молекул при температуре реакции. Поэтому зона перегиба на кривой (см. рис. 7.1 и 7.5) соответствует энергии активации активированного комплекса.

В представленной схеме  $K^\ddagger$  константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом:

$$K^\ddagger = \frac{[ABC^*]}{[A][BC]}$$

В активированном комплексе новые связи в продуктах начинают образовываться одновременно с разрывом старых связей в исходных веществах. Поэтому его рассматривают не как реальное промежуточное соединение, а как некое промежуточное состояние молекул реагирующих веществ.

Активированный комплекс существует чрезвычайно малое время (около  $10^{-13}$  сек) и его распад приводит к образованию продуктов реакции.

Для осуществления реакции молекулы в момент столкновения должны обладать не только достаточной энергией, но и соответствующей ориентацией друг относительно друга. Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии активации  $\Delta S^*$ .

- 4) Равновесие по п. 3 не является классическим термодинамическим равновесием, поскольку оно учитывает только те комплексы, которые возникают из исходных веществ и переходят в продукты реакции. Комплексы, соответствующие обратному процессу, т.е. превращающиеся в исходные частицы, во внимание не принимаются. Отсюда следует:

$$v = k' \times c(ABC^*) = k'' \times K^\ddagger \times c(A) \times c(BC),$$

где  $K^\ddagger = c(ABC^*)/c(A) \times c(BC)$ ;

$K^\ddagger$  — константа образования активированного комплекса;

$k'$  — константа скорости распада активированного комплекса. Величину этой константы оценивают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции.

- 5) Элементарный акт протекания реакции не сопровождается переходом электронов из одного состояния в другое. Движение ядер подчиняется законом классической механики. Таким образом, *в теории активированного комплекса химическая реакция рассматривается как переход из конфигурации реагентов в конфигурацию продуктов* (некоторое переходное состояние).



## Термодинамика образования активированного комплекса

Известно, что при постоянном давлении  $\Delta G = -RT \ln K_p$  (4.15). Отсюда следует, что:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \text{ и } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7.10)$$

а также:

$$K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \exp(\Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT) \quad (7.10a)$$

где  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta H^\ddagger$  — соответственно изменения энтропии и энтальпии активации.

Методами статистической механики было показано, что между константами, характеризующими равновесие (7.9) существует соотношение:

$$k' = kT K^\ddagger / h \quad (7.11)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;

$h$  — постоянная Планка.

С учетом этого соотношения и (7.10a) имеем:

$$k' = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (7.12)$$

Уравнение (7.12) устанавливает взаимосвязь между кинетической константой скорости образования активированного комплекса и термодинамическими характеристиками этого процесса, поэтому его используют для термодинамической интерпретации переходного состояния.

## Критика теории активированного комплекса

1. Теория ограничена реакциями, протекающими со скоростями, которые позволяют восстанавливать максвелл-больцмановское распределение.
2. Предположение о термодинамическом равновесии между реагентами и активированным комплексом, а также отождествление скорости реакции со скоростью распада активированного комплекса нельзя строго обосновать.
3. Теория не в состоянии объяснить тонкую природу энергии активации, что не позволяет выполнять квантово-химические расчеты.

### 7.2.3.2. Теория цепных реакций

Идея цепного развития реакции оказалась настолько плодотворной, что позволила не только понять многие, казавшиеся загадочными свойства реакции, но и из кинетических данных получить первую количественную информацию о реакционной способности атомов и радикалов.

Н. Н. Семенов

Теория создана главным образом для объяснения механизма тех реакций, в которых не выдерживается максвелл-больцмановское распределение реагирующих веществ по скоростям движения и энергиям. К таким реакциям в частности относятся цепные реакции. В основе теории цепных реакций лежит важнейшее положение, которое утверждает возможность возникновения свободных радикалов или других активных частиц непосредственно в ходе реакции.

Под радикалом в химической кинетике понимают нестойкие частицы, образующиеся из молекул в результате разрыва связей. Поэтому, как правило, радикалы имеют неспаренные электроны, что делает их чрезвычайно активными. Радикалы возникают вследствие активации реакционной системы. Примеры свободных радикалов и факторы, способствующие их образованию, приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4.

**Примеры свободных радикалов и источники активации**

| Молекула                                | Радикал                                     | Источник активации   |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$             | $-\text{CH}_3$                              | Нагревание           |
| Ацетон                                  | $-\text{CH}_3, -\text{COC H}_3$             | Облучение            |
| $\text{NH}_3$                           | $-\text{H}, -\text{NH}_2$                   | Электрический разряд |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{OH}^- + -\text{OH} + \text{Fe}^{3+}$ | Химическая реакция   |
| $\text{Cl}_2 + \text{Na}$               | $\text{NaCl} + -\text{Cl}$                  | Химическая реакция   |

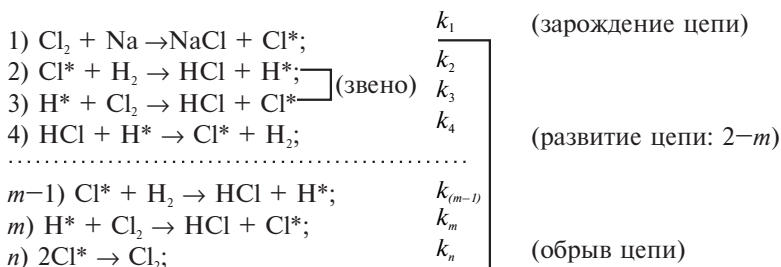
Цепными называются реакции, которые протекают с участием химически активных частиц, образуемых в многократно повторяющихся стадиях. Иначе говоря, *цепные реакции протекают путем образования цепи следующих друг за другом элементарных актов, в которых возникают свободные радикалы или иные активные частицы.*

Обычно выделяют следующие стадии реакции:

- зарождение (инициирование) цепи;
- развитие цепи;
- обрыв цепи.

В зависимости от числа появляющихся на отдельных стадиях свободных радикалов цепные реакции могут быть простыми и разветвленными. В *простых цепных реакциях* на стадии развития цепи в каждом элементарном акте появляется только одна активная частица.

Примером простой цепной реакции является взаимодействие хлора с водородом с образованием соляной кислоты:



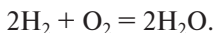
где  $k_1, k_2, k_3 \dots k_m, k_n$  — константы скорости.

Цепь состоит из большого числа звеньев. Звеном цепи считается совокупность элементарных актов, которая начинается свободным радикалом и заканчивается его регенерацией

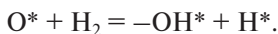
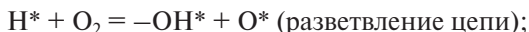
Число звеньев, порождаемое одним радикалом, умноженное на число молекул продукта в каждом звене, определяет длину цепи. В общем случае цепь может включать десятки, сотни и даже тысячи звеньев.

В рассмотренном выше примере звено состоит из реакций (2) и (3), а радикалом, который начинает и заканчивает звено, является свободный атом хлора.

В разветвленных цепных реакциях в одном элементарном акте образуется несколько радикалов или иных активных частиц. Это обеспечивает прогрессивный рост числа активных частиц, продолжающих реакцию цепь. Такие цепные реакции не имеют выраженного порядка реакции. Примером разветвленной реакции может быть образование воды в газовой фазе, которое соответствует известному уравнению:



На отдельных стадиях этой реакции образуются разные активные частицы, а именно свободные атомы  $\text{H}^*$ ,  $\text{O}^*$  и радикал  $-\text{OH}^*$ :



В рамках ранее принятой терминологии стадии продолжение и разветвление цепи можно объединить в стадию развития цепи.

В соответствии с характером стадии цепной реакции обычно различают и разновидности элементарного акта. Ниже приводятся основные особенности элементарных актов на разных стадиях цепной реакции.

*Инициирование реакции.* Образуются свободные радикалы в результате поглощения избыточной энергии молекулами реагирующего вещества. Источником энергии могут быть другие активные частицы или внешние источники энергии. В том числе термические (нагревание), действие лучистой энергии, электрического разряда и другие. Примерами свободных радикалов могут быть: свободные атомы, валентно-ненасыщенные частицы типа  $\text{H}_2\text{N}-$  (осколок от  $\text{H}_3\text{N}$ ) или  $\text{OH}-$  (осколок от  $\text{H}_2\text{O}$ ) и др. Повышенную реакционную активность свободных радикалов определяет наличие неспаренных электронов.

*Развитие цепи.* В элементарных актах, которые представляют эту стадию, участвуют свободные радикалы, полученные в результате предшествующих элементарных актов и отдельные частицы исходных веществ. Продуктом элементарных актов, как видно из приведенной выше схемы развития цепи, являются новые свободные радикалы и собственно продукты реакции.

*Обрыв цепи.* Свободные радикалы и активные частицы связываются и больше не возобновляются, — реакция прекращается. Связывание радикалов может происходить специально добавляемыми веществами ингибиторами или путем адсорбции на стенках реактора. Эта стадия, по сути, контролирует длину цепи. Часто длину цепи задают, ограничивая количество реагирующих веществ.

Примером цепной реакции протекающей с участием пищевых продуктов является автоокисление<sup>1</sup> липидов, которое имеет место при хранении жиров при температурах  $2 \div 25^\circ\text{C}$ . Как отмечают авторы работы [26] «начальный период автоокисления характеризуется длительным

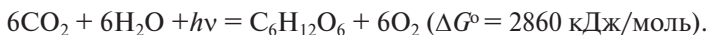
---

<sup>1</sup> Самопроизвольное окисление веществ кислородом воздуха.

индукционным периодом, в течение которого накапливаются свободные радикалы. Как только их концентрация достигнет определенного значения, индукционный период заканчивается и начинается автокаталитическая цепная реакция: процесс быстрого присоединения кислорода к радикалам». Первичные продукты этого взаимодействия — гидропероксиды — распадаются с образованием двух новых радикалов поддерживающих цепную реакцию.

### 7.2.3.3. Теория фотохимических реакций

Фотохимические реакции по существу являются разновидностью цепных реакций, у которых инициирование процесса происходит под действием света. В соответствии с *первым законом фотохимии* (Гротгус) *химически активны те лучи, которые поглощаются данной реакционной смесью*. Для большей части фотохимических реакций химической активностью обладают излучения в пределах длин волн от 100 до 1000 нм, включающих УФ- и ИК-излучения. Примерами фотохимических реакций являются разложение аммиака на водород и азот или эндотермический процесс фотосинтеза в листьях растений под действием энергии солнца, представленный реакцией:



Механизмы фотохимических реакций разнообразны. Но в любом случае они включают две основные стадии: первичный акт и вторичные процессы.

При поглощении света происходит *первичная реакция* и молекула переходит в возбужденное электронное состояние<sup>1</sup> (фотохимическая активация). К первичным процессам относят преимущественно такие:

- возбуждение молекул или атомов, приводящее к образованию активных реакционноспособных частиц по схеме:



где  $h\nu$  — световой квант;

A и A\* — молекулы исходного вещества в нормальном и возбужденном состояниях;

- диссоциацию молекул на атомы или радикалы (фотолиз).



<sup>1</sup> Количественно фотохимический процесс (по первой стадии) можно оценить по формуле  $m = Kwt$ , где  $m$  — масса прореагировавшего вещества;  $K$  — коэффициент, зависящий от природы фотохимической реакции;  $w$  — мощность поглощенного веществом света;  $t$  — время освещения.

- ионизацию молекул или атомов с выделением электрона (фото-эффект):



В основе интерпретации первичных процессов лежит установленный в 1912 г Эйнштейном закон фотохимической эквивалентности. Согласно этому закону число молекул, которое подверглось фотохимическому превращению равно числу поглощенных квантов света.

В возбужденном состоянии молекула находится чрезвычайно короткий период — примерно  $10^{-8}$  с. Возбужденная молекула способна претерпевать новые превращения (*вторичные реакции*), среди которых выделяют:

*флуоресценцию* — быстрое испускание света и переход в исходное электронное состояние:  $A^* = A + h_{\text{ф}}$ . Частота испускаемого при флуоресценции света  $h_{\text{ф}}$  обычно меньше частоты света, поглощенного в первичном процессе;

*фосфоресценцию* — испускание света с некоторой задержкой по времени, в течение которого молекула за счет безызлучательных процессов переходит в другое возбужденное состояние.

На второй стадии активная частица либо сама вступает во взаимодействие с обычными молекулами, либо активирует другие молекулы (*сенситизаторы*), которые поглощают кванты света и передают их реагентам, а сами непосредственного участия в фотохимической реакции не принимают. Типичный сенситизатор — хлорофилл. Часть молекул на второй стадии подвергается дезактивации, которая обычно проявляется в поглощении фотонов посторонними, не участвующими в реакции веществами, в обратимости химической реакции и в некоторых других факторах.

Эффективность использования энергии света при фотохимической реакции оценивается величиной *квантового выхода*  $\phi$ , который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\phi = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных квантов}}.$$

В соответствии с законом эквивалентности квантовый выход в химических реакциях должен равняться единице. Однако для многих реакций величина  $\phi$  значительно отличается от единицы. Это прежде всего связано с вторичными процессами, которые не требуют света для своего протекания. Если  $\phi < 1$ , то часть активных молекул успела де-

за активироваться, если  $\varphi > 1$ , то вторичные процессы идут по цепному механизму.

Кинетика фотохимических реакций описывается известными дифференциальными уравнениями, которые представляют закон действующих масс. Однако в отличие от обычных реакций с термическим возбуждением скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, но определяется только интенсивностью поглощенного света ( $I_0$ ):

$$v = \varphi I_0$$

Для реакции в целом с учетом квантового выхода можно показать, что *скорость фотохимической реакции ( $v$ ) прямопропорциональна концентрации того вещества, которое поглощает свет и участвует в первичном акте реакции*, т.е.  $v = k_0 c$ , где  $k_0$  — коэффициент пропорциональности, зависимый от характеристик излучения и реагентов.

Фотохимические реакции с участием продуктов питания могут создавать серьезные трудности в хранении продуктов. Например, при длительном хранении молока на солнечном свете разрушаются витамины и окисляется молочный жир.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 25

*Выберите и обоснуйте правильный ответ.*

**25.1.** *Порядок сложной химической реакции:*

- а) может изменяться в ходе реакции;*
- б) не может изменяться в ходе реакции.*

**25.2.** *Пусть  $c$ ,  $I_0$  и  $\varphi$  обозначают концентрацию реагирующего вещества, интенсивность падающего света и квантовый выход соответственно. Выберите из приведенных ниже уравнение, описывающее скорость первичного фотохимического процесса:*

- а)  $v = k_0 c$ ;*
- б)  $v = \varphi I_0$ .*

**25.3.** *Известно, что для описания кинетики фотохимических реакций используют уравнения, представляющие закон действующих масс. Можно ли на этом основании утверждать, что скорость фотохимических реакций зависит от концентрации реагирующих веществ:*

- а) нельзя;*
- б) можно.*

- 25.4.** Являясь промежуточным соединением на стадии образования продуктов реакции активированный комплекс распадается:
- а) на продукты реакции;
  - б) на исходные вещества и продукты реакции.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сформулируйте основные положения теории активных столкновений Аррениуса? Какие фундаментальные положения этой теории используются современными теориями кинетики?
2. Поясните физический смысл стерического коэффициента  $P$ , который вводится в уравнение кинетики Аррениуса.
3. В чем сходство и принципиальное различие между теориями активных столкновений (теория Аррениуса) и теории цепных реакций?
4. Раскройте физический смысл энергии активации. Почему энергии активации реакции в прямом и обратном направлениях различаются?
5. Что такое активированный комплекс? Приведите основные признаки активированного комплекса.
6. Приведите основные положения теории активированного комплекса (переходного состояния). В чем заключаются недостатки этой теории?
7. Энергия Гиббса образования бензола  $C_6H_6$  (ж) равна 124,5 кДж/моль. Почему в таком случае бензол и другие вещества, для которых  $\Delta G > 0$  в обычных условиях устойчивы и не распадаются на простые вещества?
8. Можно ли утверждать, что синонимом термина «активная молекула» является «радикал» — термин для обозначения частицы, возникающей в ходе цепной реакции?
9. Какими особенностями характеризуется равновесие между реагирующими веществами, в котором участвует активированный комплекс? Можно ли это равновесие описать в рамках равновесной термодинамики?
10. Можно ли для описания кинетики химической реакции использовать теорию активированного комплекса, если известно, что для реакционной системы не выполняется распределение Максвелла — Больцмана?



## 7.3. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

### 7.3.1. Основные принципы формальной кинетики

Формально-математическое рассмотрение химической кинетики базируется на следующих важнейших принципах.

**Основной постулат химической кинетики.** *Скорость простой химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в целочисленные степени.*

Этот постулат, по сути, представляет собой закон действующих масс<sup>1</sup> применительно к простым реакциям.

**Принцип лимитирующей стадии.** *Суммарная скорость сложной реакции, включающей ряд последовательно протекающих стадий (стадия соответствует простой реакции) определяется скоростью наиболее медленной стадии.*

Применение этого принципа не ограничивается чисто химическими стадиями процесса, который в ряде случаев может лимитироваться стадиями транспорта или адсорбции реагирующих веществ. Выделение лимитирующей стадии нередко позволяет свести кинетику сложной химической реакции к исследованию только этой стадии.

**Принцип независимого протекания химических реакций.** *При одновременном протекании несколько химических реакций каждая из них независима от остальных и характеризуется своей независимой скоростью и независимым изменением концентраций.*

Этот постулат нельзя применять для описания сопряженных реакций.

**Принцип детального равновесия.** *При достижении химического равновесия для каждой стадии сложной реакции скорости прямой и обратной реакции равны.*

Надо отметить, что значительное число сложных реакций являются гетерогенными и протекают на границе раздела фаз. В этом случае стадиям химического взаимодействия<sup>2</sup> предшествуют стадии транспорта и адсорбции реагирующих веществ. Любая из этих стадий может оказывать решающее влияние на механизм и кинетику процесса в целом. Иногда кинетика процесса определяется стадиями десорбции и транспорта продуктов реакции. Поэтому при рассмотрении кинетики сложных химических реакций следует учитывать и эти стадии.

---

<sup>1</sup> Подпараграф 2.1.2.

<sup>2</sup> Здесь под химическим взаимодействием понимаются процессы, в результате которых получаются новые химические вещества (молекулы, радикалы, ионы, атомы).

### 7.3.2. Простые реакции

В настоящем разделе рассматриваются только закрытые реакционные системы постоянного объема. Для таких систем скорость реакции удобно выражать через производную концентрации реагента по времени (см. уравнения (3.7) — (3.9)). Примерами закрытых систем являются газовые реакции и реакции в растворах, протекающие в реакторах заданного объема.

#### Реакция первого порядка (реакция типа $A \rightarrow B$ )

Примером реакции первого порядка может быть следующая реакция:



Для такого типа реакции, протекающей в прямом направлении, на основании «формулы — определения» скорости химической реакции (3.6) и ЗДМ можно записать, что:

$$v = -dc / d\tau = kc \quad (7.16)$$

В интегральной форме выражение (7.16) имеет вид:

$$\int_{c_m}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^\tau d\tau$$

В результате интегрирования получается следующая формула:

$$\ln(c/c_0) = -k\tau \quad (7.17)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация при  $\tau = 0$ .

Этому уравнению соответствует график, приведенный на рис. 7.3. Из этого графика следует, что  $\tau_{\text{г}} \varphi = k$ .

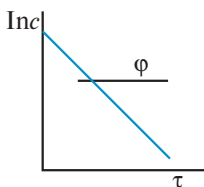


**Рис. 7.3.** График уравнения реакции первого порядка ( $\ln(c/c_0) = -k\tau$ ).

При расчетах газовых реакций нередко принимают, что  $p=cRT$  и концентрации заменяют давлениями:

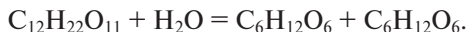
$$\ln (p / p_0) = -k\tau. \quad (7.18)$$

Иногда уравнение записывают относительно величины « $x$ », показывающей число молей вещества, которое прореагировало к моменту времени  $\tau$ . Поскольку  $x = c_0 - c$ , то кинетическое уравнение первого порядка приобретает вид:

$$\ln \frac{c_0 - x}{c_0} = -k\tau \quad (7.19)$$

Размерность константы скорости реакции первого порядка соответствует обратным единицам времени, использованным в кинетических расчетах, например,  $\text{с}^{-1}$  или  $\text{мин}^{-1}$ .

Интересным примером<sup>1</sup> реакции первого порядка является гидролиз (инверсия) сахара в разбавленном водном растворе с образованием глюкозы и фруктозы:



Эта реакция протекает в присутствии значительного избытка воды. Поэтому концентрацию последней можно принять постоянной и включить в константу скорости при записи уравнения закона действующих масс. Это уравнение будет иметь вид:

$$\nu = k c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}),$$

что соответствует кинетическому уравнению первого порядка.

### Реакция второго порядка<sup>2</sup>

Реакции второго порядка составляют наиболее распространенный тип реакций. Возможны две разновидности реакций второго порядка:



<sup>1</sup> Пример демонстрирует тот факт, что порядок реакции и молекулярность в общем случае не совпадают.

<sup>2</sup> Следует отметить, что химический термин *уравнение реакции второго порядка* и математический термин *дифференциальное уравнение второго порядка* никоим образом не совпадают и не дополняют друг друга. В математике под дифференциальным уравнением второго порядка понимают уравнение, которое обязательно содержит вторую производную.

В связи с этим к реакциям второго порядка относят такие реакции, *скорость которых пропорциональна произведению концентраций двух реагирующих веществ* или, при условии, что концентрации реагирующих веществ равны, *квадрату концентрации одного из реагирующих веществ*.

Таким образом, для последнего случая можно записать:

$$v = -dc / d\tau = kc^2 \quad (7.20)$$

В интегральной форме выражение (7.20) имеет вид:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = -k \int_0^\tau d\tau$$

Итогом интегрирования является уравнение для реакции второго порядка:

$$1/c - 1/c_0 = k\tau \quad (7.21)$$

График уравнения (7.21) представлен на рисунке 7.4. Из графика следует, что  $\text{tg}\varphi = k$ .

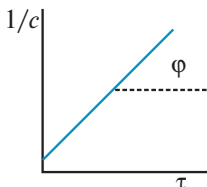


**Рис. 7.4.** График зависимости  $1/c$  от  $\tau$  для реакции второго порядка

Записывая последнее уравнение относительно величины  $x$ , показывающей число молей вещества, которое прореагировало к моменту времени  $\tau$  с учетом того, что  $x = c_0 - c$ , можно получить:

$$k = \frac{1}{\tau c_0 (c_0 - x)} \quad (7.22)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка обычно выражают в л/моль·сек (или в м<sup>3</sup>/кмоль·сек).

Примером реакции второго порядка может быть образование йодистого водорода по уравнению:  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$ .

### Реакции третьего порядка:

Скорость реакции третьего порядка в простейшем случае, например, для реакции вида  $3\text{A} = b\text{B} + c\text{C}$ , можно выразить следующим выражением:

$$v = -dc/d\tau = kc^3 \quad (7.23)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнения (7.23) в пределах от 0 до  $\tau$  и от  $c_0$  до  $c$  имеем:

$$k = (1/c^2 - 1/c_0^2)/2\tau \quad (7.24)$$

Из последнего уравнения можно определить размерность константы скорости. В частности, она может быть выражена в единицах: л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 26

**26.1.** Какие из перечисленных величин имеют целочисленные значения: молекулярность реакции, порядок реакции, стехиометрический коэффициент:

- а) молекулярность реакции;
- б) порядок реакции;
- в) стехиометрический коэффициент.

**26.2.** Реакция, в которой концентрация линейно уменьшается со временем, имеет порядок:

- а) нулевой;
- б) первый;
- в) второй

## 7.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 7.4.1. Общие признаки каталитических реакций

**Катализ**<sup>1</sup> — это ускорение или возбуждение химической реакции с помощью катализаторов — веществ, которые принимают участие в промежуточных стадиях реакции, меняя ее механизм таким образом, чтобы она пошла по пути реакции со значительно меньшей энергией активации.

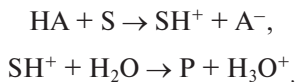
В зависимости от природы реакционного пространства различают гомогенный и гетерогенный катализ. Гомогенный катализ протекает в пределах одной фазы, а гетерогенный — на границе раздела фаз. Возможен и гетерогенно-гомогенный катализ, когда процесс начинается

---

<sup>1</sup> В литературе понятие *катализ* трактуют иногда гораздо шире, придавая ему смысл любого изменения скорости химической реакции. В этом случае говорят о положительном катализе (если реакция ускоряется) и об отрицательном катализе (если реакция тормозится). Между тем замедление химической реакции гораздо чаще обозначается термином *ингибирование химической реакции*. Поэтому в настоящем пособии термины катализ и ингибирование разделены и используются независимо.

на поверхности твердого катализатора и продолжается в жидкой или газообразной реакционной среде.

Важной разновидностью катализа является *кисотно-основной катализ*. Катализаторами служат вещества, способные передавать или принимать протон. Иногда к ним относят вещества, имеющие акцептор электронной пары. Простейшую схему кислотно-основного катализа можно показать на следующей схеме:



где S — реагирующее вещество;

P — продукты.

Среди других разновидностей катализа заслуживает внимания автокатализ. В этом случае функции катализатора выполняют продукты реакции.

Следует отметить, что катализатор, в ходе реакции, не расходуется и не изменяется. Вместе с тем катализатор не может инициировать термодинамически запрещенный процесс<sup>1</sup>. Катализатор ускоряет в одинаковой степени прямой и обратный процессы. Поэтому он не смещает положение химического равновесия, но ускоряет его достижение.

### 7.4.2. Гетерогенный катализ

Наиболее полно всю совокупность различных стадий, которые могут представлять катализ, демонстрирует механизм гетерогенного катализа, включающий следующие стадии:

- транспорт реагентов к поверхности катализатора;
- адсорбцию реагентов;
- химическое взаимодействие;
- десорбцию продуктов;
- транспорт продуктов.

Таким образом, катализ является сложной реакцией, в которой любая из стадий может оказаться наиболее медленной и лимитировать процесс в целом. Надо отметить, что теория отдельных стадий в основном согласуется с известными теориями кинетики, хотя и имеет некоторые особенности, связанные, прежде всего с химической природой и состоянием катализатора. Важнейшие особенности стадий гетерогенного катализа приведены ниже.

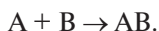
---

<sup>1</sup> Здесь речь идет о процессах, выполнение которых противоречило бы принципу минимизации свободной энергии.

**Транспорт.** Сочетаются конвекция и диффузия. Ламинарные потоки реагента как бы омывают частицы катализатора, который обычно находится в диспергированном состоянии. Непосредственно у поверхности образуется пленка, внутри которой происходит диффузия реагента к адсорбционным центрам.

**Адсорбция.** Адсорбция происходит на адсорбционных центрах (активных центрах) расположенных на поверхности катализатора. Физическая адсорбция предшествует хемосорбции.

**Химические составляющие.** Пусть химическая реакция имеет вид:



В присутствии катализатора (K) механизм реакции можно представить следующей схемой:



Здесь AK и АКВ — промежуточные комплексы, находящиеся в равновесии с исходными веществами. Такие комплексы называют *веществами Аррениуса*.

На рисунке 7.5 показана энергетическая схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора.

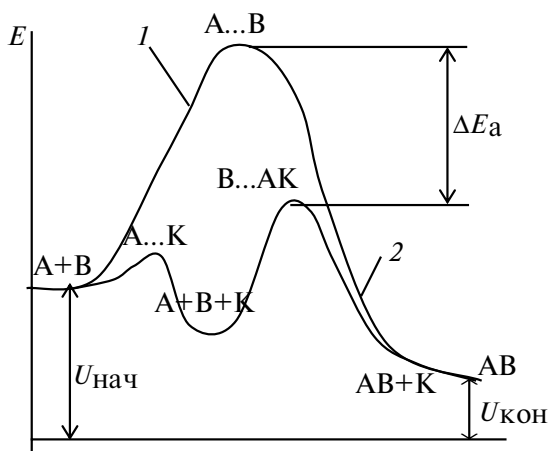


**Рис. 7.5.** Энергетическая схема хода реакции в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) катализатора

Надо отметить, что природа образующихся при катализе поверхностных соединений продолжает оставаться неясной. Поэтому сегодня существуют различные теории гетерогенного катализа. Ведущими являются: мультиплетная теория, теория каталитических ансамблей и электронная теория. Основные расхождения между теориями связаны с трактовкой природы активных центров<sup>1</sup>, участков твердой поверхности, на которых собственно и происходит катализ.

*Мультиплетная теория* (А. А. Баландин, 1929). Активный центр или мультиплет представляет собой группу атомов или ионов на поверхности катализатора, расположенных в определенном порядке. Между активным центром и реагирующими молекулами должно выполняться геометрическое и энергетическое соответствие.

Принцип энергетического соответствия требует, чтобы энергия связей атомов реагента с атомами мультиплета соответствовала энергии активации реакции. Однако оптимальной энергией мультиплетного комплекса считается такая энергия, при которой скорости его распада и образования будут равны.

Принцип геометрического соответствия требует, чтобы расстояние между атомами в мультиплете и длина связей между атомами в молекуле реагирующих веществ были примерно одинаковы, а кроме того, расположение мультиплетов должно соответствовать расположению атомов в реагирующих молекулах. При таких условиях мультиплеты катализатора и реагенты способны образовать переходный комплекс.

Достоинством теории Баландина является ясное объяснение действия как промоторов — веществ, усиливающих действие катализатора так и каталитических ядов — веществ, которые прекращают действие катализатора. Влияние промоторов объясняется тем, что они дотраивают активный центр или изменяют его строение таким образом, чтобы выполнялись принципы энергетического и геометрического соответствия. Действие ядов связано с их адсорбцией на активных центрах и нарушением геометрического и энергетического соответствия.

*Теория каталитических ансамблей* (Н. И. Кобозев, 1939). Активным центром является группа свободных атомов на поверхности катализатора. Особенностью этих атомов является то, что они не встраиваются в кристаллическую решетку и могут передвигаться по поверхности

---

<sup>1</sup> Существование активных центров на поверхности катализатора доказывается прямыми (рентгенография, электронная микроскопия) и косвенными методами. Активные центры обладают сильным неуравновешенным электрическим полем. Особенно часто активными центрами служат неровности на поверхности катализатора, дефекты кристаллической решетки и пр.



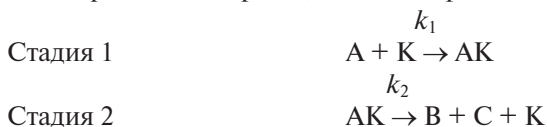
в пределах некоторых областей миграции. Теория допускает в качестве активных центров атомы примесей и в том числе отдельные атомы.

*Электронная теория* (С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн). Активные центры образуются свободными или слабо связанными электронами катализатора. Эти электроны способны перемещаться по поверхности катализатора, взаимодействуя с реагирующим веществом. По этому механизму чаще всего протекают реакции с катализатором — металлом или полупроводником. Например, медь является хорошим катализатором реакции разложения перекиси водорода.

### 7.4.3. Гомогенный катализ

Гомогенный катализ — это изменение скорости или возбуждение химической реакции с помощью катализаторов, которые находятся в молекулярном или атомно- дисперсном состоянии, образуя жидкую или газообразную систему с реагирующим веществом.

Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора. Для простейшего случая  $A \rightarrow B + C$  в присутствии катализатора механизм реакции можно представить следующей схемой:



Здесь АК — промежуточные вещества, находящиеся в равновесии с исходными веществами. Такие вещества часто называют *веществами Аррениуса*.

Если скорость определяется 1-й стадией, то:

$$dc(A)/dt = -k_1 c(A) c(K).$$

Если скорость определяется 2-й стадией, то:

$$dc(A) / dt = k_2 c(AK) = k_2 k_p c(A) c(K),$$

где  $k_p = c(AK) / (c(A) c(K))$ .

В обоих случаях имеет место прямая зависимость между концентрациями реагирующего вещества и катализатора.

### 7.4.4. Ферментативный катализ

Ферментативный катализ является разновидностью гомогенного катализа. Это важнейший тип биохимических реакций, которые лежат

в основе как жизненных процессов, так и большинства биохимических процессов, связанных с технологией продовольственных продуктов<sup>1</sup> и медицинских препаратов.

Катализ протекает под действием ферментов. Ферменты — катализаторы биологического происхождения — вещества, ускоряющие биохимические реакции, необходимые для жизнедеятельности живых организмов. Названия ферментов складывается из названия катализируемой реакции с добавлением суффикса *-аза*.

К настоящему времени известно до 2000 ферментов. По строению ферменты могут быть однокомпонентными, простыми белками, и двухкомпонентными, сложными белками. Во втором случае в составе фермента обнаруживается добавочная группа небелковой природы.

Активные участки фермента образуют активированный комплекс (ES) с молекулами реагирующих веществ. Перестройке активированного комплекса способствуют конформационные изменения<sup>2</sup> белковой молекулы под действием энергии, которая выделяется в ходе реакции.

В целом механизм действия ферментов схож с действием других известных катализаторов. По Михаэлису и Ментен (1913) ферментативный процесс можно представить схемой:



где E и S — фермент (энзим) и субстрат;  
ES — ферментсубстратный комплекс<sup>3</sup> (сокращенное название субстратный комплекс);  
P — продукт реакции.

Реакции, катализируемые ферментами, протекают с различными скоростями в зависимости:

- от количества и активности фермента;
- концентрации субстрата;

<sup>1</sup> Хлебопекарные свойства муки в частности определяются входящими в состав клейковины ферментами (протеазами). Эти ферменты гидролизуют белки в процессе приготовления теста. Разрыхление теста вызывают реакции брожения, которые ускоряют ферменты, содержащиеся в дрожжах. Широко применяют ферменты в кондитерском и других пищевых производствах. Например, фермент инвертаза, ускоряет гидролиз сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы.

<sup>2</sup> Изменения пространственной структуры молекулы фермента.

<sup>3</sup> Фермент-субстратный комплекс — промежуточное соединение. Не следует проводить тесную аналогию между этими комплексами и активированным комплексом (см. подпараграф 7.2.3.1), поскольку существование некоторых фермент-субстратных комплексов доказано как косвенными (спектрофотометрический анализ), так и прямыми методами (химическое выделение).

- рН и состава раствора;
- температуры;
- присутствия активаторов и ингибиторов<sup>1</sup>.

Вместе с тем ферментативные реакции имеют и специфичные особенности, в том числе:

- 1) все ферменты являются простыми или сложными белками;
- 2) действие ферментов отличает высокая специфичность<sup>2</sup>. Один фермент катализирует только один вид реакции;
- 3) ферменты обеспечивают значительное ускорение реакции (порядка  $10^4$ – $10^5$  раз);
- 4) один фермент содержит один или несколько активных центров, на которых происходит превращение вещества (субстрата). Структура активного центра образована лишь несколькими аминокислотными остатками. Остальная часть белка работает для поддержания структурной целостности рабочей поверхности фермента;
- 5) существует некоторый *температурный оптимум* (термоллабильность)<sup>3</sup> ферментов. Эта особенность объясняется наложением двух эффектов — возрастанием скорости реакции под действием температуры и ускорением тепловой денатурации белковой молекулы, которая снижает каталитический эффект;
- 6) фермент характеризует удельная активность, которая выражается в единицах активности на мг белка. Одна единица активности определяется как активность фермента, превращающего 1 мкмоль субстрата в минуту или в каталах (кат), соответствующих активности, превращающей 1 моль субстрата в секунду.

Для каждого фермента существует оптимальное значение рН среды, при котором он проявляет максимальную активность. Большин-

<sup>1</sup> Активаторы и ингибиторы — это соединения, ускоряющие или замедляющие ферментативную реакцию.

Активаторы способствуют образованию активного центра. Примерами активаторов служат ионы металлов:  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Ингибирование может протекать по разным механизмам. В основе этих механизмов —

<sup>2</sup> По образному замечанию американского исследователя Э.Х. Фишера, специфичность действия фермента можно уподобить взаимодействию замка и ключа. В идеале существует только один ключ к конкретному типу замка. Э.Х. Фишер исходил из того, что специфичность действия фермента предопределяется строгим соответствием геометрической структуры субстрата и активного центра фермента

<sup>3</sup> Температурный оптимум для ферментов животного происхождения лежит между 40 и 50 °С, а растительного — между 50 и 60 °С. Однако есть ферменты с более высоким температурным оптимумом, например, у папаина (фермент растительного происхождения, ускоряющий гидролиз белка) оптимум находится при 80 °С. В то же время у каталазы (фермент, ускоряющий распад  $H_2O_2$  до  $H_2O$  и  $O_2$ ) оптимальная температура действия находится в пределах от 0 до –10 °С. При более высоких температурах происходит энергичное окисление фермента и его инактивация.

ство ферментов имеет максимальную активность в зоне рН поблизости от нейтральной точки. Кроме того, рН среды влияет на степень ионизации субстрата, фермент-субстратного комплекса и продуктов реакции, оказывает большое влияние на состояние фермента, определяя соотношение в нем отрицательных и положительных групп что сказывается на третичной структуре белковой молекулы, которая собственно и принимает участие в образовании фермент субстратного комплекса.

На основе постулатов химической кинетики, используя метод стационарных концентраций<sup>1</sup>, можно записать:

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1 c_S c_E - k_2 c_{ES} - k_3 c_{ES} = 0 \quad (7.27)$$

Выразим  $c_E$  из равенства  $c_E + c_{ES} = c_{E,0}$  и, подставив его в уравнение (7.27), получим:

$$c_{ES} = \frac{c_{E,0}}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c_S}} \quad (7.28)$$

где  $c_{E,0}$  — начальная концентрация активных центров катализатора.

Скорость получения продуктов можно определить из соотношения:

$$\frac{dc_p}{d\tau} = k_3 c_{ES} = \frac{k_3 c_{E,0}}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1 c_S}} = \frac{k_3 c_{E,0} c_S}{c_S + K_M} \quad (7.29)$$

Величину  $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$  называют константой Михаэлиса и обозначают через  $K_M$ . Зависимость скорости от концентрации субстрата по уравнению (7.29) представлена на рис. 7.6.

Анализ рисунка показывает, что скорость образования продукта при  $c_S \ll K_M$  прямо пропорциональна концентрации субстрата, а при  $c_S \gg K_M$  оказывается максимальной и равна  $v_{max}$ :

$$v_{max} = k_3 \cdot c_{E,0} \quad (7.30)$$

<sup>1</sup> В методе принимают, что концентрация комплекса ES поддерживается постоянной или, учитывая изменение концентрации исходных веществ, допускают, что концентрации промежуточных и исходных веществ в любой момент времени отвечают условиям стационарности (квазистационарный режим).

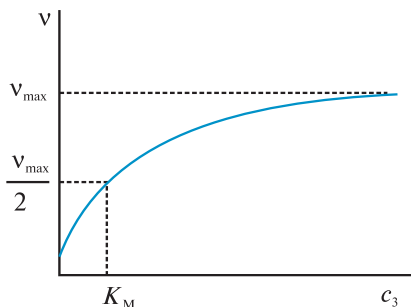


**Рис. 7.6.** Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Из уравнения (7.30) следует, что при больших концентрациях исходного вещества весь катализатор входит в состав фермент-субстратного комплекса и его концентрация ограничивает скорость реакции в целом. В этом случае скорость процесса оказывается максимальной.

Преобразование уравнения (7.29) с учетом соотношения (7.30) приводит к уравнению известному в литературе под названием *уравнение Михаэлиса — Ментен*:

$$v = \frac{dc_p}{d\tau} = \frac{v_{\max} \cdot c_s}{c_s + K_M} \quad (7.31)$$

Константу Михаэлиса можно определить, как концентрацию исходного вещества, при которой скорость реакции составляет половину максимальной скорости. С учетом этого из уравнения Михаэлиса — Ментен следует, что при малых концентрациях субстрата скорость ферментативной реакции приблизительно линейно зависит от значений  $c_s$  (так как  $K_M + c_s$  стремится к значению  $K_M$ ). *Это вполне соответствует кинетике реакций первого порядка по ферменту.* Из уравнения (7.31) можно также заключить, что порядок реакции по субстрату меняется в зависимости от концентрации последнего в пределах от первого до нулевого.

Величина константы  $K_M$  даже для простейших ферментативных систем сложна для интерпретации, так как определяется соотношением трех констант. Лишь в том случае, когда  $k_3 \ll k_2$  константу Михаэлиса можно приравнять константе диссоциации фермент-субстратного комплекса, которая в ферментативной кинетике называется константой субстрата  $K_s$ , и служит мерой сродства фермента к субстрату. При условии медленной стадии  $ES = P + E$  константа Михаэлиса также может являться мерой сродства субстрата и фермента.

Следует отметить, что величина константы Михаэлиса зависит от многих факторов, например, от pH, температуры, природы субстрата. Поэтому ее значение характеризует конкретную систему в конкретных условиях существования. В большинстве случаев значение  $K_M$  находится в интервале от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  М.

## 7.5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Обычно рассматривают четыре основных типа зависимости скорости реакции от температуры. Типичные графики этих зависимостей представлены на графиках на рис. 7.7.

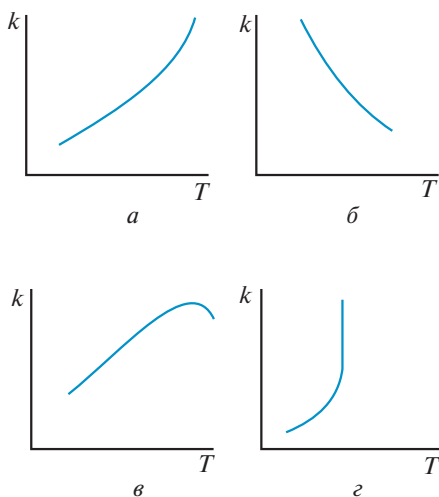


**Рис. 7.7.** Основные типы температурной зависимости скорости химической реакции

Тип *a* соответствует большинству химических реакций, когда выполняется уравнение Аррениуса. Из этого уравнения следует, что с повышением температуры происходит активация реагирующих молекул, а значит, скорость химической реакции должна увеличиваться. Действительно, из уравнений, представляющих закон действующих масс (3.11 и 3.11а) видно, что влияние температуры проявляется через изменение константы скорости.

Это дает основание применять уравнение Аррениуса для оценок влияния температуры на скорость химической реакции, вычисляя значения константы скорости при разных температурах. Для этого

уравнение (7.8a) записывают для двух различных температур и решают полученную систему уравнений относительно  $E_a$  (см. пример решения типовой задачи).

Таким образом, уравнение Аррениуса предоставляет достаточные возможности для расчетов температурных зависимостей значительного количества реакций. К числу редких типов температурных зависимостей следует отнести случай б. Он в частности отвечает двухстадийным реакциям, отличающимся характером зависимости от температуры. Если на первой стадии скорость с увеличением температуры увеличивается, то на второй стадии она напротив уменьшается, что в итоге дает эффект, показанный на графике.

Для приближенных практических оценок температурной зависимости скорости химической реакции по типам а и б в области невысоких температур (от 0 до 100 °С) можно воспользоваться правилом Вант-Гоффа. Правило утверждает, что *при повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза*.

При оценках по правилу Вант-Гоффа используют представления о температурном коэффициенте скорости реакции ( $\gamma$ ), равном соотношению констант скоростей реакции при разных температурах, т.е.:

$$\gamma = k_{t+10}/k_t \quad (7.9)$$

Согласно правилу Вант-Гоффа величина  $\gamma$  для каждой реакции должна быть постоянной и независимой от температуры. Однако на практике это не всегда выполняется. Обычно температурный коэффициент уменьшается при повышении температуры. В связи с этим правило рекомендуют использовать лишь для узких диапазонов температур, если изменениями величины коэффициента Вант Гоффа можно пренебречь.

Тип в (см. рис. 7.7) соответствует ферментативным реакциям, для которых существует некоторый температурный оптимум, связанный с нестабильностью ферментов — катализаторов при высокой температуре.

Температурная зависимость по типу г (см. рис. 7.7) отвечает цепным реакциям, когда при некоторой температуре скорость продолжения цепи резко возрастает, переходя во взрывной режим.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 27

**27.1.** *Механизм гетерогенной каталитической реакции соответствует:*

- а) теории цепных реакций;*
- б) теории активированного комплекса;*

**27.2.** Активность ферментов при увеличении температуры:

- а) возрастает;
- б) уменьшается;
- в) проходит через максимум.

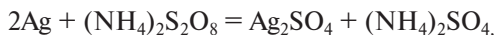
**27.3.** Под действием катализатора меняется:

- а) значение стандартной энергии Гиббса ( $\Delta_r G^\circ$ );
- б) механизм реакции.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем состоит ограниченность правила Вант-Гоффа при представлении температурной зависимости скорости химической реакции?
2. Что такое ферменты? Приведите специфические характеристики этих веществ.
3. В каком случае реакция считается кинетически обратимой?
4. Какие вещества называются промоторами? Объясните механизм действия промоторов.
5. Почему для ферментативных реакций существует некоторый температурный оптимум?
6. Превращение органического вещества (реакция первого порядка) при 50 °С прошло за 10 мин на 70%. Вычислите константу скорости этой реакции.
7. Константы скоростей двух реакций различаются в 2 раза при нормальных условиях. Можно ли утверждать, что такое различие сохранится при повышении температуры на 30°? Приведите количественное обоснование.
8. Скорость реакции удваивается при повышении температуры на 10°. Оцените энергию активации этой реакции.
9. Реакция первого порядка протекает на 25% при температуре 25° С за 30 мин, а при температуре 40 °С — за 5 мин. Найдите энергию активации.
10. 0,01 н раствор уксусно-этилового эфира омыляется 0,002 н раствором едкого натра за 20 мин на 10%. За какое время этот раствор будет омылен до той же степени раствором 0,005 н NaOH. Реакция протекает по уравнению  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
11. Реакция характеризуется коэффициентом Вант Гоффа равным 2,5. Определите соответствующую этому коэффициенту величину энергии активации.
12. Определите константу скорости реакции





если известно, что

| t, мин                                | 5       | 15      | 25      | 35      |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| c(Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) М | 0,00030 | 0,00041 | 0,00056 | 0,00076 |

13. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры  $-1,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  к температуре  $+2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Оцените энергию активации  $E^*$  этой реакции. Есть ли здесь какая-либо связь с проблемой хранения рыбы? (**Чанг, Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам. — Москва: Мир, 1980. С. 512).
14. Раствор сахара концентрации 0,3 моль/л в течение 30 мин инвертируется на 33%. Через какое время инвертируется 80 и 90% сахара?

## Глава 8

# Электрохимические процессы

...возникновение разности потенциалов сопряжено с протеканием некоторой реакции, которая в отличие от обычных химических реакций, имеет «электрохимическую» природу и может быть названа реакцией перехода.

*К. Феттер*

Имеются два подхода к рассмотрению электрохимических процессов, а именно термодинамический и кинетический.

Термодинамический подход имеет дело с изучением равновесных процессов на электродах, которые в общем случае представляются как две электропроводные фазы, находящиеся в контакте между собой. Соответствующий раздел электрохимии посвящен главным образом самопроизвольным процессам, которые происходят в гальванических цепях, в том числе гальванических элементах и коррозионных цепях.

Кинетический подход занимается исследованиями в области кинетики электродных процессов, а именно: определением механизма и скорости электродных реакций, протекающих под действием внешнего электрического поля. Основное место в этих исследованиях традиционно занимают электролиз водных и неводных растворов электролитов, а также расплавленных систем

### 8.1. ЭЛЕКТРОДЫ

*Электрод<sup>1</sup> — устройство, представленное проводниками электрического тока первого и второго рода<sup>2</sup>, находящимися в контакте между*

<sup>1</sup> Здесь приводится упрощенное толкование понятия электрод. К. Феттер предлагает в общем случае рассматривать электрод как «систему последовательно включенных проводящих фаз, из которых одна конечная фаза представляет собой металл (или иной проводник первого рода), а вторая — электролит».

<sup>2</sup> Проводник первого рода — тело с электронной проводимостью (обычно металлы), проводник второго рода — тело с ионной проводимостью (чаще всего водные растворы электролитов).

собой. Контакт между проводниками осуществляется по двойному электрическому слою (ДЭС), возможные варианты, которого схематично показаны на рис. 8.1 для границы металл — раствор электролита, содержащего ионы этого металла. Строение ДЭС определяет в целом характер электрохимических явлений.

$AA'$  и  $BB'$  — плоскости, проведенные через радиусы сольватированных потенциалопределяющих ионов и противоионов, образующих плотную часть ДЭС;  $CC'$  — граница ДЭС с объемом раствора соответственно.  $d$  и  $\delta$  — толщина плотной и диффузной частей ДЭС; на выделенных штриховой линией участках серым фоном показана сольватная оболочка отдельных ионов.

Двойной электрический слой на металле в отсутствие внешнего электрического поля формируется вследствие перехода некоторой части ионов металла: из раствора на поверхность металла (рис. 8.1а) или с поверхности в раствор (рис. 8.1б). В результате такого перехода поверхность металла заряжается соответственно схеме образования ДЭС положительно или отрицательно. К заряженной поверхности притягиваются противоионы, образуя плотную часть ДЭС. По направлению к объему раствора располагается размытый диффузный слой. В нем находятся сольватированные противоионы, постоянно перемещающиеся под действием теплового движения молекул растворителя и электрического поля ДЭС<sup>1</sup>.

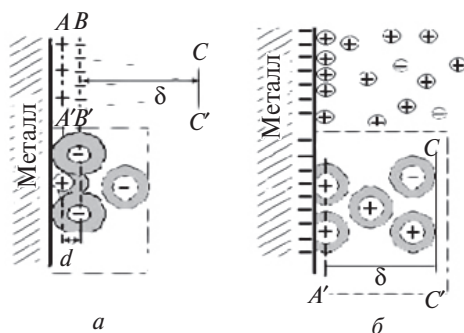


**Рис. 8.1.** Варианты образования двойного электрического слоя на ионно-металлическом электроде: *а* — химически малоактивный металл; *б* — химически активный металл

<sup>1</sup> Нернст одним из первых рассмотрел термодинамику появления равновесного электродного потенциала. Согласно его теории у металла имеется способность посылать ионы с поверхности в раствор, где они взаимодействуют с растворителем и образуют сольваты. Эту особенность металлов Нернст связал с некоторым давлением растворения присущим в той или иной мере любому металлу. Со стороны раствора давлению растворения противодействует осмотическое давление, растворенных сольватированных ионов. За счет разности этих давлений и возникает разность потенциалов в двойном электрическом слое, т.е. электродный потенциал.

В итоге между раствором и металлом устанавливается динамическое равновесие, при котором число ионов ушедших с поверхности металла в раствор равно числу ионов, перешедших из раствора на поверхность металла и возникает разность потенциалов, соответствующая *равновесному электродному потенциалу*.

Следует отметить, что для малоактивных металлов, к числу которых можно отнести медь, серебро имеет место вариант *а*. Ионы таких металлов могут переходить в раствор в очень малых количествах. Поэтому при контакте этих металлов с раствором преобладает обратный процесс. Ионы металла из раствора осаждаются на поверхности металла, заряжая его положительно. Вариант *б*, при котором металл отдает свои катионы в раствор, реализуется в случае химически активных металлов, например, цинка или железа.

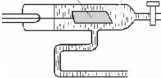
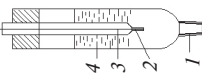
Рассчитать теоретически величину равновесного потенциала сегодня не представляется возможным. Этот потенциал можно лишь сравнить с потенциалом некоторого *электрода сравнения*, например, стандартного водородного электрода, потенциал которого при любых температурах принят равным нулю. Поэтому *на практике под равновесным потенциалом электрода понимают разность потенциалов между этим электродом и электродом сравнения*, иначе говоря, напряжение гальванической цепи, составленной из данного электрода и электрода сравнения (см. параграф 8.3).

## Классификация электродов

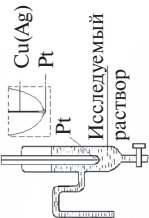
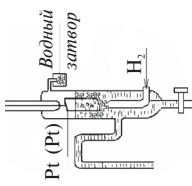
Общепринятой классификации электродов в настоящее время не существует. Но в отечественной литературе различают типы электродов в зависимости от природы электродной реакции. Иногда типы электродов объединяют в следующие группы электродов: металлические, неметаллические, окислительно-восстановительные и ионоселективные электроды. Соответствующая классификация типов электродов, электродных реакций и потенциалов приведены в табл. 8.1.

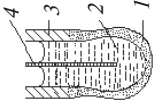
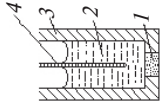
*Ионно-металлические электроды.* Электроды этой группы образуют группу *металлических* электродов. Среди них различают электроды *первого рода* на основе металла, находящегося в контакте со своей солью. Активность атомов на поверхности чистого металла принимается равной единице, что делает возможным расчеты электродного потенциала по уравнению Нернста (см. табл. 8.1. и уравнения (8.19) и (8.20).

Классификация, электродные реакции, потенциалы и примеры основных типов электродов

| Электрическая цепь электрода                                                                                                                                                                                                                               | Электродная реакция                                                  | Выражение для потенциала                                                           | Пример                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Электроды первого рода</b> (металл, погруженный в раствор, содержащий его ионы).                                                                                                                                                                        |                                                                      |                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                                                                                                                                                                         | $\text{Me}^{z+}   \text{Me}$ $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$     | $E = E^\circ + \frac{2,3RT}{zF} \lg a(\text{Me}^{z+})$                             | $\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}; E^\circ = 0,334 \text{ В}$ $\text{Se}^{2-}   \text{Se}; E^\circ = -0,92 \text{ В}$                                                                                                                                                         |
| <b>Электроды второго рода</b> (металл, покрытый слоем его малорастворимой соли, погруженный в раствор сильного электролита с тем же анионом, который входит в состав малорастворимой соли). Электроды обратимы как по отношению к катиону, так и к аниону. |                                                                      |                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| $\text{A}^z -   \text{MeA}, \text{Me}$ <p>к.э. <math>\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}</math></p>                                                                                                                                            | $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- = \text{Hg} + \text{Cl}^-$ | $E_{\text{кэ}} = E_{\text{кэ}}^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg(a_{\text{Hg}_2^{2+}})$ | Каломельный электрод<br>$\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg};$<br>$E^\circ(\text{н.к.э.}) = 0,241 \text{ В}$                                                                                                                                                |
| $\text{Cl}^-   \text{AgCl}, \text{Ag}$ <p>в цепи:<br/> <math>\text{Ag}   \text{AgCl}, \text{KCl}    \text{ЭС}</math>           где ЭС – электрод сравнения</p>                                                                                             | $\text{AgCl}(\text{т}) + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$              | $E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХСЭ}}^\circ + 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+}$     |  <p>Хлорсеребряный электрод:<br/>           1 – шпиль; 2 – слой <math>\text{AgCl}</math>;<br/>           3 – серебряный провод;<br/>           4 – раствор <math>\text{KCl}</math></p> |

**Амальгамный электрод** (амальгама металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла)

| Электрическая цепь электрода                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Электродная реакция                              | Выражение для потенциала                                                                                                                   | Пример                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Me}^{z+} \text{Me}, \text{Hg}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $\text{Me}^{z+} + z e^- = \text{Me} (\text{Hg})$ | $E = E^\circ + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a(\text{Me}^{2+})}{a(\text{Me}, \text{Hg})}$                                                     | —                                                                                                                                                                  |
| <p><b>Окислительно–восстановительный электрод</b> (инертный проводник первого рода, обычно Pt, погруженный в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановленные Red формы вещества)</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>Ox, Red   Pt</p> <p>Ox + ze<sup>-</sup> = Red</p> <p>Пунктиром выделен чувствительный элемент (Pt).</p> </div> </div> <p><b>Газовые электроды</b> (инертный проводник первого рода, обычно Pt, контактирующий одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества)</p> |                                                  |                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                    |
| Стандартный водородный электрод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                  | $E = 2,3 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p(\text{H}_2)}}$                                                                     | $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+   \text{Pt}; E^\circ = 1,51 \text{ В}$<br>$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{H}^+   \text{H}_2   \text{Pt} (\text{Pt})$<br>Pt (Pt) — платинированная платина<br>$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$                | $E = 2,3 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p(\text{H}_2)}}$<br>При 25 °С и $p = 101\,325 \text{ Па}$<br>$E = -0,059 \text{ рН}$ |                                                                                   |

| Электрическая цепь электрода                                                                         | Электродная реакция                                   | Выражение для потенциала                                                                                              | Пример                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Хлорный электрод                                                                                     |                                                       | $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-)$ $E^\circ = 1,359 \text{ В}$                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Pt, Cl <sub>2</sub>   2Cl <sup>-</sup>                                                               | Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup> |                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Ионоселективные электроды                                                                            |                                                       |                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Внутренний электрод сравнения   стекло   H <sup>+</sup><br>Пример: Ag AgCl HCl стекло H <sup>+</sup> | H <sup>+</sup> = H <sup>+</sup> (ст)                  | $E = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+)$<br>K — постоянная, зависящая от сорта стекла и типа внутреннего электрода сравнения | <br>Чувствительный элемент H <sup>+</sup> селективного электрода со стеклянной мембраной 1; 2 — внутренний раствор сравнения; 3 — стеклянная трубка; 4 — внутренний электрод сравнения |
| Внутренний электрод сравнения   мембрана   определяемый ион i                                        |                                                       | Для высокоселективных электродов:<br>$E = E^\circ \pm 2,3 \frac{RT}{zF} \lg a_i$                                      | <br>Чувствительный элемент (твердая мембрана): 1, 2 — внутренний раствор сравнения; 3 — корпус; 4 — внутренний электрод сравнения                                                      |

Другой разновидностью ионно-металлических электродов являются *электроды второго рода* (см. описание в табл. 8.1.), Потенциал этих электродов устойчив во времени и хорошо воспроизводится. Поэтому их обычно применяют в качестве электродов сравнения. Электроды просты в изготовлении и обслуживании. В таблице 8.1. приведена информация о каломельном и хлорсеребряном электродах сравнения. Особенно широко распространен хлор-серебряный электрод  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ . Электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем хлористого серебра и погруженную в раствор хлористого калия. Этому электроду отвечает реакция:



Потенциал хлорсеребряного электрода зависит от концентрации ионов хлора. Его значение для популярного электрода, содержащего насыщенный раствор хлорида калия при 25 °С равно  $E = 0,2224 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-)$  В.

К ионно-металлическим электродам относят также электроды, в которых в качестве проводника первого рода используют сплав металла. Такими в частности являются описанные в табл. 8.1 амальгамные электроды. Примером может служить амальгамнокалиевый электрод в растворе хлорида калия:  $\text{KHg}_x|\text{KCl}(\text{aq})$ .

**Газовые электроды** (из группы неметаллических электродов) — электроды, в которых в качестве одного из компонентов электродной пары используется газ (например, водород или хлор). Газ адсорбируется на проводнике первого рода, как правило, платинированной<sup>1</sup> платине, электропроводность и химическая инертность которой обеспечивают переход электронов через границу раздела (проводник первого рода / проводник второго рода) без химического взаимодействия.

*Электродный потенциал* газового электрода, как видно из соответствующих уравнений, приведенных в табл. 8.1, зависит от давления газа и активности ионов в растворе. В стандартном водородном электроде (СВЭ) благодаря специально подобранному водному затвору давление непрерывно подаваемого газа поддерживается равным 101 325 Па. Потенциал СВЭ в соответствии с Соглашением о гальванических цепях и знаках электродных потенциалов, принятым Международным союзом по чистой и прикладной химии в Стокгольме в 1953 г. при любых температурах, а также при  $p = (101\,325 \text{ Па})$  и  $a(\text{H}^+) = 1\text{М}$  принят равным нулю. Комментарий к тексту соглашения приведен в параграфе 8.3, а устройство стандартного водородного электрода представле-

---

<sup>1</sup> Платинированная платина — платина, покрытая пористым слоем платины.



но в табл. 8.1. Следует отметить, что подобным же образом устроены и другие газовые электроды. Различаться они будут природой раствора и газа, вводимых в электродное пространство.

**Ионоселективные электроды.** Электроды состоят из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения. Электродная мембрана обладает избирательной ионной проводимостью, поэтому через нее могут проходить ионы только одного типа по направлению к раствору с меньшей активностью этих ионов. На поверхности мембраны возникает потенциал, который препятствует дальнейшему перемещению ионов и способствует установлению равновесия на границе «раствор — мембрана». В общем виде полуэмпирическое выражение для потенциала мембранного электрода  $E$  можно представить уравнением Никольского:

$$E = E^{\circ} + S \lg \left[ a_i + \sum_{j \neq i} K_{i,j} (a_j)^{z_i/z_j} \right], \quad (8.2)$$

где  $E^{\circ}$  — формальный потенциал индикаторного электрода;

$S$  — крутизна электродной функции, равная  $RT/z_i F$ ;

$a_i$  и  $a_j$  — активности определяемого иона и иона фона соответственно;  $K_{i,j}$

$j$  — коэффициенты селективности по отношению к отдельным ионам фона;

$z_i$  и  $z_j$  — заряды определяемого иона и соответствующего иона фона.

Если мембрана обладает высокой селективностью по отношению к  $i$ -тому типу ионов, тогда  $a_i \gg K_{i,j} (a_j)^{z_i/z_j}$  и уравнение Никольского упрощается до уравнения Нернста, которое используется в ионометрии в следующем виде:

$$E = E^{\circ'} + S \lg(y_x c_x) \quad (8.3)$$

где  $y_x$  и  $c_x$  — соответственно коэффициент активности и концентрация определяемых ионов в растворе пробы с маскирующим веществом.

## 8.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЦЕПИ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

*Гальванический элемент — устройство, составленное из двух электродов (полуэлементов), постоянно связанных между собой посредством внутреннего соединения — участка цепи, как правило, с ионной проводимостью.*

При работе гальванического элемента оба электрода соединяются через нагрузку внешним участком цепи — соединением с электронной

проводимостью. Различные комбинации электродов и различных способов их соединения дают все многообразие гальванических элементов.

Блок-схема работающего гальванического элемента (внешний участок цепи замкнут) представлена на рис. 8.2.

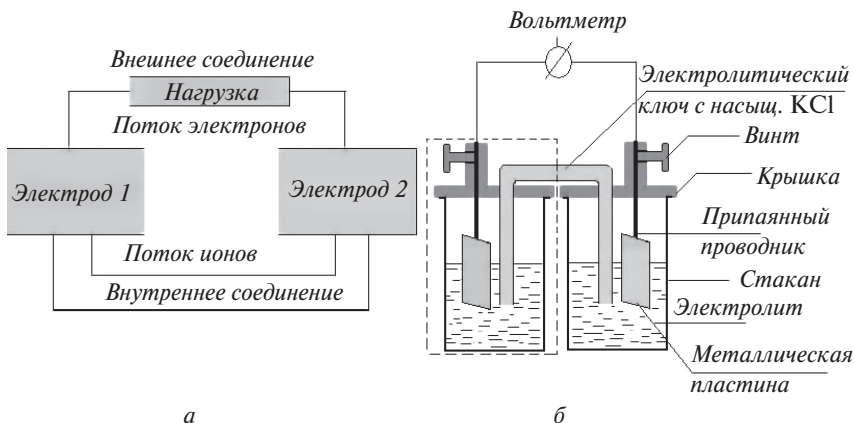


**Рис 8.2.** Блок-схема (а) и общий вид (б) гальванического элемента с переносом. Штрихом показана конструкция ионно-металлического электрода

Внутреннее соединение определяет тип гальванической цепи. Различают *цепи с переносом ионов* на границе контакта двух различных растворов и *цепи без переноса ионов*.

В цепях с переносом электроды отличаются природой или концентрацией электролита, входящего в состав отдельного электрода. Внутреннее соединение осуществляется с помощью диафрагмы<sup>1</sup> или электролитического ключа, который представляет собой U-образную трубку, заполненную студнем желатина (агар-агара), содержащим KCl или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Благодаря этому перенос ионов от одного электрода к другому не приводит к значительному диффузионному потенциалу.

В обоих случаях внутреннее соединение электродов обеспечивается проводником второго рода (раствор электролита).

Внешнее соединение осуществляется при работающем элементе. Оно выполняется с помощью металлических проводников, подключающих элемент к нагрузке. Нагрузкой может служить измерительный прибор или любое устройство, потребляющее электрическую энергию.

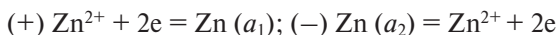
<sup>1</sup> Перегородка, проницаемая для ионов, молекул и мелких частиц, но препятствующая механическому смешиванию растворов. В цепи гальванического элемента диафрагма обычно обозначается одной вертикальной пунктирной линией, а электролитический ключ — двумя вертикальными линиями.

Существуют разные варианты реализации цепей без переноса. Наиболее простой вариант представлен амальгамным элементом<sup>1</sup>. В нем электродами являются амальгамы с различной концентрацией некоторого растворенного металла, погруженные в раствор соли того же металла, например:



где  $a_2 > a_1$  — активности цинка в амальгамах.

Электродные процессы протекают по схеме:



Суммарная реакция  $\text{Zn} (a_2) \rightarrow \text{Zn} (a_1)$

Гальванические элементы — генераторы электрической энергии, поскольку в большинстве случаев<sup>2</sup> они преобразуют в электрическую энергию:

- 1) энергию химической реакции на электродах;
- 2) энергию, связанную с транспортом электрически активных частиц (обычно диффузией ионов) от одного электрода к другому.

В первом случае на одном из электродов протекает химическое окисление материала электрода, а на другом — химическое восстановление. Поэтому прямое назначение гальванического элемента часто связывают с разделением в пространстве процессов окисления и восстановления для создания потока электронов по внешней цепи. Такие элементы называют *химическими*.

Во втором случае электрический ток по внешнему соединению обеспечивает самопроизвольный транспорт ионов между одинаковыми электродами, содержащими разные концентрации одного и того же электролита. Такие элементы называют *концентрационными*.

Гальванический элемент характеризуют понятия:

*Контактные потенциалы* — разности потенциалов, возникающие на границе соприкосновения двух тел обладающих разной электропроводностью. Разновидностью контактных потенциалов является электродный потенциал.

*Диффузионный потенциал* — разность потенциалов, возникающая на границе, разделяющей два раствора разной концентрации или при-

<sup>1</sup> Более сложные построения концентрационной гальванической цепи без переноса заключаются в соединении навстречу друг другу двух химических элементов без переноса с различными концентрациями растворов.

<sup>2</sup> Здесь не рассматриваются гальванические элементы, у которых ЭДС возникает вследствие физических эффектов, связанных с неодинаковым физическим состоянием отдельных электродов (например, с различием температуры в случае термогальванических элементов).

роды растворенного вещества. В этом случае либо градиенты активностей одинаковых ионов либо разные скорости движения ионов несущих различные заряды на этой границе порождают диффузию ионов, Вследствие этого появляется некомпенсированная разность потенциалов — она и является диффузионным скачком потенциала.

Строгий расчет диффузионного потенциала невозможен, поскольку неизвестны активности ионов на границе, разделяющей растворы. Как правило, диффузионный потенциал не превышает 0,2...0,3 В и его легко устраняют с помощью внутреннего соединения электродов через электролитический ключ, содержащий анионы и катионы, имеющие одинаковую подвижность.

*Напряжение гальванического элемента ( $E$ )* (или ЭДС в отсутствие тока) *гальванического элемента* — предельная разность электродных потенциалов при токе через элемент, стремящемся к нулю<sup>1</sup>.

В условиях гальванического элемента окислительно-восстановительная реакция протекает обратимо в изобарно-изотермических условиях. Поэтому электрическая работа гальванического элемента  $W_{гэ}$  оказывается максимальной и равной изменению энергии Гиббса, т.е.:

$$W_{гэ} = -\Delta G \quad (8.4)$$

С учетом известного соотношения (2.82)  $W_{гэ} = zFE$  и выражения (8.4) можно записать:

$$\Delta G = -zFE, \quad (8.5)$$

Таким образом, напряжение гальванического элемента как бы характеризует его способность производить работу.

*Температурный коэффициент ЭДС* — параметр, равный  $dE/dT$  или  $\Delta E/\Delta T$ , служит для оценки зависимости ЭДС от температуры.

*Потенциал электрода в гальванической цепи (потенциал полужлемента)* — напряжение элемента  $E$ , в записи цепи которого слева расположен стандартный водородный электрод, а справа — рассматриваемый электрод<sup>2</sup> при условии, что:

$$E = E_{пр} - E_{лев}. \quad (8.6)$$

Некоторые гальванические элементы используют в качестве стандартного источника тока с известным стабильным напряжением. При-

<sup>1</sup> К. Феттер [27], учитывая наличие в гальванической цепи разных скачков потенциала (контактного, диффузионного и др.), называет напряжением гальванического элемента «разность потенциалов между конечными металлическими фазами» этого элемента.

<sup>2</sup> Цепь должна быть такой: Pt (H<sub>2</sub>) | H<sub>2</sub> (p=101325 Па), H<sup>+</sup> (a=1 М) || (полужлемент).

мером такого стандартного химического элемента служит элемент Вестона, цепь которого выглядит таким образом:



Элемент состоит из электрода первого рода, приготовленного на основе 12,5% амальгамы кадмия и ртутно-сульфатного электрода второго рода. В элементе протекают следующие реакции:



Напряжение элемента Вестона очень стабильно, характеризуется низким температурным коэффициентом и равно:

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293) - 9,5 \cdot 10^{-7}(T - 293)^2.$$

Многие гальванические элементы относят к химическим источникам тока одноразового пользования, поскольку в них содержится ограниченный запас реагирующих веществ, после израсходования которого элемент оказывается неработоспособным. В связи с этим в гальванических элементах широко применяется принцип подачи электродных материалов по мере их расходования. Такие устройства, способные работать длительный срок, называют *электрохимическими генераторами* электрической энергии.

Другой разновидностью химических источников тока является *аккумулятор* — гальванический элемент, созданный на основе специфических материалов, которые допускают возможность повторной зарядки элемента при пропускании электрического тока в направлении, обратном току разрядки, без добавления участвующих в его работе веществ. Следует отметить, что деление химических источников тока на гальванические элементы и аккумуляторы весьма условно, поскольку гальванические элементы также допускают обновление электродного материала.

### 8.3. СОГЛАШЕНИЕ О ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ И ЗНАКАХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ<sup>1</sup>

Международный союз по чистой и прикладной химии в 1953 г. принял конвенцию, которая устанавливает правила в отношении знаков

<sup>1</sup> Европейская система.

и последовательности записи фаз электрохимической системы, а также реакций, протекающих в этой системе.

1. При записи отдельного электрода с помощью химических символов<sup>1</sup> слева указывают ионную форму проводника второго рода, затем все фазы в той последовательности, как они соприкасаются. Справа указывают символ, участвующего в электродном процессе проводника первого рода (обычно металла). Фазы, нанесенные на поверхность металла (или иного проводника первого рода), отделяются запятой, контакт двух фаз — одной вертикальной чертой.
2. Запись схемы гальванического элемента с использованием химических символов называют гальванической цепью. Например, цепь гальванического элемента Якоби — Даниеля представляют схемой:

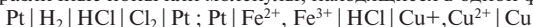


3. Граница между растворами, входящими в состав электродов отмечается двумя вертикальными чертами, если диффузионный потенциал устранен и пунктирной, если он остается. Если необходимо, указывают концентрации и состав растворов.
4. Уравнение протекающей на электроде реакции записывают, помещая в левой части символы веществ в окисленном состоянии, а в правой символы продуктов их восстановления. В ходе такой реакции на электроде электроны потребляются (см. записи отдельных электродов и электродных реакций, приведенные в табл. 8.2).
5. ЭДС гальванического элемента определяется как разность потенциалов правого и левого электродов<sup>2</sup>, т.е.:

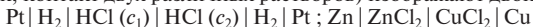
$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}. \quad (8.6)$$

<sup>1</sup> При записи гальванической цепи эти рекомендации также учитываются. См., например, [29]

*Элементы без жидкостных соединений:* символом Pt обозначают индифферентный проводник первого рода, вертикальная черта означает контакт двух фаз, запятой отделяют различные ионы или молекулы, находящиеся в одной фазе:



*Элементы с жидкостными соединениями.* Жидкостное соединение (солевой мостик, контакт двух различных растворов) изображают двойной вертикальной чертой.



В гальванических цепях частицы, не участвующие в электродном процессе, не перечисляют.

<sup>2</sup> Обращает внимание то, что термины «анод» и «катод» в соглашении не используют. Вместе с тем в современных учебниках по физической химии эти термины применяют, главным образом для обозначения электродов участвующих в электролизе.

6. ЭДС гальванического элемента считается положительной, если потоки электронов по внешнему соединению и катионов по внутреннему соединению элемента направлены слева направо.
7. Потенциал электрода будет положительным, если направление реакции, записанной согласно п. 4, соответствует самопроизвольному процессу. В противоположном случае потенциал считается отрицательным.
8. С учетом приведенных выше положений слева в гальванической цепи следует записывать электрод, на котором протекает реакция окисления, справа — электрод, на котором протекает реакция восстановления. В этом случае электроду слева придают знак (–), а правому электроду — знак (+). Вместе с тем именно такая запись гальванической цепи отражает реальное направление электрохимических процессов в гальваническом элементе. В частности, в цепи элемента Якоби — Даниеля (–)  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  (+) на электродах протекают следующие процессы:



9. Величина электродного потенциала соответствует ЭДС гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электрода сравнения. Стандартный водородный электрод в цепи гальванического элемента, предназначенного для измерения потенциала любого электрода, записывают слева. Потенциал стандартного водородного электрода при любых температурах принимается равным нулю.
10. Стандартным электродным потенциалом следует считать потенциал того полуэлемента, в котором происходит реакция восстановления, а активность потенциалопределяющих ионов равна единице. Например, значение  $E^\circ(\text{K}^+ | \text{K}) = -2,925 \text{ В}$  должно быть отнесено к электродной реакции  $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$ . Это означает, что электрод заряжен отрицательно относительно стандартного водородного электрода. В другом примере значение  $E^\circ(\text{Mn}^{2+} | \text{MnO}_4^-) = +1,51 \text{ В}$  отнесено к электродной реакции  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , а электрод заряжен положительно относительно стандартного водородного электрода.

**Стандартные потенциалы и температурные коэффициенты для электродов  
в водных растворах при 298 К**

| Элемент                                               | Электродный процесс                                                                                      | $E^\circ$ , в | $dE^\circ/dT$ ,<br>мВ·град <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------|
| Li <sup>+</sup>   Li                                  | Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li                                                                    | -3,045        | -0,59                                    |
| K <sup>+</sup>   K                                    | K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K                                                                      | -2,925        | -1,07                                    |
| Ba <sup>2+</sup>   Ba                                 | Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba                                                                  | -2,906        | -0,40                                    |
| Ca <sup>2+</sup>   Ca                                 | Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca                                                                  | -2,866        | -0,21                                    |
| Mg <sup>2+</sup>   Mg                                 | Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg                                                                  | -2,363        | +0,18                                    |
| Al <sup>3+</sup>   Al                                 | Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al                                                                  | -1,789        | +0,53                                    |
| Zn <sup>2+</sup>   Zn                                 | Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn                                                                  | -0,763        | +0,10                                    |
| Fe <sup>2+</sup>   Fe                                 | Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe                                                                  | -0,440        | +0,05                                    |
| Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>   Pt              | Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Cr <sup>2+</sup>                                                     | -0,410        | —                                        |
| Cd <sup>2+</sup>   Cd                                 | Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd                                                                  | -0,403        | -0,09                                    |
| Ni <sup>2+</sup>   Ni                                 | Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni                                                                  | -0,230        | +0,31                                    |
| Sn <sup>2+</sup>   Sn                                 | Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn                                                                  | -0,136        | —                                        |
| Pb <sup>2+</sup>   Pb                                 | Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb                                                                  | -0,1288       | -0,38                                    |
| H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>   Pt                  | 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>                                                       | 0,0000        | 0                                        |
| Cl, AgCl   Ag                                         | AgCl + e <sup>-</sup> = Ag + Cl <sup>-</sup>                                                             | 0,2224        | -0,66                                    |
| Cu <sup>2+</sup>   Cu                                 | Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu                                                                  | 0,334         | +0,01                                    |
| Cu <sup>+</sup>   Cu                                  | Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu                                                                    | 0,521         | -0,06                                    |
| Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt              | Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>2+</sup>                                                     | 0,771         | +1,19                                    |
| Ag <sup>+</sup>   Ag                                  | Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag                                                                    | 0,799         | -0,31                                    |
| Hg <sup>2+</sup>   Hg                                 | Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg                                                                  | 0,850         | —                                        |
| 2Hg <sup>2+</sup>   Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>     | 2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                      | 0,920         | +0,10                                    |
| Pt, O <sub>2</sub>   2H <sub>2</sub> O                | O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O                                   | 1,229         | -0,85                                    |
| Pt, Cl <sub>2</sub>   2Cl <sup>-</sup>                | Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>                                                     | 1,3595        | -1,25                                    |
| Au <sup>3+</sup>   Au                                 | Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au                                                                  | 1,498         | —                                        |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup>   Pt | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O | +1,51         | -0,64                                    |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub>   Pt | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O | +1,695        | -0,67                                    |

*Источник.* По данным: Методы измерения в электрохимии. Т. 1: пер. с англ.; ред. Э. Егер, А. Залкинд. — Москва: Мир, 1977.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 28

**28.1.** Понятию электрод удовлетворяет условие, при котором проводник первого рода находится:

- а) в любой среде и подключен к источнику тока;
- б) в непосредственном контакте с проводником второго рода;
- в) в непосредственном контакте с проводником второго рода и подключен к источнику питания.



**28.2.** Напряжение гальванического элемента, составленного из ионно-металлического цинкового электрода при стандартных условиях и водородного электрода ( $p = 1$  атм,  $c(\text{HCl}) = 1$  н) равно:

а)  $-0,76$  В;

б)  $+0,76$  В.

**28.3.** Какая запись гальванической цепи соответствует заданию по пункту 28.2?

а)  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn};$

б)  $\text{H}^+, \text{H}_2 | \text{Pt} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn};$

в)  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{H}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}.$

**28.4.** Можно ли в общем случае принять, что термины «гальваническая цепь» и «гальванический элемент» являются синонимами?

а) можно;

б) нельзя.

### Расчет значений потенциалов полуэлемента (уравнение Нернста для ионно-металлического электрода)

Имеем гальваническую цепь, составленную из стандартного водородного и ионно-металлического электродов. Схема цепи предназначена для определения потенциала электрода в общем случае может быть представлена следующим образом:



ЭДС рассмотренной цепи можно найти по формуле (8.6)  
 $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}.$

В соответствии с Соглашением о гальванических цепях и знаках электродных потенциалов потенциал стандартного водородного электрода равен нулю. Это равносильно утверждению, что для реакции на водородном электроде изменение химического потенциала равно нулю. Поэтому можно допустить, что изменение энергии Гиббса для реакции в гальваническом элементе определяется только электродным процессом на ионно-металлическом электроде, а именно:



и рассчитать величину  $\Delta G$  на основании уравнения изотермы этой реакции, которое для разбавленных растворов запишется таким образом:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Me}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot (e^-)^z}. \quad (8.7)$$

С учетом соотношения (8.5)  $-\Delta G = zFE$ , а также того, что величины  $[Me]$  и  $(e^-)^z$  можно принять постоянными, уравнение изотермы преобразуется к виду:

$$zFE = -\Delta G^\circ + \text{const} + RT \ln [Me^{z+}]. \quad (8.8)$$

Разделив все члены последнего соотношения на  $zF$  и выразив сумму постоянных членов через  $E^\circ$ , получим уравнение Нернста для ионно-металлического электрода, содержащего разбавленный раствор электролита:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln [Me^{z+}]. \quad (8.9)$$

Отметим, что в общем случае расчеты по уравнению Нернста следует выполнять с использованием активностей, а не концентраций. Активности несложно рассчитать по формуле (6.9) или (6.12а). В итоге уравнение (8.9) переписывается следующим образом:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a(Me^+). \quad (8.10)$$

Физический смысл  $E^\circ$  — параметра, входящего в уравнения (8.9) и (8.10), можно трактовать как *потенциал ионно-металлического электрода с активностью ионов металла равной единице*<sup>1</sup>. Иначе говоря,  $E^\circ$  соответствует ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода сравнения и исследуемого ионно-металлического электрода с активностью ионов металла равной 1 моль/л.

Если расположить в порядке возрастания значения стандартных потенциалов для ионно-металлических электродов, то получится электрохимический ряд напряжений, определяющий химическую активность металлов.

Величину  $E$  при температуре отличной от 25 °С по отношению к стандартному водородному электроду при той же температуре можно рассчитать, пользуясь табличными данными для температурного коэффициента (см. табл. 8.2) по уравнению:

$$E(t \text{ } ^\circ\text{C}) = E^\circ(25 \text{ } ^\circ\text{C}) + (dE/dt) \times (t - 25) \quad (8.11)$$

Аналогичным образом можно вывести уравнение для расчета потенциалов и других типов электродов. Например, для окислительно-восстановительного электрода, потенциал которого определяется окислительно-восстановительной реакцией вида  $Me^{(z+1)+} + e^- \rightleftharpoons Me^{z+}$ :

<sup>1</sup> При  $a = 1$  М имеем  $\ln a = 0$  и  $E = E^\circ$ .

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Me}^{(z+1)+}]}{[\text{Me}^{z+}]} \quad (8.12)$$

Из уравнения (8.12) следует, что потенциал окислительно—восстановительного электрода определяется соотношением концентраций (активностей) окисленной и восстановленных форм потенциалопределяющих ионов.

Следует отметить, что рассчитанное по уравнению Нернста равновесное значение потенциала электрода часто не совпадает с экспериментально измеренной величиной. Этот факт объясняют *поляризацией* электрода.

### Оценка теплового эффекта электродного процесса

На основе выражения (8.5) можно записать:

$$-\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = zF \frac{dE}{dT}. \quad (8.13)$$

Из (2.64) следует, что

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

С учетом (8.13) имеем:

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT},$$

а также

$$T \Delta S = zFT \frac{dE}{dT} \quad (8.14)$$

Температурный коэффициент  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  несложно определить, измеряя

ЭДС гальванического элемента при нескольких температурах. Соотношения (8.14) позволяют оценивать изменение энтропии и тепловые эффекты электродных процессов. Действительно, из фундаментального

уравнения термодинамики (2.51) при условии  $W' = 0$  следует, что  $\Delta H = T\Delta S$ . В этом случае если:

- $\frac{dE}{dT} > 0$ , то и  $T\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$  — гальванический элемент работает с поглощением тепла — процесс эндотермический;
- $\frac{dE}{dT} < 0$ , то и  $T\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$  — гальванический элемент работает с выделением тепла — процесс экзотермический.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы причины возникновения зарядов на границе раздела металл-раствор электролита?
2. Что такое ряд напряжения металлов? Как ряд напряжения металлов связан с таблицей стандартных значений электродных потенциалов?
3. Поясните схему устройства, принцип действия и назначение стандартного водородного электрода.
4. Предложите гальваническую цепь для элемента, напряжение которого указано в таблице. Один из электродов водородный или ионно-металлический. Напишите уравнения, описывающие электродные процессы. Исходные данные для представления схемы гальванической цепи приведены в табл. 8.3. Плотность растворов примите равной 1.

Таблица 8.3

**Исходные данные для записи схемы гальванической цепи**

| Вариант | Напряжение, $\pm 0,15$ В | Формула соли, кислоты     | Аналитическая концентрация |
|---------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1.      | 0,6                      | $\text{CuCl}_2$           | 0,5%                       |
| 2.      | 0,8                      | водородный электрод (HCl) | 0,1 н                      |
| 3.      | 1,6                      | водородный электрод       | стандартный                |

5. Вычислите изменение термодинамических функций  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  для реакции, протекающей в элементе Вестона, если зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением  $E = 1,0183 - 4,06 \times 10^{-5} (T - 293)$ .
6. Вычислите константу равновесия реакции  $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$  при температуре 50 °С. Справочные данные приведены в табл. 8.2.

7. Чем отличается механизм электрохимической реакции в гальваническом элементе от механизма окислительно-восстановительной реакции в отдельном реакторе.

## 8.4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кинетика и механизм электрохимических процессов в немалой степени зависят от электропроводности растворов — величины, характеризующей способность вещества проводить электрический ток. Различают *общую, удельную и молярную электропроводность*<sup>1</sup>.

В основе рассмотрения электропроводности растворов электролитов лежат известные из физики закон Ома:

$$i = E_{\text{Ом}}/r, \quad (8.15)$$

и вытекающие из него соотношения для электрических показателей участка цепи:

$$i = LE_{\text{Ом}}, E_{\text{Ом}} = i \times r \text{ и } r = \rho \frac{l}{s}, \quad (8.15a)$$

где  $i$  — сила тока;

$E_{\text{Ом}}$  — напряжение;

$r$  — сопротивление;

$L$  — общая электропроводность;

$\rho$  — удельное сопротивление;

$l$  и  $s$  — соответственно длина и площадь поперечного сечения исследуемого проводника.

На основе этих соотношений несложно вывести формулы, позволяющие классифицировать типы электропроводности растворов электролитов. Эти формулы и пояснения к ним показаны в табл. 8.4.

Таблица 8.4

### Классификация типов электропроводности растворов электролитов

| Тип электропроводности        |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Общая                         | Удельная                                                                                                                                                                          | Молярная                                                                                                                                                                                           |
| Обозначение единицы измерения |                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                    |
| $L, \text{Ом}^{-1}$           | $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{э, См} \cdot \text{м}^{-1}$<br>либо $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{э, См} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda, \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ , или<br>$\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ или<br>$\text{э, См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ |

<sup>1</sup> Такую физическую величину, как эквивалентная электрическая проводимость, в настоящее время применять не рекомендуется.

| Тип электропроводности                                                                   |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Общая                                                                                    | Удельная                                                                                                                                                          | Молярная                                                                                                                                                                    |
| <i>Формула—определение</i>                                                               |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
| $L = 1/r$                                                                                | $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{rs}$                                                                                                                          | $\lambda = \sigma/c_b$                                                                                                                                                      |
| <i>Комментарий к формуле—определению</i>                                                 |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
| Физическая величина обратная сопротивлению ( $r$ ) некоторого участка электрической цепи | Физическая величина обратная удельному электрическому сопротивлению ( $\rho$ )                                                                                    | Физическая величина равная отношению удельной электропроводности к молярной концентрации вещества ( $c_b$ )                                                                 |
| <i>Физический смысл электропроводности растворов</i>                                     |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
| Электропроводность слоя раствора произвольного объема                                    | Электропроводность слоя раствора, толщиной 1 см (м) и поперечным сечением 1 см <sup>2</sup> (м <sup>2</sup> ), заключенного между плоскопараллельными электродами | Электропроводность слоя раствора, в котором содержится 1 моль вещества, заключенного между плоскопараллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см (м) |
| <i>Пересчетные формулы</i>                                                               |                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
| $L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \sigma \frac{s}{l} = \frac{i}{E_{\text{Ом}}}$    | $\sigma = \frac{i/s}{E_{\text{Ом}}/l} = L \frac{l}{s}$                                                                                                            | $\lambda = \sigma/c_b = \sigma V$ , где $V=1/c_b$                                                                                                                           |

## Удельная электропроводность

Удельную электропроводность наглядно представляют соотношением  $\sigma = i/E_{\text{Ом}}$ , в которое входят легко измеряемые характеристики. Это соотношение вытекает из соответствующих пересчетных формул (см. табл. 8.4.) при условии, что  $\lambda = 1$  см и  $s = 1$  см<sup>2</sup>. Оно показывает, что:

$$\sigma = \frac{\text{Сила тока}}{\text{Падение напряжения на единицу длины проводника}}.$$

Электропроводность — аддитивная величина. Поэтому и с учетом того, что электрический ток есть движение катионов и анионов, которые перемещаются независимо, можно записать:

$$\sigma_c = \sigma_a + \sigma_k, \quad (8.16)$$

где  $\sigma_c$ ;  $\sigma_a$  и  $\sigma_k$  — удельные электропроводности соли, анионов и катионов соответственно.

Удельная электропроводность — это мера способности раствора электролита проводить электрический ток. Вклад в эту меру отдельных ионов можно оценить с помощью *чисел переноса*  $t_j$ , безразмерных величин, которые определяют долю проводимости ионов  $j$ -того вида к полной проводимости, т.е.:

$$t_j = \sigma_j / \sigma_c$$

Нередко числа переноса представляют как долю тока  $i_j$  (количества электричества  $Q_j$ ), переносимые ионами<sup>1</sup> вида  $j$ :

$$t_j = i_j / I \text{ или } t_j = Q_j / Q,$$

где  $Q = I\tau$ ;

$\tau$  — время электролиза (см. параграф 8.4).

Суммируя все числа переноса с учетом (8.16) можно показать, что  $\Sigma t_j = 1$ .

Удельная электропроводность прежде всего зависит:

- от концентрации частиц — проводников электрического тока;
- индивидуальных особенностей токопроводящих частиц;
- характера взаимодействия компонентов раствора;
- внешних условий (от температуры, давления и пр.).

Зависимость удельной электропроводности от концентрации показана на рис. 8.3.

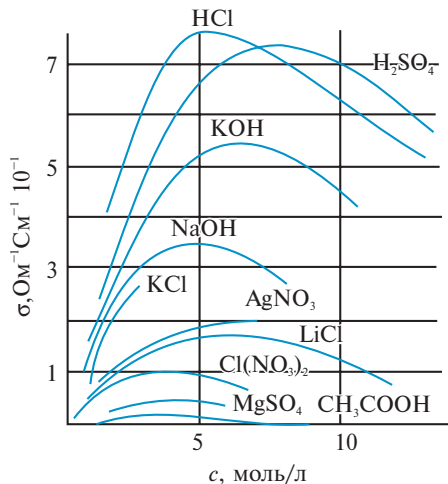


**Рис. 8.3.** Зависимость удельной электропроводности водных растворов некоторых электролитов от концентрации (по данным работы [15])

<sup>1</sup> Числа переноса катионов и анионов обозначают соответственно:  $t_+ = \lambda_{\infty}^+ / (\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-)$  и  $t_- = \lambda_{\infty}^- / (\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-)$ .

Из графика видно, что электропроводности различных классов веществ существенно различаются. Наибольшей электропроводностью обладают растворы кислот и щелочей. Электропроводность растворов этих веществ часто называют аномальной, поскольку электрический ток, в случае этих растворов, обеспечивают протоны, которые скачками перемещаются в направлении электрического поля от ионов гидроксония к молекулам воды в случае кислот и от молекул воды к ионам  $\text{OH}^-$  в случае щелочей. Таким образом, в кислом растворе происходит как бы эстафетный перенос заряда, протон от  $\text{H}_3\text{O}^+$  переходит к  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс можно представить следующей схемой:



В щелочном растворе протон от  $\text{H}_2\text{O}$  переходит к  $\text{OH}^-$ :



Следует отметить, что в эстафетном механизме переноса заряда протон проходит не весь путь от электрода к электроду, а только расстояние между соседними молекулами воды. Поскольку энергия отрыва протона от молекулы воды больше, чем от иона гидроксония, то и вероятность перескока протона от воды к иону  $\text{OH}^-$  меньше, чем от  $\text{H}_3\text{O}^+$  к воде. Поэтому электропроводность щелочей меньше, чем кислот.

Из рисунка 8.3 видно, что график проходит через максимум. Уменьшение удельной электропроводности с увеличением концентрации электролита обычно объясняют образованием нейтральных ассоциатов (например, двойников).

Важными факторами, влияющими на электропроводность, являются температура и давление. В случае сильных электролитов повышение температуры на  $1^\circ$  увеличивает удельную электропроводность примерно на 2–2,5%. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением сольватации (гидратации) ионов.

Для растворов слабых электролитов действие различных факторов связывают прежде всего с изменением степени диссоциации вещества. Чем больше степень диссоциации, тем больше будет электропроводность. Например, с повышением температуры степень диссоциации обычно возрастает, это приводит к увеличению электропроводности. Однако в общем случае нельзя однозначно сказать, в какой зависимости от действия этих факторов окажется электропроводность.

## Молярная электропроводность

При изучении электрохимической кинетики обычно пользуются представлениями о молярной электропроводности  $\lambda$ . В общем случае



удельная и молярная электропроводности связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \sigma / c_{\text{в}}, \quad (8.18)$$

а в частном случае

$$\lambda = V \sigma, \quad (8.18a)$$

где  $V$  — объем  $\text{см}^3$  раствора, содержащий 1 моль электролита или разведение раствора,  $V = 1000/c_{\text{в}}$ .

Молярная электропроводность с уменьшением концентрации раствора сильного электролита увеличивается и при  $c_{\text{в}} \rightarrow 0$  стремится к некоторому пределу, называемому молярной электропроводностью при бесконечном разведении (кривая 1 на рис. 8. 4).

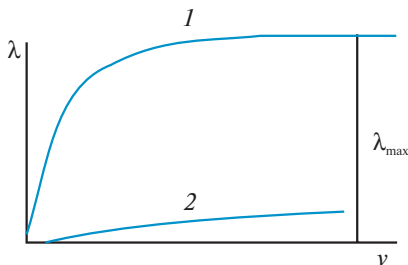


**Рис. 8.4.** Зависимость молярной электропроводности от разведения:  
1 — сильный электролит; 2 — слабый электролит

Электропроводность раствора электролита зависит от скоростей движения ионов, образующих данный электролит. Однако при обработке опытных данных в электрохимии пользуются не скоростями ионов, а их подвижностями ( $\lambda^+_{(\Delta E=1)}$  и  $\lambda^-_{(\Delta E=1)}$  для катиона и аниона соответственно при градиенте поля равном  $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ ), величинами в  $F$  раз превышающими скорости, что методически оправдано, а именно:

$$\lambda^+_{(\Delta E=1)} = F v^+_{(\Delta E=1)} \text{ и } \lambda^-_{(\Delta E=1)} = F v^-_{(\Delta E=1)} \quad (8,19)$$

где  $v^+_{(\Delta E=1)}$  и  $v^-_{(\Delta E=1)}$  — скорости движения катиона и аниона соответственно при градиенте поля равном единице.

В рассмотренном случае подвижность иона называют *абсолютной подвижностью иона*  $\lambda^*_j$ , поскольку она определяет *абсолютную скорость перемещения иона*  $u_j$  по формуле:

$$u_j = \lambda^*_j E. \quad (8.19a)$$

Абсолютная подвижность иона имеет размерность  $[м^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}]$ .

Используя подвижности, несложно рассчитать молярную электропроводность при бесконечном разведении отдельных соединений на основе выведенного Ф. Кольраушем **закона независимого движения ионов**. Например, для бинарного электролита, учитывая, что заряды катиона и аниона равны между собой и соответствуют величине  $z$  можно записать:

$$\lambda_{\infty} = z\lambda_{\infty}^{+} + z\lambda_{\infty}^{-}, \quad (8.20)$$

где  $\lambda_{\infty}^{+}$  и  $\lambda_{\infty}^{-}$  — предельные молярные электрические проводимости катиона и аниона (или подвижности катиона и аниона при бесконечном разведении) соответственно.

Ионные подвижности являются специфическими величинами для данного вида ионов и зависят только от природы растворителя, температуры и валентности иона.

Поэтому подвижности многовалентных ионов относят к единице валентности. Значения абсолютной подвижности некоторых ионов при 25 °С приведены в табл. 8.5.

Таблица 8.5

**Значения абсолютной подвижности ионов**

| Характеристика                     | Катионы    |         |          |            |           | Анионы   |          |            |             |               |
|------------------------------------|------------|---------|----------|------------|-----------|----------|----------|------------|-------------|---------------|
| Частица                            | $H_3O^{+}$ | $K^{+}$ | $Na^{+}$ | $NH_4^{+}$ | $Ca^{2+}$ | $OH^{-}$ | $Cl^{-}$ | $NO_3^{-}$ | $CO_3^{2-}$ | $CH_3COO^{-}$ |
| $\lambda_{j}^{*}, м^2/(с \cdot В)$ | 36,25      | 7,62    | 5,19     | 7,67       | 6,17      | 20,48    | 7,91     | 7,40       | 7,46        | 4,24          |

Аналитическое выражение для зависимости молярной электропроводности от концентрации было предложено Л. Онзагером. Для 1, 1-валентного электролита оно имеет вид:

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - (A + \lambda_{\infty} B)\sqrt{c} \quad (8.21)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, зависящие от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , вязкости растворителя  $h$  и температуры:

$$A = 82,4 / (\epsilon T)^{1/2} \eta \quad (8.21a)$$

$$B = 8,2010^5 / (\epsilon T)^{3/2} \quad (8.21б)$$

Уравнение (8.21) хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных растворов (до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л). При больших концентрациях усиливаются эффекты сольватации и ассоциирования ионов, которые не учитывает это уравнение и которые, как видно из рис. 8.3, в значимой мере влияет на электропроводность растворов.

Связь между молярными электропроводностями для сильных электролитов, которые диссоциируют нацело, в общем случае  $\lambda_c$  и при бесконечном разведении  $\lambda_\infty$  можно показать, используя представления о коэффициенте электропроводности  $f$ :

$$\lambda_c/\lambda_\infty = f. \quad (8.22)$$

В случае слабого электролита электропроводность монотонно возрастает (кривая 2 на рис. 8.4) и экспериментально измерить ее при бесконечном разведении не удастся.

Ионные электропроводности для слабых электролитов в общем случае  $\lambda$  и при бесконечном разведении  $\lambda_\infty$  близки между собой. Это позволяет выразить степень диссоциации электролита следующим соотношением:

$$\lambda/\lambda_\infty = \alpha. \quad (8.23)$$

Электропроводность продуктов питания обусловлена главным образом природой и концентрацией содержащихся в них минеральных солей, органических кислот и белков, а также температурой. Например, у неразбавленного меда электропроводность примерно такая же, что у дистиллированной воды. При разбавлении меда водой электропроводность возрастает, достигая максимума в 20–30%-ных растворах. У темных видов меда удельная электропроводность выше, чем у светлых. В частности, светлый акациевый мед имеет электропроводность, равную 0,0165 См/м, а темный гречишный — 0,0734 См/м. Это объясняется высоким содержанием в гречишном меде минеральных веществ и в особенности железа. Несколько выше электропроводность молока.

Удельная электропроводность цельного молока колеблется в пределах  $(30 \text{ , } 60) \cdot 10^{-2}$  См/м. Ее обуславливают главным образом ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и др. Концентрирование молока сопровождается усилением межионных взаимодействий и снижением электропроводности.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 29

*Выберите и обоснуйте правильное утверждение*

**29.1.** По мере увеличения концентрации серной кислоты ее удельная электропроводность вначале возрастает, а затем уменьшается. Это явление объясняется:

- а) аномальной электропроводностью ионов гидроксония;
- б) образованием в концентрированных растворах кислоты ионных ассоциатов.

**29.2.** Чему равна удельная электропроводность смеси двух растворов:

- а)  $\sigma_1 + \sigma_2$ ;
- б)  $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$ .

**29.3.** При работе гальванического элемента в обратимых условиях его температура оказалась выше температуры окружающей среды. ЭДС такого элемента:

- а) увеличилось;
- б) уменьшилось.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что означает термин «молярная электропроводность»? Как молярная электропроводность зависит от концентрации? Приведите соотношение между удельной и молярной электропроводностями.
2. Какие факторы влияют на удельную электропроводность? Объясните механизмы влияния этих факторов.
3. В чем причины «аномальной» электропроводности в растворах сильных кислот и оснований?
4. С чем связано появление ассоциатов в растворе? Каково влияние ассоциатов на электропроводность электролитов?
5. Найдите величину удельной и молярной электропроводности 0,05 М раствора  $\text{KNO}_3$ , который находится в ячейке для измерения электропроводности с электродами в форме диска диаметром 2 см, если известно, что расстояние между электродами составляет 1,5 см и при напряжении 0,5 В через раствор идет переменный ток 2 мА.
6. Рассчитайте степень диссоциации и константу диссоциации 0,01 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 18 °С? Если известно, что в этом случае:

$$\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 0,0315 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ М}^{-1};$$

$$\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,0034 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ М}^{-1};$$

$$\lambda(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,001430 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ М}^{-1} \text{ при } c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ М}.$$

## 8.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

... у электродной реакции по крайней мере одна из ступеней представляет собой реакцию перехода, состоящую в том, что некоторый носитель заряда (ион или электрон) переходит через ионный двойной слой из одной фазы в другую, преодолевая потенциальный барьер, высота которого зависит от электродного потенциала.

*К. Феттер*

### Постановка вопроса

Электрохимическая кинетика занимается изучением механизмов и скоростей электродных реакций. В отечественной литературе электродную реакцию характеризуют необратимой гетерогенной реакцией на поверхности электрода и связывают с понятием электролиз. Иначе говоря, под электролизом понимают сложную совокупность процессов в электрохимической цепи (электролизере), возникающих под действием внешнего электрического поля, в том числе: транспорта ионов к электродам, их адсорбции на поверхности проводника первого рода, переноса электронов в двойном электрическом слое и др. Вышеприведенные процессы определяют механизм электролиза.

После установления механизма электролиза можно оценить скорость процесса, как скорость гетерогенной реакции, которая зависит от величины поверхности электрода и, согласно закону Фарадея, пропорциональна плотности тока. Важность этой процедуры связана прежде всего с тем, что, как известно из химической кинетики, скорость наиболее медленной стадии определяет скорость сложной реакции (см. «принцип лимитирующей стадии» подпараграф 7.3.1). Этот принцип выполняется и в электрохимической кинетике.

Таким образом, основной задачей электрохимической кинетики является установить зависимость плотности тока, отвечающей скорости реакции прежде всего от электродного потенциала и концентрации реагирующих веществ, в также оценить влияние на электродный процесс внешних факторов, например, температуры.

## Законы Фарадея

Первый закон устанавливает взаимосвязь между массой вещества ( $m$ ), выделившегося на электроде, и количеством электричества ( $Q$ ) пропущенного через электролизер

$$m = k \cdot Q, \quad (8.24)$$

где  $k$  — электрохимический коэффициент.

Учитывая, что  $Q = i\tau$ , где  $i$  — сила тока;  $\tau$  — время электролиза, выражение (8.24) можно представить следующим образом:

$$m = k i \tau. \quad (8.25)$$

Физический смысл коэффициента  $k$  устанавливает второй закон Фарадея, согласно которому *количество электричества равно 96484 кулонам выделяет на электроде моль эквивалент вещества*, т.е.:

$$k = M_{\text{эк}}/F = M/(zF). \quad (8.26)$$

где  $M_{\text{эк}}$  — молярная масса эквивалента,

$z$  — число электронов, участвующих в электродном процессе;

$F$  — число Фарадея, равно 96 484,56 Кл.

Сочетая уравнения (8.25) и (8.26), можно получить соотношение, объединяющее оба закона Фарадея, а именно:

$$m = \frac{M i \tau}{z F}. \quad (8.27)$$

**Выход по току (ВТ).** Не вся энергия внешнего источника тока идет собственно на электролиз. Она также расходуется:

- 1) на преодоление сопротивления раствора между электродами и в приэлектродном слое;
- 2) побочные процессы, в том числе на изменение концентраций, участвующих в электродном процессе веществ и активацию процесса.

Чтобы оценить долю тока, фактически затрачиваемую на получение нужного продукта, вводят понятие *выход по току*:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\phi}}{m_m = kQ} \text{ или } \text{ВТ}\% = \frac{m_{\phi}}{m_m = kQ} \cdot 100\%, \quad (8.28)$$

где  $m_{\phi}$  и  $m_t$  — массы вещества фактически выделившаяся на электроде и при такой ситуации, в которой все электричество расходовалось бы на выделение этого вещества.

С учетом выхода по току уравнение (8.27) следует переписать так:

$$m = \frac{Mi\tau}{zF} \times \text{ВТ}. \quad (8.29)$$

Уравнение (8.29) удобно использовать в практических расчетах массовых балансов при электролизе.

**Скорость электрохимической реакции.** По аналогии со скоростью гетерогенной химической реакции скорость электрохимической реакции ( $v$ ) определяется как количество вещества прореагировавшего за единицу времени на единичной поверхности (см. равенство (3.9а).

Вместе с тем из уравнения Фарадея (8.25) следует прямая зависимость между количеством прореагировавшего вещества и количеством прошедшего через электрод электричества.

Сопоставляя выражения (3.9) и (8.25) с учетом того, что  $Q = i\tau$ , несложно получить формулу связывающую скорость электродной реакции с силой тока, а именно:

$$v = k_3 i. \quad (8.30)$$

Обычно скорость электрохимической реакции выражают в единицах плотности тока ( $D$ ) с учетом видимой поверхности ( $s$ ) контролируемого электрода обращенного к другому электроду и соотношения  $D = i/s$ , а именно  $\text{а/см}^2$ , или в  $\text{а/дм}^2$  и  $\text{а/м}^2$ . Принимая во внимание равенство (8.26), уравнение (8.30) можно записать следующим образом:

$$D = zFv \quad (8.31)$$

### Вольт амперные кривые

Практическая регистрация скорости электрохимической реакции выполняется путем измерения зависимости плотности тока от напряжения (рис. 8.5).

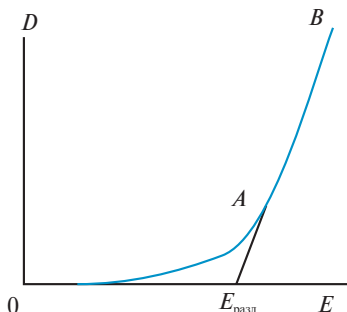
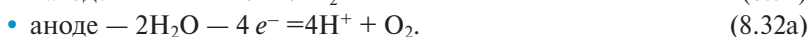


Рис. 8.5. Общий вид вольтамперной кривой

На рисунке показана типичная вольтамперная кривая, характеризующая электролиз водного раствора серной кислоты в электролизере с платиновыми электродами. Начальный участок графика ОА соответствует главным образом компенсации поляризационной ЭДС гальванического элемента, который возникает при небольших напряжениях на электродах в силу разряда воды (на катоде выделяется водород и образуется водородный электрод, на аноде выделяется кислород — возникает кислородный электрод).

Участок АВ соответствует напряжениям, превышающим напряжение разложения  $E_{\text{разл}}$ .

**Напряжение разложения** можно определить, как минимальное напряжение, которое надо приложить к электродам, чтобы осуществить электролиз. Напряжение разложения превышает напряжение соответствующей гальванической цепи на величину катодного и анодного перенапряжения, а также омического падения напряжения в электролизере. В частности, напряжение разложения водных растворов кислородных кислот, равное примерно 1,7 В характеризует минимальную энергию, необходимую для осуществления реакций на платиновых электродах:



## Кинетика электродных процессов

Механизм и кинетику электродных процессов принято рассматривать на основе представлений о *токе обмена* и *электродном перенапряжении*.

**Ток обмена** ( $i_0$ ) связывают с динамическим равновесием на электродах в отсутствие внешнего напряжения, которое обеспечивает течение через поверхность электрода двух противоположных токов (анодного  $i_{\text{а,р}}$  и катодного  $i_{\text{к,р}}$ ) равных между собой.

$$i_0 = i_{\text{а,р}} = i_{\text{к,р}} \quad (8.33)$$

На практике обычно величину тока обмена приводят к единичной площади видимой поверхности электрода, получая **плотность тока обмена**  $D_0$ . Величина  $D_0$  зависит от природы реакции и концентрации ионов металла в растворе. Поэтому ее считают мерой скорости обменного процесса на электроде в условиях равновесия.

**Электродное перенапряжение** ( $\eta$ ) соответствует смещению потенциала электрода от равновесного значения ( $E_p$ ) к потенциалу ( $E_i$ ) под



действием внешнего поля, что в общем виде, не различая анодный и катодный процессы, можно представить выражением.

$$\eta = E_i - E_p. \quad (8.34)$$

В первом приближении это понятие считают тождественным *электродной поляризации*, отклонению потенциала электрода в гальванической цепи от равновесного значения при замыкании внешней цепи. Электродному перенапряжению соответствует тот же знак, что и току, проходящему через электрод. Появление перенапряжения вызывается наличием каких-то кинетических затруднений в протекании электродной реакции. Поэтому выявление природы электродного перенапряжения является важным этапом в изучении механизма и кинетики электрохимических реакций на разных стадиях процесса.

В таблице 8.6 на основе данных из монографии К. Феттера [27] подобраны уравнения для демонстрации наиболее простых, но достаточно часто встречающихся случаев перенапряжения на ионно-металлических электродах, где протекает только одна реакция.

Таблица 8.6

#### Типы перенапряжения на ионно-металлических электродах

| Особенности процесса                                                                                                                            | Характерные зависимости                                                              | Комментарий                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>Перенапряжение диффузии, <math>\eta_{\text{диф}}</math>; <math>D_j</math> — коэффициент диффузии</b>                                         |                                                                                      |                                                                        |
| Избыток постороннего индифферентного электролита                                                                                                | $\eta_{\text{д}} = \frac{RT}{z_A F} \ln \left( 1 - \frac{D}{D_{\text{д},A}} \right)$ | $D_{\text{д},A} = -\frac{n}{v_j} F \frac{D_j}{\delta} c_{\bar{A}}$     |
| <b>Перенапряжение реакции перехода: <math>\eta_a</math> — анодное; <math>\eta_k</math> — катодное, <math>D_o</math> — плотность тока обмена</b> |                                                                                      |                                                                        |
| Избыток постороннего индифферентного электролита. Большие перенапряжения                                                                        | $\eta_a = a + b \lg D_a$<br>$\eta_k = a + b \lg  D_k $                               | $a = \frac{RT}{zF} \ln D_o; b = \frac{RT}{\alpha zF}$                  |
| <b>Перенапряжение химической реакции вида <math>S_m + S_n \leftrightarrow S_m + ze^-</math>; <math>\eta_p</math></b>                            |                                                                                      |                                                                        |
| Константа скорости химической реакции не зависит от потенциала электрода                                                                        | $\eta_p = v \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(i)}{a(p)}$                                     | $a(i)$ и $a(p)$ активности вещества S. при токе $i$ и при равновесии   |
| <b>Перенапряжение кристаллизации, <math>\eta_{\text{кр}}</math></b>                                                                             |                                                                                      |                                                                        |
| Замедленность встраивания атомов металла в кристаллическую решетку металла электрода                                                            | $\eta_{\text{кр}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_m(i)}{a_m(p)}$                        | $a_m(i)$ и $a_m(p)$ активности металла М при токе $i$ и при равновесии |

*Перенапряжение диффузии* возникает в случае замедленного транспорта реагентов к поверхности электрода. Следует отметить, что представленные в таблице уравнения для оценки перенапряжения диффузии, а также перехода не учитывают вклад в транспорт разряжающихся на электроде ионов, связанный с их миграцией в электрическом поле. Миграционная составляющая исключена добавлением избытка индифферентного электролита, ионы которого не участвуют в электродном процессе, но обеспечивают перенос электричества через раствор. В итоге транспорт реагентов к электродам определяется только диффузией к электродам частиц, отличающихся коэффициентами диффузии. Это позволяет перенапряжение диффузии на разных электродах представить одним и тем же уравнением.

*Перенапряжение реакции* перехода зависит от разности потенциалов в двойном слое. На катоде оно связано с трудностью прохождения через двойной слой электронов, а на аноде ионов. В табл. 8.6 приведены уравнения для перенапряжения реакции перехода впервые полученные Тафелем эмпирическим путем при изучении кинетики разряда ионов водорода из водных растворов при отсутствии транспортных ограничений. Значения констант  $a$  и  $b$  несложно определить из графиков зависимости перенапряжения водорода на разных металлах от соответствующих значений логарифма плотности тока. Константа  $a$  отвечает перенапряжению водорода при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$ . В зависимости от природы металла она меняется от 0,1 для Pt до 1,5 В для Pb. Константа  $b$  меняется слабо (в пределах 0,03 для Pt до 0,14 В для Ti).

*Перенапряжение реакции* связано с затруднением предшествующей химической реакции, константа скорости которой не зависит от потенциала электрода. Часто перенапряжение реакции накладывается на перенапряжение диффузии и в этом случае говорят о концентрационных ограничениях электродной реакции.

*Перенапряжение кристаллизации* проявляется на ионно-металлических электродах на стадии вхождения в кристаллическую решетку катода ад-атомов, которые появились при реакции перехода либо выхода ад-атомов из кристаллической решетки анода.

## 8.6. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Механизм электролиза в существенной мере зависит от материала анода. Различают анодно-растворимые и анодно-нерастворимые электроды. К первым обычно относят электроды из сравнительно легко окисляющихся металлов, например, меди, железа цинка и др. К инертным анодам относят электроды из инертных материалов. Традицион-

но в качестве инертного электрода используют платиновые электроды. В промышленности применяют также электроды из графита, стеклоуглерода, некоторых окислов металлов и др.

Главная особенность электролиза водных растворов заключается в том, что электродные процессы обычно протекают при одновременном участии воды. Часто перенапряжение на электродах оказывается достаточным для одновременного разряда не только ионов электролита, но и молекул воды.

По способности разряжаться на аноде из водных растворов анионы можно разделить на неразряжающиеся (НРА) и хорошо разряжающиеся (ХРА). К анионам неразряжающимся на аноде обычно относятся кислородсодержащие ионы типа  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому в случае кислородсодержащих солей электролизу обычно подвергаются не ионы соли, а вода. Примерами хорошо разряжающихся на аноде анионов служат бескислородные ионы типа  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Ионы металлов по способности восстанавливаться на катоде из водных растворов, также можно разделить на неразряжающиеся (НРМ) и хорошо разряжающиеся (ХРМ). Иногда по способности разряжаться на катоде металлы сравниваются с молекулами воды. В этом случае выделяют три группы, согласованные с электрохимическим рядом напряжений<sup>1</sup>, краткая форма которого приведена ниже:

|          |           |           |           |           |           |           |           |           |                      |           |           |           |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| <u>K</u> | <u>Na</u> | <u>Mg</u> | <u>Al</u> | <u>Zn</u> | <u>Fe</u> | <u>Cd</u> | <u>Ni</u> | <u>Pb</u> | <u>H<sub>2</sub></u> | <u>Cu</u> | <u>Ag</u> | <u>Au</u> |
| 1        |           |           |           | 2         |           |           |           |           |                      | 3         |           |           |

Первую группу образуют металлы, стоящие в начале ряда напряжения, включая алюминий. Ионы этих металлов на катоде не осаждаются. Катодный ток в растворах солей этих металлов поддерживается разрядом воды. Поэтому ионы этой группы представляют неразряжающиеся металлы (НРМ).

Вторую группу образуют металлы переходных элементов, расположенные в ряду напряжения между алюминием и водородом. Ионы этих металлов разряжаются одновременно с разрядом воды. Эти металлы помечены как хорошо разряжающиеся металлы (ХРМ).

Третью группу составляют также хорошо разряжающиеся металлы, стоящие в ряду напряжения после водорода. Отличие металлов третьей группы от металлов второй группы в том, что *при небольших перенапряжениях разряд ионов этих металлов оказывается предпочтительнее разряда воды*, и делает возможным 100% выход по току металла на катоде.

<sup>1</sup> Ряд напряжений — это классификация элементов по значениям стандартных электродных потенциалов. Чтобы составить более полный ряд напряжений металлы следует расположить в порядке изменения их стандартных электродных потенциалов, приведенных в справочной литературе.

Примеры возможных вариантов сочетания электродных реакций при электролизе водных растворов электролитов показаны в табл. 8.7.

Таблица 8.7

**Возможные варианты сочетания электродных реакций при электролизе водных растворов электролитов**

| Характеристика электролита |         | Электродная реакция                                                                                                                   |                                                         |
|----------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| анионы                     | металлы | на аноде                                                                                                                              | на катоде                                               |
| Инертные аноды             |         |                                                                                                                                       |                                                         |
| НРА                        | НРМ     | $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$                                                                               | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ |
|                            | ХРМ     |                                                                                                                                       | $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$                     |
| ХРА                        | НРМ     | $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$<br>$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$                                        | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ |
|                            | ХРМ     |                                                                                                                                       | $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$                     |
| Растворимые аноды          |         |                                                                                                                                       |                                                         |
| НРА                        | НРМ     | $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$<br>$\text{Me} - ze^- = \text{Me}^{z+}$                                        | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ |
|                            | ХРМ     |                                                                                                                                       | $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$                     |
| ХРА                        | НРМ     | $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$<br>$\text{Me} - ze^- = \text{Me}^{z+}$<br>$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ |
|                            | ХРМ     |                                                                                                                                       | $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$                     |

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 30

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**30.1.** pH среды вблизи медного катода при электролизе молярного раствора  $\text{CuCl}_2$  в отсутствие побочных электродных реакций окажется:

- а) больше 7;
- б) равным 7;
- в) меньше 7.

**30.2.** При электролизе в ячейке с платиновыми электродами водного раствора хлористого калия на катоде выделяется:

- а) калий;
- б) водород.

## 8.7. КОРРОЗИЯ

**Коррозия** — химическое, электрохимическое или биологическое взаимодействие любого физического тела<sup>1</sup> с агрессивными компонентами окружающей среды.

<sup>1</sup> Чаще всего коррозию связывают с разрушением металлов или горных пород под действием агрессивных компонентов среды. Но в последнее время применение этого термина распространилось на любые физические тела.

Следствием коррозии является разрушение корродируемого изделия и потеря металлов. Ежегодно в мире теряется до 10% выплавляемого металла. В технологических процессах пищевой промышленности коррозия металлического оборудования приводит к растворению металлов в пищевых средах, что вызывает порчу как оборудования, так и продуктов.

Типы коррозии различают по характеру разрушений и механизму процесса коррозии. Классификация типов коррозии по характеру разрушений приведена в табл. 8.8.

Таблица 8.8

**Классификация типов коррозии по характеру разрушений**

| Тип коррозии                 | Разновидности                                               | Характер разрушений                                                                                           |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Равномерная                  | —                                                           | Равномерное распределение коррозионных разрушений по всей поверхности                                         |
| Местная                      | Язвенная, точечная, контактная, межкристаллическая, щелевая | Коррозия сосредоточена на отдельных участках изделия                                                          |
| Коррозионное растрескивание* | —                                                           | В изделии появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению тела. |

*Примечание.* \* — возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений.

По механизму коррозионного процесса различают химическую, электрохимическую, биологическую коррозии.

Под *химической коррозией* подразумевают химическое взаимодействие физического тела с агрессивными агентами окружающей среды. Как правило, это поверхностные химические реакции. Примерами химической коррозии служат порча бумаги, горение угля или взаимодействие металла с сухими газами (типа  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  и др.) при повышенных температурах, когда влага на поверхности металла не конденсируется. При высоких температурах многие металлы легко окисляются кислородом воздуха, образуя на поверхности соответствующие оксиды. Подобные процессы химической коррозии металлов носят также название *газовой коррозии*.

*Биологическая коррозия* — тип коррозии, вызываемой продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, простейших организмов и некоторых растений. Такая коррозия состоит в том, что живые организмы, обычно микроорганизмы, образуют колонии на поверхности изделия.

Продуктами жизнедеятельности колонии являются вещества типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и др. Эти вещества при взаимодействии с водой образуют агрессивные среды, в которых развивается химическая коррозия. Очень часто *биогенная коррозия* связана с наработкой в технологических узлах сероводорода. Сероводород окисляется на влажных поверхностях серными бактериями с выделением агрессивной серной кислоты. Особенно велика опасность биогенной коррозии в аппаратах и очистных сооружениях предприятий пищевой промышленности, содержащих значительные количества органического вещества. Коррозия возникает в трубопроводах и технологических аппаратах, где в местах сужения, изгибов, дефектов материала трубопровода (аппарата) или на загрязненных участках образуются колонии микроорганизмов.

Биологическая коррозия способна разрушить практически любые изделия, в том числе: металлы, бетоны и пластмассы.

Под *электрохимической коррозией* понимают процессы взаимодействия металлов с электролитами, идущие по электрохимическому механизму. В основе теории электрохимической коррозии лежит концепция микрогальванопар, которые возникают на поверхности корродирующего изделия. Причиной появления микрогальванопар служит прежде всего неоднородность химических свойств поверхности любого тела. Это обстоятельство приводит к появлению на поверхности тела участков, заряженных различным образом. Возможная схема микрогальванопары для сплава из цинка и меди в кислом растворе показана на рис. 8.6.

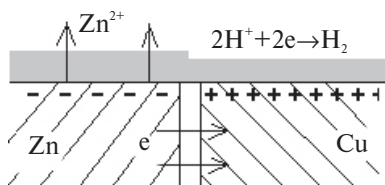


**Рис. 8.6.** Возможная схема микрогальванопары на поверхности сплава Zn-Cu: серым цветом показана пленка воды

Известно, что сплавы представляют собой эвтектическую смесь из кристаллов различных металлов. На рисунке 8.6 показаны кристаллики меди и цинка, выступающие на поверхность корродирующего тела. Цинк относится к активным металлам. Поэтому его поверхность заряжается отрицательно. Медь относится к менее активным металлам, поэтому ее поверхность оказывается заряжена положительно. Таким образом, между двумя участками на поверхности сплава, находящими-

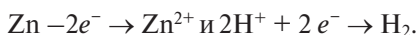
ся в прямом контакте друг с другом, возникает разность потенциалов. Эти участки поверхности и образуют микрогальванопару. Внутреннюю цепь гальванопары представляют электропроводные переходные зоны между заряженными участками, а внешнюю цепь образуют поверхностные слои воды (на рис. 8.6 показаны серым цветом), содержащей агрессивные агенты. В числе этих агентов следует назвать прежде всего кислород, ионы водорода и примеси других веществ.

Общая реакция при электрохимической коррозии может быть разделена на следующие электрохимические процессы:

*окисление* металла и переход в раствор в виде сольватированных ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;

*восстановление* реагентов среды свободными электронами металла.

В разобранный выше примере окисляется цинк, а восстанавливаются ионы водорода, что соответствует реакциям:



Реакции окисления и восстановления при электрохимической коррозии вполне согласуются с реакциями в соответствующих гальванических элементах. Основное различие в записи цепей гальванического элемента и коррозионной микрогальванопары состоит в обозначении соединения между участками поверхности, на которых идет или окисление металла, или восстановление агентов среды.

В случае электрохимической коррозии принято отождествлять с электродами участки поверхности, на которых идут процессы окисления (что соответствует окислению на аноде) и восстановления (что соответствует восстановлению на катоде). Особую значимость в электрохимической коррозии имеет природа реагентов, определяющих внешнее соединение участков поверхности. Поэтому состав этих реагентов указывают при записи цепи коррозионной микрогальванопары.

Сравним записи цепей элемента Якоби Даниеля и микрогальванопары образованной при коррозии сплава цинка и меди в кислой среде. Эти записи выглядят следующим образом:

- 1) цепь элемента Якоби Даниеля —  $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} (+);$
- 2) микрогальванопара —  $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt} (+).$

В записи цепи элемента Якоби Даниеля две вертикальные черты показывают на внутреннее соединение электродов электролитическим ключом (см. рис. 8.2) с учетом состава внешнего соединения.

В записи цепи микрогальванопары части микрогальванопары (участки поверхности) разделены символами веществ, образующих агрессивную среду, т.е.  $\mid \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \mid$ . Таким образом показан состав ре-

агентов, образующих внешнее соединение. Введение символа Pt (как инертного материала) показывает, что природа металла катодного участка не имеет значения.

Наиболее опасно проявление электрохимической коррозии в виде питтинговой коррозии. Этот тип коррозии характеризуется разрушением тела в его объеме и образованием многочисленных коррозионных ходов и полостей (питтингов) внутри тела. Питтинги возникают главным образом в защитном слое по местам различных дефектов и микровключений. Снаружи проявления коррозии при питтинге могут быть не всегда заметны.

Необходимо отметить, что естественная коррозия, как правило, протекает по смешанному механизму и может дополнительно включать физико-химические процессы, приводящие к механическому разрушению тела. Яркий пример естественной коррозии — коррозия бетонов. Она включает химические, физические и биологические процессы.

**Химическая составляющая коррозии** обусловлена главным образом реакциями взаимодействия входящих в бетон кальциевых солей с агрессивными загрязнителями воды, в том числе:

- взаимодействием с углекислым газом — карбонизацией;
- реакциями с кислотами;
- реакциями обмена.

В результате химической коррозии происходит растворение и вымывание компонентов бетона. Наиболее легко из бетонов вымываются кальциевые соединения. Коррозия сопровождается как разрушением изделия и загрязнением контактирующей с изделием среды. Например, коррозия металлических трубопроводов на заводах пищевой промышленности приводит к загрязнению продуктов тяжелыми металлами.

**Физико-химическая составляющая коррозии.** Коррозия усиливается в проточной воде и в пористых телах. Наиболее подвержены коррозии участки в пустотах, швах и углублениях. В частности, в результате физико-химических процессов, включающих заполнение пор и полостей бетона сульфатсодержащими водами и образование внутри бетона кристаллогидратов солей, объемы которых значительно превышают объемы негидратированных молекул соединений, входящих в состав цемента, происходит расширение бетона. Следствием этого является возникновение в бетоне внутренних напряжений и трещин.

### **Оценка возможности электрохимической коррозии металлов**

Как указывалось, ранее в основе теории электрохимической коррозии лежит концепция микрогальванопар, которые возникают на поверхности корродирующего изделия. Поэтому при оценке возможности электрохимической коррозии при записи цепи коррозионной микро-



гальванопары важно учесть наличие факторов, способствующих коррозии. К числу этих факторов относятся прежде всего рН среды и наличие в ней кислорода. Иногда следует учитывать восстановление примесей других веществ.

Не вызывает сомнения, что коррозия металла проявляется через его окисление и переход ионов в тонкую пленку водной среды на поверхности корродируемого тела. Поэтому в соответствии с Соглашением о гальванических цепях и знаках электродных потенциалов (см. параграф 8.2) слева в записи коррозионной цепи должен помещаться аналог ионно-металлического электрода, на котором идет коррозия, а справа — аналог электрода, на котором идет реакция восстановления, поддерживающая окисление на левом электроде.

Таким образом коррозионную цепь представляют:



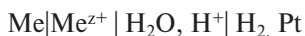
Как правило, в отсутствие кислорода или при низких рН в катодной зоне восстанавливаются ионы водорода (из кислоты или воды), т.е. идет реакция  $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ . Этой реакции соответствует электродный потенциал, величину для  $25^\circ\text{C}$  которого можно вычислить по формуле:

$$E_{\text{np}} = -0,059 \text{ рН} - 0,0295 \lg p(\text{H}_2).$$

Обычно принимают  $p(\text{H}_2) = 1$  атм, что упрощает расчет  $E_{\text{к}}$  до равенства:

$$E_{\text{np}} = -0,059 \text{ рН}.$$

Запись коррозионной цепи должна быть такой:



В присутствии кислорода в катодной зоне реализуется потенциал кислородного электрода, соответственно реакциям:



Этим процессам отвечают очень близкие стандартные потенциалы кислородного электрода. Поэтому для в любого из этих случаев можно записать:

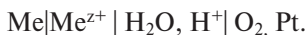
$$E_{\text{np}} = 1,23 + 0,0147 \lg p(\text{O}_2) - 0,059 \text{ рН}.$$

Достаточно малая толщина водной пленки на поверхности корродируемого металла не препятствует диффузии кислорода. Это позволяет

принять давление кислорода равным 1 атм и рассчитывать потенциал катодной зоны по уравнению:

$$E_{\text{пр}} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}.$$

Запись коррозионной цепи должна быть такой:



Здесь, как и в предыдущем случае, обозначение проводника первого рода символом Рт показывает, что природа материала анодной зоны не имеет значения, поскольку в ней идет только перенос электронов.

На следующем этапе анализа оценивают напряжение на коррозионной гальванопаре используя формулу (8.6)  $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}$ . Затем с учетом принципа положительной работы и соотношения  $W_{\text{эл}} = zFE$  оценивают возможность коррозии на том основании, что заданное направление процессов действительно имеет место, если величина  $E > 0$ . Пример оценки возможности коррозии металла приведен в параграфе 9.5.

## Защита от коррозии

Для защиты от коррозии необходимо строго выполнять регламент технологии, контролировать среду, добавлять ингибиторы коррозии, обрабатывать корродируемую поверхность и строго выполнять мероприятия регламентирующие технологический процесс.

Различные способы защиты от коррозии можно разбить на группы, основные из которых представлены в табл. 8.9, приведенной ниже.

Таблица 8.9

**Основные способы защиты от коррозии**

| Способы защиты от коррозии  | Мероприятия                                                                                                                                                                                           | Эффект                                                                                                                             |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Организационные мероприятия | Рациональное конструирование сооружений и отдельных деталей. Строгое выполнение технологических норм изготовления и эксплуатации изделий. Замена подверженных коррозии материалов на антикоррозионные | Исключают зоны застоя влаги, корродирующие контакты, ударное действие струй, резкое изменение скоростей потока в конструкции и др. |
| Защитные покрытия           | Изделие покрывают слоем инертного материала или металла напылением, покраской или электрохимическим путем. Покрытие может быть комбинированным из различных слоев                                     | Исключают прямой контакт изделия с агрессивной средой. Возможно разрушение покрытия                                                |

| Способы защиты от коррозии                                 | Мероприятия                                                                                                                                                                                             | Эффект                                                                                     |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Обработка коррозирующей среды                              | В среду вводят ингибиторы коррозии, удаляют кислород, изменяют pH                                                                                                                                       | Ухудшаются условия коррозии. Уменьшается скорость коррозии и число агентов коррозии        |
| Повышение коррозионной устойчивости изделий                | Разработка и производство новых материалов повышенной коррозионной устойчивости. Введение в состав материалов изделий компонентов, повышающих коррозионную устойчивость (например, легирование сплавов) | Уменьшается скорость коррозии                                                              |
| Электрозащита:<br>катодная защита<br>Внутренний электролиз | Подключение изделия к катоду внешнего источника тока.<br>Организация гальванопары, в которой на изделии идет процесс восстановления ионов водорода                                                      | Поддержание процесса электрохимического восстановления (ионов водорода из воды) на изделии |

Для предотвращения коррозии металлической поверхности часто используют наряду с ее покрытием изолирующим материалом (красками, полимерными пленками и пр.) электрохимические методы защиты от коррозии. Выделяют протекторную и катодную защиты. В случае протекторной защиты защищаемый металл присоединяют проводником к более активному металлу — протектору. В этом случае возникает гальванопара, в которой более активный металл будет окисляться, а на защищаемом металле будет происходить восстановление.

В случае катодной защиты на защищаемое изделие подают электрическую энергию от отрицательного полюса внешнего источника питания. Благодаря этому на защищаемом изделии (катоде) идет реакция восстановления, а на вспомогательном электроде (аноде) — окисление. В промышленности в качестве анода нередко используют спрессованный лом черных металлов.

Часто поверхность защищаемого изделия пассивируют слоем окисной пленки. Для этого поверхность изделия прорабатывают анодно. В результате на ней выделяется из воды атомарный кислород, который легко взаимодействует с металлом, образуя окисную пленку. Процесс называется анодированием. При анодировании изделие приобретает новые свойства. Повышается коррозионная стойкость, сопротивление истиранию, внешний вид, отражательная способность и пр.

## КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ 31

Выберите и обоснуйте правильное утверждение.

**31.1.** Хром находится в контакте с медью. Приведите возможную схему коррозионной пары в кислой среде:

- а)  $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{3+} \mid \text{Водный раствор с } \text{pH}=4 \mid \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ ;  
 б)  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \mid \text{Водный раствор с } \text{pH}=4 \mid \text{Cr}^{3+} \mid \text{Cr}$ ;  
 в)  $\text{Cr} \mid \text{Cr}^{3+} \mid \text{Водный раствор с } \text{pH}=4 \mid \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Cu (Pt)}$ .

**31.2.** Будет ли коррозировать железное изделие в водной среде, если его поверхность не полностью покрыта цинком:

- а) будет;  
 б) не будет.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое электролиз? Сформулируйте и запишите уравнения представляющие законы электролиза с учетом выхода по току (законы Фарадея).
2. Оцените pH среды, образующейся вблизи платиновых электродов в результате электролиза солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CuCl}_2$ .
3. Какие транспортные явления могут определять кинетику электродных процессов?
4. Вычислите массу никеля, который выделится на катоде при электролизе раствора хлористого никеля при силе тока 1 А, выходе по току равному 70% и времени 10 мин.
5. Оцените возможность коррозии сплава в водной среде при температуре 25 °С. Величина pH, состав сплава и дополнительные условия (влияние кислорода) указаны в табл. 8.10.

Таблица 8.10

**Данные для определения коррозии**

| Вариант | Сплав    | pH | Дополнительные условия |
|---------|----------|----|------------------------|
| 1       | Ag–Sn    | 7  | Учитывать              |
| 2       | Ag–Pb    | 5  | Не учитывать           |
| 3       | Al–Cu–Mn | 8  | Учитывать              |
| 4       | Zn–Pb    | 4  | Не учитывать           |

6. Рассчитайте массу меди, выделившуюся на катоде при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ , если известно, что сила тока составляет 1 А, время электролиза 3 мин, выход по току 60%.
7. Что такое коррозия? Приведите классификации типов коррозии по механизму процесса и внешним проявлениям. Охарактеризуйте важнейшие типы коррозии и защиты от коррозии.
8. В чем состоит существо электрохимической коррозии? Опишите механизм электрохимической коррозии сплавов.

## Глава 9

# Методические указания к решению задач

---

Сотри случайные черты —  
И ты увидишь: мир прекрасен.

*А. Блок*

### 9.1. ВЫБОР АЛГОРИТМА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Обычно количественные расчеты в физической химии выполняют по формулам, приближенно представляющим реальную ситуацию. Поэтому важно подобрать такой алгоритм решения, который обеспечивал бы приближение к действительности, достаточное для решения практических вопросов. При выборе алгоритма решения задачи особое внимание следует уделять анализу начального и конечного состояний системы, а также предполагаемому пути процесса. Важно также классифицировать процессы на простые (одноступенчатые) и сложные (многоступенчатые).

В простейшем случае алгоритмом решения задачи может быть согласование известных формул по изучаемой теме с оценкой характера процесса. Иногда бывает достаточно реальную систему заменить некоторой идеализированной, для которой существуют фундаментальные уравнения. Так при изучении газовых систем с достаточным приближением реальную систему можно принять за идеальный газ. Это упрощает решение задачи, поскольку аналитические зависимости, которые описывают простые процессы с идеальными газами, методически отработаны. В качестве примера рассмотрим решение следующей задачи.

**Задача.** *Хлор, массой 30 г занимает объем, равный 5 л при 27 °С. Найдите давление.*

**Решение.** Предположим, что при заданных условиях хлор имеет свойства идеального газа. Поэтому, согласно (1.3), можно записать:

$pV = nRT$  и  $n = m/M(\text{Cl}_2)$ , где  $n$  — количество вещества в молях;  $m$  — масса хлора, г;  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$  — молярная газовая постоянная;  $p$  — давление газа, Па;  $V$  — объем,  $\text{м}^3$ ;  $T$  — температура, выраженная в шкале Кельвина  $T = t^\circ\text{C} + 273$ .

Имеем:

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{0,03 \cdot 8,314 \cdot 300}{0,071 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 2,1075 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

**Ответ:**  $p = 1,1075 \cdot 10^5 \text{ Па}$

## 9.2. ТЕРМОДИНАМИКА

В равновесной термодинамике рассматриваются главным образом обратимые процессы. Поэтому путь, по которому протекает сложный процесс, следует разбить на отдельные отрезки, на которых процесс может быть реализован обратимо. Это позволяет применить к расчетам характеристик для выбранных отрезков пути фундаментальные уравнения. В таком случае в алгоритме решения задачи можно выделить этапы:

- сложный процесс разбивают на такие отдельные стадии, для которых нетрудно найти подходящие расчетные формулы;
- определяют прямым расчетом нужный эффект для конкретной стадии процесса;
- суммируют найденные эффекты и в итоге получают искомый ответ.

В качестве примера рассмотрим решение следующей задачи.

**Задача.** Определить изменение энтальпии, при нагревании 2,7 кг воды, взятой при  $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $T_1 = 293 \text{ К}$  и испарении при  $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $T_2 = 373 \text{ К}$ . Известно, что средняя теплоемкость системы  $c_p = 4,187 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{кг} \cdot \text{град}$ ; удельная теплота испарения при  $T = 373 \text{ К}$  равна  $2254,8 \text{ кДж}/\text{кг}$ .

При обосновании алгоритма решения задачи следует иметь в виду, что испарение воды при ее нагревании является многоступенчатым процессом. Поэтому прямой расчет изменения термодинамических функций для данного случая невозможен. Между тем известно, что значения термодинамических функции не зависят от пути процесса. Это позволяет представить процесс в целом состоящим из отдельных обратимых стадий, выполнить прямые расчеты для отдельных стадий и после суммирования промежуточных результатов получить искомый ответ.

**Решение.** Принимаем, что пар является идеальным газом и процесс в целом представляем состоящим из отдельных обратимых стадий:

- 1) нагрев воды при  $p_1$  от 293 до 373 К;
- 2) превращение воды в пар при  $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па и  $T_2 = 373$  К;
- 3) изотермическое расширение водяного пара при  $T_2 = 373$  К от  $p_1$  до  $p_2$ .

Поэтому  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ;

$$\Delta H_1 = m(\text{H}_2\text{O}) \int_{293}^{373} C_p dT = 2,7 \times 4,187 \times 10^3 (373 - 293) = 904,39 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_2 = m(\text{H}_2\text{O}) \times \Delta H_{\text{уд}} = 2,7 \times 2260,98 = 6104,65 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_3 = \Delta U + p\Delta V.$$

Поскольку на третьей стадии рассматривается изотермический процесс, а водяной пар принят за идеальный газ, имеем  $\Delta U = 0$ .

$$\text{Отсюда } \Delta H_3 = p\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Имея в виду, что  $pV = nRT$ , получаем:

$$\Delta H_3 = (2,7/18) \times 8,315 \times 10^3 \cdot 373 \times 2,3 \lg(1,0133 \times 10^5 / 0,50665 \times 10^5) = 322,6 \text{ кДж}.$$

Часто требуется выполнить расчеты для неізотермического процесса по формулам для изотермических процессов. И в этом случае следует путь процесса разбить на участки, в пределах которых можно принять, что процесс изотермический и выполнить соответствующие расчеты.

В расчетах важно учитывать и то обстоятельство, что для функций состояния  $G$  и  $H$  не имеет значения, изменяются или нет в ходе процесса давление и температура, если по завершению процесса эти показатели приходят к исходным значениям. В частности, условия относительного поведения функции  $G$  в равной мере применимы и к высокотемпературным процессам (взрывам), если только содержимое реактора по окончании процесса приходит к исходным значениям температуры и давления.

## 9.2.1. Расчеты изменений энтальпий

Технологические процессы в большинстве случаев проводят при атмосферном давлении. Поэтому оценки тепловых эффектов изобарных процессов сводятся к расчетам изменений энтальпии. Расчеты можно выполнять либо на основе следствий из закона Гесса или сочетанием термохимических уравнений, либо с использованием известных значений теплоемкостей при постоянном давлении. Молярные теплоемкости при постоянном давлении табулируются (см. табл. 2.6), кроме того, измерить их экспериментально легче, чем теплоемкости при постоянном объеме.



Между внутренней энергией и энтальпией имеет место простое соотношение (2.27):  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ . Это позволяет на основе изменений энтальпии оценивать соответствующие изменения внутренней энергии.

При нагревании (охлаждении) при постоянном давлении в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  увеличение (уменьшение) энтальпии может быть определено в результате интегрирования уравнения (2.21), приведенного к форме:

$$\Delta H = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (9.1)$$

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Поэтому ее обычно принимают постоянной для заданного узкого интервала температур, либо представляют двумя или тремя членами степенного ряда (2.7):

$$C_p^\circ(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots$$

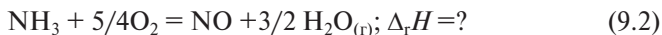
Исключением является теплоемкость идеального газа, которая не зависит от температуры и мольного объема. Это позволяет выполнять оценки, пользуясь простым соотношением, которое следует из (9.1):

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1).$$

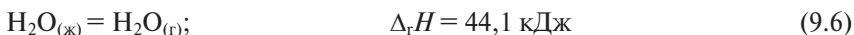
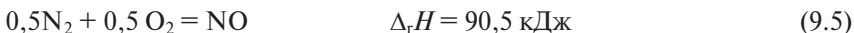
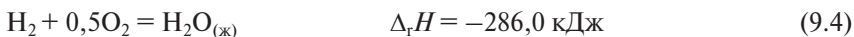
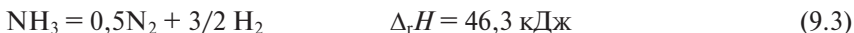
Надо отметить, что фазовые переходы у индивидуальных веществ также происходят при постоянном давлении. Но они характеризуются неизменностью температуры, поэтому теплоты фазовых переходов нельзя оценивать с помощью описных выше методик. Соответствующие значения для них определяют экспериментально или берут из справочных таблиц.

Неплохо демонстрируют возможные способы расчета тепловых эффектов следующие примеры:

**Задача 1.** *Определите тепловой эффект реакции сжигания аммиака в кислороде.*



*Известно, что  $p = 1$  атм;  $T = 298$  К, а также:*



Условие задачи позволяет применить к ее решению разные методики.

### Методика, основанная на использовании следствий из закона Гесса.

Уравнения (9.4) и (9.5) представляют реакции образования молей воды и окиси азота соответственно. Уравнение (9.3) описывает реакцию разложения аммиака на простые вещества. Очевидно, что обратная реакция соответствует образованию моля аммиака. Тепловой эффект этой реакции равен по величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту прямой реакции (см. следствия из закона Гесса). Поэтому изменения энтальпий этих реакций соответствуют тепловым эффектам образования моля веществ, участников реакции (9.2). Это делает возможным для определения искомого теплового эффекта применить уравнение (2.24). Суммируя соответствующие энтальпии, получаем:

$$\Delta_r H = 3/2(44,1 - 286,0) + 90,5 - (-46,3) = -226,05 \text{ кДж}.$$

Следует отметить, что условие задачи позволяет воспользоваться для расчета теплового эффекта и табличными данными по теплотам образования веществ, а также методикой, основанной на сочетании термохимических уравнений.

### Методика, основанная на сочетании термохимических уравнений.

С термохимическими уравнениями (9.3) — (9.6) можно оперировать как с алгебраическими. Это позволяет выполнять с ними любые арифметические операции в соответствии с правилами математики. Просуммируем эти уравнения так, чтобы получить уравнение, соответствующее исследуемой реакции. Для этого левые и правые части уравнений (9.4) и (9.6) умножим на  $3/2$  и полученные уравнения почленно сложим с уравнениями (9.3) и (9.5). Результатом суммирования будет искомое термохимическое уравнение (9.2) с тепловым эффектом, равным  $-226,05 \text{ кДж}$

**Задача 2.** Рассчитайте энергию связи O—H, если известно [12], что:

$$\text{H}_2 = 2 \text{ H}; \quad \Delta_{\text{дис}} H(298) = 425,8 \text{ кДж} \quad (9.7)$$

$$\text{O}_2 = 2 \text{ O}; \quad \Delta_{\text{дис}} H(298) = 499 \text{ кДж} \quad (9.7a)$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(г)}; \quad \Delta_f H(298) = -241,8 \text{ кДж}. \quad (9.8)$$

Энергия химической связи представляет собой некоторую долю энергии, приходящуюся на данную связь, которая поглощается при полной диссоциации молекулы на свободные атомы. Поэтому энергию связи принято трактовать как *атомную теплоту образования*.

**Решение.** Из закона Гесса следует, что для расчета атомной теплоты образования ( $\Delta_{\text{ат}} H$ ) необходимо из теплоты образования соединения в газообразном состоянии вычесть сумму теплот диссоциации простых веществ, т.е.:

$$\Delta_{\text{ат}} H = \Delta_f H - \Sigma(n\Delta_{\text{дис}} H).$$

Суммируем уравнения (9.7) — (9.8) по схеме (9.8) —  $\frac{1}{2}$  (9.7a) — (9.7).

$$2\text{H}_{(\text{r})} + \text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}; \Delta_{\text{ат}}H = -917,2 \text{ кДж.}$$

Поскольку в молекуле воды две связи О—Н, в итоге имеем, что энергия одной связи равна  $-\Delta_{\text{ат}}H/2 = -458,6 \text{ кДж.}$

**Ответ.** Энергия связи О—Н равна  $-458,6 \text{ кДж}$

### Расчет изменений энтальпии сложных процессов

Найти тепловой эффект процесса, в котором меняется давление можно, мысленно разбивая процесс на участки, где давление или объем меняются незначительно. Затем выполнить расчеты для этих участков и суммировать их. Пример сложного процесса, в котором меняются давление и объем системы, приведен на рис. 9.1.

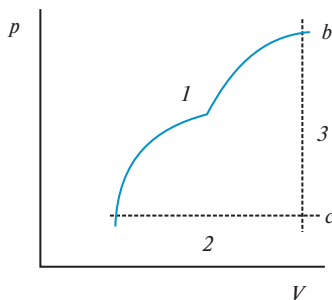


**Рис. 9.1.** Схема пути процесса, в котором меняются давление и объем системы

Пусть система переходит в конечное состояние, проходя участки 2 и 3. Этим участкам соответствуют тепловые эффекты  $\Delta H(2)$  и  $\Delta H(3)$ . В этом случае тепловой эффект процесса перехода системы из состояния,  $a$  в состояние  $b$ , (рис. 9.1) с учетом закона Гесса можно определить как:

$$\Delta H(1) = \Delta H(2) + \Delta H(3),$$

где  $\Delta H(2)$  — изменение энтальпии в изобарном процессе перехода от состояния  $a$  к состоянию  $c$ , для вещества  $i$  равно  $\Delta_i H = C_{i,p} \int_{T_a}^{T_c} dT$  ;

$\Delta H(3)$  — изменение энтальпии при изохорном процессе при переходе от состояния  $c$  к состоянию  $b$ . Для расчета  $\Delta H(3)$  можно сначала найти изменение внутренней энергии по формуле, вытекающей из (2.4a):

$$\Delta U(3) = \int_{T_c}^{T_b} C_V dT ,$$

а затем найти  $\Delta H(3)$ , используя соотношение

$$\begin{aligned}\Delta H(3) &= H_g - H_c = \\ &= (U + pV)_b - (U + pV)_c = (U_b - U_c) + (p_b V - p_c V) = \Delta U(3) + V\Delta p(3).\end{aligned}$$

Для определения изменения энтальпии фазовых переходов широко используют уравнение Клаузиуса — Клайперона. В дифференциальной форме это уравнение имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot p \quad (5.13)$$

Уравнение интегрируют, принимая для процессов испарения и сублимации следующие условия:

- пар имеет свойства идеального газа;
- объемом пара можно по сравнению с объемом конденсированной фазы пренебречь;
- в ограниченном температурном диапазоне теплота фазового перехода существенно не изменяется.

Интегральная форма уравнения (5.14)  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  пред-

ставляет широкие возможности для оценки любой из входящих в него характеристик, если известны остальные характеристики. Например, можно рассчитать не только энтальпию фазового перехода, но и равновесное давление  $p_2$  фазового перехода при некоторой температуре  $T_2$ , по известным значениям  $p_1$ ,  $T_1$  и теплоты фазового перехода.

Для приближенных оценок термодинамических параметров в узком интервале температур полезно использовать графические методы. Например, приближенные оценки теплоты испарения по давлению пара или давления пара по известным теплотам испарения, можно выполнить по уравнениям:

$$p = \text{const} \times \exp(-\Delta H/RT) \text{ или } \ln p = \text{const} - \Delta H/RT \quad (9.9)$$

С этой целью обычно строится график зависимости  $\ln p$  от  $1/T$  и по наклону графика определяют теплоту фазового перехода.

### 9.2.2. Расчеты изменения энтропии

Энтропия является функцией состояния системы. Поэтому ее изменение не зависит от механизма процесса и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Это позволяет в расчетах

изменения энтропии для любого процесса (в том числе и необратимого) использовать свойство аддитивности энтропии путем замены прямого процесса цепью гипотетических обратимых процессов. Ниже приведен анализ основных соотношений, применяемых для расчетов изменения энтропии.

1. Если имеются табличные данные, изменение энтропии в результате реакции можно рассчитать на основе следствий из закона Гесса, записанных с учетом стехиометрических коэффициентов и стандартных значений энтропии отдельных веществ  $S_i^o$ :

$$\Delta_i S^o = \sum \nu_p S_i^o(\text{прод}) - \sum \nu_r S_i^o(\text{исх}) \quad (9.10)$$

2. В основе многих расчетов изменения энтропии лежит соотношение:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (9.11)$$

Интегрирование уравнения (9.11) позволяет определить изменение энтропии при конкретных условиях, отвечающих той или иной стадии процесса:

- адиабатический процесс (нет теплообмена):

$$\Delta Q = 0, dS = 0.$$

- изотермический процесс. Фазовые превращения:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}}, \quad (9.11a)$$

где  $\Delta H_{\text{фп}}$  и  $T_{\text{фп}}$  — соответственно изменение энтальпии и температура фазового перехода;

- нагревание при постоянном давлении:

из (2.31) следует, что  $\Delta Q = nC_p dT$ . Это позволяет преобразовать (9.11) к виду:

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (9.12)$$

Если в выбранном диапазоне температур теплоемкость можно принять постоянной, то результатом интегрирования будет выражение:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3. Нередко полезными оказываются формулы для расчета энтропии, полученные в результате сочетания уравнения (2.44) с уравнениями первого закона термодинамики. В частности, с учетом уравнения (2.16а) и закона Гей-Люссака (2.2) выражение для первого закона термодинамики можно представить в следующем виде:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + p dV. \quad (9.13)$$

Сочетая уравнения (2.4а), (9.13) и (2.34) можно вывести, что

$$dS = (C_v/T) dT + (p/T) dV. \quad (9.14)$$

4. При условии, что независимыми переменными являются объем и температура, принимая, что  $n = 1$  моль, уравнение (9.12) можно преобразовать в результате замены  $p$  на  $RT/V$  и интегрирования к следующему виду:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{T_2} \frac{p}{T} dV$$

или

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.15)$$

5. Если процесс протекает при постоянной температуре, выражение (9.15) упрощается:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (9.16)$$

6. Нагревание при постоянном объеме (изохорный процесс). Из (9.15) следует, что при  $V = \text{const}$ :

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (9.17)$$

В общем случае при расчетах изменения энтропии следует учитывать сумму всех возможных изменений энтропии на промежуточных стадиях. Например, при наличии фазового перехода процесс включает стадии:

- нагревание тела до температуры фазового перехода;
- фазовый переход при постоянной температуре;
- нагревание тела от температуры фазового перехода до некоторой конечной температуры  $T_2$ . Для такого сложного процесса, сочетая соотношения (2.46) и (9.16), имеем:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_{\phi n}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{\phi n}}{T} + n \int_{T_{\phi n}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT . \quad (9.18)$$

Если теплоемкость постоянна, результатом интегрирования (9.12), как отмечалось ранее, будет (2.47):

$$\Delta S = n C_p \cdot \ln(T_2/T_1).$$

7. При расчетах учитывается изменение энтропии при смешивании газов.

В смеси разных идеальных газов молекулы ведут себя независимо. Поэтому энтропия смеси ( $S_{\text{см}}$ ) является суммой энтропий компонентов при данной температуре в объеме ( $V_{\text{общ}}$ ) смеси. Учитывая, что  $S_i = n_i (S'_i + R \ln V)$  [12] получаем:

$$S_{\text{см}} = \sum n_i (S'_i + R \ln V_{\text{общ}}). \quad (9.19)$$

При формальном суммировании энтропии отдельных газов имеем:

$$S_{\text{см}, \phi} = \sum n_i (S'_i + R \ln V_i). \quad (9.19a)$$

Реальное изменение энтропии в результате смешивания газов можно оценить, вычитая из (9.19) соотношение (9.19a):

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{см}} - S_{\text{см}, \phi} = \sum n_i \ln(V_{\text{общ}}/V_i) = -\sum n_i R \ln N_i. \quad (9.20)$$

где  $N_i = n_i / \sum n_i = V_i / V_{\text{общ}}$ .

### 9.2.3. Расчеты изменения энергии Гиббса

Энергия Гиббса, как и энтропия, является функцией состояния. Поэтому методики расчета изменения этих функций в принципе аналогичны и в общем случае определяются теми же условиями процесса.

1. Нередко расчеты изменения энергии Гиббса при протекании реакции в стандартных условиях можно выполнить на основе следствий из закона Гесса, записанных с учетом стехиометрических коэффициентов  $n_i$ , используя табличные значения энергии Гиббса, по формуле:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ (\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ (\text{исх})$$

2. При любой температуре расчеты можно выполнять, используя соотношение:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T);$$

и расчеты составляющих функций по формулам:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T C_p dT ;$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT ;$$

$$\Delta C_p = S_{v_i} C_p^\circ(\text{прод}) - S_{v_i} C_p^\circ(\text{исх}).$$

3. Если известны значения энергии Гиббса для простых реакций, сочетанием которых можно получить реакцию, для которой требуется найти значение  $\Delta G$ , то не представит труда рассчитать это значение в результате суммирования с учетом стехиометрических коэффициентов значений  $\Delta G$  простых реакций. Методика таких расчетов продемонстрирована на примере сочетания термохимических уравнений (см. подпараграф 9.2.1).

4. Изменение энергии Гиббса в обратимом процессе при  $p = \text{const}$ , но переменной температуре (нагревание, охлаждение от  $T_1$  до  $T_2$ ) можно найти с помощью уравнения (2.64) записанного в следующей форме:

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S dT . \quad (9.21)$$

Применение соотношения (9.21) требует определенной информации о зависимости энтропии от температуры для исследуемого диапазона температур. Расчет этой зависимости показан в подпараграфе 9.2.3.

Иногда требуется оценить влияние температуры на процесс. Это можно выполнить с помощью температурного коэффициента энергии Гиббса, выраженного уравнением:

$$\left( \frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right) = -\Delta S^\circ . \quad (9.21a)$$

Уравнение (9.21a) и подобные ему соотношения для других функций несложно получить, если взять производную по температуре для изменения соответствующей термодинамической функции. Подобная методика использована при выводе температурного коэффициента теплового эффекта (см. вывод уравнения Кирхгофа, разд. 2.2.2), а пример оценок на основе равенства (9.21a) — в типовой задаче 15 подпараграфа 9.2.4.



### 9.2.4. Типовые задачи

1. Определите работу изобарного расширения 3 моль идеального газа при нагревании от 298 К до 500 К.

**Решение.** Работу изобарного расширения идеального газа  $W_p$  можно определить с учетом того, что для идеального газа имеем  $W_p = p\Delta V$  (2.11) и  $pV = nRT$  (1.3).

Расчетная формула будет иметь вид:

$$W_p = n R \cdot (T_2 - T_1) = 3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot (500 - 298) \text{ К} = 5,036 \text{ кДж.}$$

**Ответ.**  $W_p = 5,036 \text{ кДж.}$

2. Рассчитайте работу расширения газа для реакции спиртового брожения глюкозы при 25°C:

а) в закрытом сосуде;

б) открытом сосуде.

**Решение.** Протекает реакция  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{CO}_2(\text{r})$ . Образующийся газ производит работу расширения  $W_p$  равную  $p\Delta V$  (2.11). Принимая, что газ идеальный и пренебрегая начальным объемом системы, можно получить, что  $p\Delta V \cong pV(\text{газ}) \cong nRT$ .

Отсюда следует, что:

а) в закрытом сосуде:

$$W_p = -p\Delta V = 0 \text{ (так как сосуд закрыт и газ не может расширяться);}$$

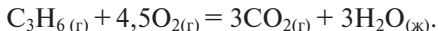
б) открытом сосуде:

$$W_p = -p\Delta V = -n(\text{CO}_2) RT = 2 \times 8,31 \times 298 \text{ К} = 4,953 \text{ кДж.}$$

**Ответ.**  $W_p = 4,953 \text{ кДж.}$

3. Известно, что стандартная энтальпия сгорания пропена равна -2068 кДж/моль. Определите величину  $\Delta U_m^*$  при температуре 298 К.

**Решение.** Реакция идет по уравнению:



Поэтому имеем  $\Delta n = 3 - 1 - 4,5 = -2,5$ .

С учетом уравнения  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$  (2.27) получаем:

$$\begin{aligned} \Delta U_m^*(298\text{К}) &= -2068 \text{ кДж/моль} - (-2,5) \times 2,5 \text{ кДж/моль} = \\ &= -2061 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

**Примечание.** \* — подстрочный индекс  $_m$  обозначает принадлежность к молю.

**Ответ.**  $\Delta U_m^*(298\text{К}) = -2061 \text{ кДж/моль.}$

4. Определите изменение энтальпии 1 моля воды при переходе из жидкого состояния при  $20^\circ\text{C}$  в лед с температурой  $0^\circ\text{C}$  (давление примите равным  $101\,325\text{ Па}$ , теплоту плавления —  $6\text{ кДж/моль}$ ) и  $C_p = 75,5\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ .

**Решение.** Образование льда проходит через две стадии: охлаждение воды и собственно кристаллизацию. Поэтому изменение энтальпии следует представить алгебраической суммой  $\Delta H = \Delta H_T + \Delta H_{\text{фп}}$  (где  $\Delta H_T$  — изменение энтальпии при охлаждении системы до  $0^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_{\text{фп}}$  — изменение энтальпии при равновесном фазовом переходе).

Величину  $\Delta H_T$  нетрудно определить из формулы  $\Delta H_T = C_p(T_2 - T_1)$ . Она равна  $1,51\text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{\text{фп}}$  равна по абсолютной величине теплоте фазового перехода, т.е.  $6\text{ кДж/моль}$ . На обоих стадиях процесса система отдает энергию, поэтому значения  $\Delta H_T$  и  $\Delta H_{\text{фп}}$  отрицательны и в сумме дают  $-7,51\text{ кДж/моль}$ .

**Ответ.**  $\Delta H = -7,51\text{ кДж/моль}$

5. Вычислите механический эквивалент тепла  $J$ , если известно, что для воздуха при нормальных условиях ( $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $p = 1\text{ атм}$ ), плотность  $\rho = 0,00129\text{ г/см}^3$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p(\text{уд.}) = 0,238\text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$ , а при постоянном объеме  $C_v(\text{уд.}) = 0,168\text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$ ,  $\gamma = C_p/C_v = 1,41$  [14].

**Решение.** Примем, что воздух является идеальным газом. В этом случае расчет механического эквивалента теплоты  $J$  можно выполнить, если сопоставить значения универсальной газовой постоянной, выраженные в единицах механической работы — джоулях и единицах теплоты — калориях.

Переведем удельные теплоемкости воздуха в молярные, принимая, что объем 1 моля воздуха  $V_m$  равен  $22,4\text{ л/моль}$ . В таком случае масса 1 моля воздуха  $M_g$  равна:

$$M_g = \rho V_m = 0,00129 \times 22,4 \cdot 10^3 = 28,9\text{ г/моль};$$

$$C_p = M_g C_p(\text{уд}) = 28,9 \times 0,238 = 6,88\text{ кал/(моль}\cdot^\circ\text{C)}$$

Молярная теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = M_g C_v(\text{уд}) = C_p/\gamma = 6,88/1,41 = 4,88\text{ кал/(моль}\cdot^\circ\text{C)}.$$

По справочным данным при  $0^\circ\text{C}$  величина  $R = 8,32\text{ Дж/(моль}\cdot^\circ\text{C)}$ . Значение этой константы выраженной в калориях  $R'$  можно найти из соотношения Майера (2.5)  $C_p = C_v + R'$ .

Поэтому  $J = R/(C_p - C_v) = 8,32/2 = 4,16\text{ Дж/кал}$ .

**Ответ.**  $J = 4,16\text{ Дж/кал}$ .

6. Определите, какое количество тепла потребуется, чтобы нагреть воздух в помещении от 0 до 20 °С при постоянном давлении, если начальный объем был 27 м<sup>3</sup>. Физические характеристики воздуха приведены в примере 5. Теплоемкость воздуха можно считать постоянной [14].

**Решение.** Определим массу воздуха  $m_v$ , учитывая, что:

$$m_g = \rho V = 0,00129 \times 27 \times 10^6 = 3,48 \times 10^4 \text{ г.}$$

В этом случае требуемое количество тепла  $Q$  можно определить по формуле:

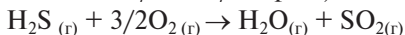
$$Q = (T_2 - T_1) - C_p(\text{уд.}) m_g = 20 \times 0,238 \times 3,48 \times 10^4 = 1,66 \times 10^5 \text{ кал.}$$

Умножаем полученный результат на 4,186 и конечный ответ даем в джоулях:

$$Q = 4,186 \times 1,66 \times 10^5 = 6,95 \times 10^5 \text{ Дж.}$$

**Ответ.**  $Q = 6,95 \times 10^5 \text{ Дж.}$

7. Найдите  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r U^\circ$  при а) 298 К; б)  $\Delta_r H^\circ$  при 1000 К для реакции:



**Решение:** а) расчет  $\Delta_r H^\circ$  выполняем на основе уравнения (2.24) и справочных данных по теплотам образования реагентов из простых веществ (см. табл. 2.6).

$$\Delta_r H^\circ(298) = -241,84 - 296,9 - (-20,15) - 0 = -518,59 \text{ кДж.}$$

Для вычисления  $\Delta_r U^\circ$  воспользуемся формулой (2.27):

$$\begin{aligned} \Delta_r U^\circ(298) &= \Delta_r H^\circ(298) - \Delta n RT = -518,59 - 8,31 \times 298 \times (-0,5) 10^{-3} = \\ &= -517,34 \text{ кДж;} \end{aligned}$$

б) расчет теплового эффекта при 1000 К выполняем на основе уравнений (2.7) и (2.33). Поскольку, по определению, теплоемкости представляют собой изменение теплоты на один градус, расчет величины  $\Delta C_p$  можно выполнить на основе следствия из закона Гесса (2.24). Это с учетом данных табл. 2.6 по теплоемкостям конкретных веществ приведет к следующему выражению для  $\Delta C_p$ :

$$\Delta C_p = -9,05 + 23,58 \times 10^{-3} T - 25,6 \times 10^{-7} T^2 \text{ Дж.} \quad (9.22)$$

Нас интересует не конкретная величина  $\Delta H_i^\circ(1000 \text{ К})$ , а температурная зависимость изменения энтальпии в ходе реакции. Поэтому расчетная формула должна включать неопределенный интеграл от (2.32), т.е.:

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{6} \Delta a_2 T^3 + \dots$$

где  $\Delta_r H_1$  — постоянная интегрирования, которую можно определить, приняв, что  $T = 298 \text{ К}$  и рассчитав  $\Delta_r H^\circ(298)$  по табличным данным.

На основе (2.32) для  $\Delta_r H^\circ(1000 \text{ К})$ , учитывая (9.22) получаем:

$$\Delta_r H^\circ(1000) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT - 518,59 - 9,05 \times 10^{-3} (1000 - 298) + \\ + 11,79 \times 10^{-6} (1000^2 - 298^2) + 8,512 \times 10^{-10} (1000^3 - 298^3) = -513,24 \text{ кДж.}$$

**Ответ.**  $\Delta_r H^\circ(298) = -518,59 \text{ кДж}$ ;  $\Delta_r U^\circ(298) = -517,34 \text{ кДж}$ ;  
 $\Delta_r H^\circ(1000) = -513,24 \text{ кДж}$ .

8. *Определите изменение энтропии при изотермическом увеличении объема 1 л азота до объема 2 л, давления и температуре равных соответственно 2 атм и 298 К.*

**Решение.** Предположим, что газ идеальный. Это позволяет определить количество молей азота в заданной системе с помощью уравнения (1.3)  $pV = nRT$ .

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \text{ атм} \times 1 \text{ л}}{0,082 (\text{л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К}) \times 298 \text{ К}} = 0,082 \text{ моль}$$

С учетом уравнения (9.16)  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$  найдем  $\Delta S$ :

$$\Delta S = 0,082 \text{ моль} \times 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \ln 2 = 0,47 \text{ Дж}/\text{К}.$$

**Ответ.**  $\Delta S = 0,47 \text{ Дж}/\text{К}$ .

9. *Вычислите изменение энтропии при испарении 1 моль воды при 100 °С, если известно, что удельная теплота испарения  $\Delta H_{\text{уд}}$  при этой температуре равна  $2254,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{кг}$ .*

**Решение.** Испарение — обратимый изотермический процесс. Поэтому к нему можно применить уравнение (9.11):

$$\Delta S = S_{\text{г}} - S_{\text{ж}} = \Delta H_{\text{уд}} / T_{\text{кип}}.$$

Учитывая, что молярная теплота испарения равна  $\Delta H_{\text{уд}} \cdot 18$ , имеем:

$$\Delta S = 2254,8 \cdot 18 / (273,2 + 100) = 108,77 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

**Ответ.**  $\Delta S = 108,77 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

10. *Вода находится при стандартных условиях. Как изменится ее температура кипения, при увеличении давления на 0,1 атм? Молярный объем пара воды равен 30,05 л/моль, а теплота испарения воды составляет 40,6 кДж/моль.*

**Решение.** Проинтегрируем уравнение (5.11) от состояния характеризующего  $p_0, T_0$  до конечного состояния  $p, T$ :

$$\frac{V_M}{\Delta H}(p - p_0) = \ln \frac{T}{T_0}. \quad (9.23)$$

Выразим числитель и знаменатель в левой части уравнения (9.23) в одной системе единиц, учитывая, что  $1 \text{ кДж} = 9,87 \text{ л} \cdot \text{атм}$ . В итоге получим:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{30,05}{40,6 \cdot 9,87} 0,1 = 0,0075.$$

Результатом потенцирования будет  $T/T_0 = 1,0075$ .

С учетом этого:  $T - T_0 = T_0(1,0075 - 1) = 373 \times 0,0075 = 2,812 \text{ К}$ .

**Ответ.** Температура кипения воды увеличится на  $2,812^\circ$ .

11. *Моль водяных паров был обратимо и изотермически сконденсирован в жидкость при  $100^\circ\text{C}$ . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при  $100^\circ\text{C}$  равна  $2260 \text{ Дж/г}$ .*

**Решение.** Примем, что пары воды имеют свойства идеального газа. В таком случае при давлении  $p = 1,013 \times 10^5 \text{ Па}$  и температуре  $100^\circ\text{C}$  пары моля воды занимают объем  $V_1 = nRT/p = 0,082 \cdot 373 = 30,6 \text{ л}$ . В результате конденсации объем пара  $V_1$  уменьшился до объема моля жидкой воды.  $V_2$ , равного  $\sim 0,018 \text{ л}$ . Работа сжатия  $W$  при постоянном давлении равна:

$$W = p(V_2 - V_1) = -1,013 \times 10^5 \times 30,58 = 3098 \text{ Дж}.$$

На испарение моля воды затрачивается энергия равная  $2260 \text{ Дж/г} \times 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж}$ . Поэтому при конденсации соответствующее количество теплоты  $Q$  выделяется в окружающую среду, т.е.  $Q = -40700 \text{ Дж}$ .

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  можно рассчитать, учитывая аналитическое выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta U = Q - W = -40700 - (-3100) = -37600 \text{ Дж},$$

а изменение энтальпии — через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + (p\Delta V) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + W = Q = -40700 \text{ Дж}.$$

**Ответ.**  $W = -3,1 \text{ кДж}$ ;  $Q = -40,7 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = -37,6 \text{ кДж}$ .

12. Определите давление насыщенного пара над 5% раствором сахара при 25 °С.

**Решение.** Рассчитаем по формуле  $w_B = \frac{100N_B}{N_B + (1 - N_B) \frac{M_p}{M_B}}$ , приведен-

ной в табл. 1.4 концентрацию сахара в мольных долях  $N_B$  и получим,  $N_B = 2,76 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Справочные данные (см. табл. 5.4) показывают, что давление паров воды над водой  $p_s^\circ$  при 25 °С равно 23,76 мм рт. ст. Принимая, что 5%-ный раствор сахара в воде идеальный, подставим найденные значения  $N_B$  и  $p_s^\circ$  в формулу (5.18) и получим:

$$p_B = p_s^\circ (1 - N_B) = 23,76(1 - 2,76 \times 10^{-3}) = 23,68 \text{ мм рт. ст.}$$

**Ответ.**  $p_B = 23,68$  мм рт. Ст.

13. Найдите тепловой эффект растворения ( $\Delta H_p$ ) янтарной кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ), зная, что ее растворимость  $c_1$  при 0 °С равна 0,244 моль/кг, а при 10 °С растворимость  $c_2 = 0,399$  моль/кг.

**Решение.** Задачу можно решить на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса (5.13), преобразованного к следующему виду:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (9.24)$$

При растворении, в отличие от процесса испарения, работа против давления (работа расширения) не затрачивается. Поэтому теплота растворения будет меньше теплоты испарения на величину работы расширения эквивалентную  $pV = nRT$ . Отсюда  $\Delta H_p = \Delta H_{\text{исп}} - RT$ .

Заменив  $\Delta H_{\text{исп}}$  на  $\Delta H_p$ , получаем:

$$\frac{d \ln p}{dT} - \frac{1}{T} = \frac{d \ln \frac{p}{T}}{dT} = \frac{\Delta H_p}{RT^2}$$

С учетом того, что  $p/T = Rc$  и  $d \ln (p/T) = d \ln c$ , где  $c$  — растворимость имеем:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H_p}{RT^2} \quad (9.24 \text{ а})$$

Результатом интегрирования уравнения (9.24 а) будет выражение:

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \Delta H_p \frac{T_2 - T_1}{RT_1 \cdot T_2}. \quad (9.25)$$

Отсюда

$$\Delta H_p = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \times 273 \times 283}{10} \lg \frac{0,399}{0,244} = 31,60 \text{ кДж} \quad (9.26)$$

**Ответ.**  $\Delta H_p = 31,60 \text{ кДж}$ .

14. Оцените, способствует ли повышение температуры протеканию реакции  $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$ .

**Решение.** Температурный коэффициент энергии Гиббса, согласно уравнению (9.21a), равен изменению энтропии при стандартных условиях:

$$\left( \frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right) = -\Delta S^\circ.$$

Рассчитаем изменение энтропии, воспользовавшись соотношением (9.10) и табличными значениями энтропий реагентов. В итоге получим  $\Delta S^\circ = -17 \text{ Дж/моль}$ . Отсюда  $(dG^\circ/dT)_p = 17 \text{ Дж/моль}$ . Это означает, что энергия Гиббса с повышением температуры должна увеличиваться, что не благоприятствует реакции.

## 9.3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### 9.3.1. Определение порядка химической реакции

Порядок реакции можно определить, пользуясь разными методиками, которые основаны на использовании зависимости получаемой из уравнений вида (3.11) при условии, что в ходе реакции меняется концентрация только заранее выбранного реагента или изменениями концентраций всех реагентов, кроме выбранного, можно пренебречь:

$$\lg v = \lg k + n \lg c \quad (9.27)$$

Для определения порядков реакции рекомендуется использовать либо начальные участки серии кинетических кривых, либо одну полную кинетическую кривую имеющую вид, показанный на рис. 2а.

Рассмотрим основные методики подробнее, принимая, что константа скорости реакции и порядки реакции остаются постоянными в течение всей реакции.

## Численные методы

### Метод Вант — Гоффа.

Расчеты порядка реакции выполняют на основе соотношений вида (9.27), т.е.:

$$\lg v(1) = \lg k + n \lg c(1); \quad (9.27a)$$

$$\lg v(2) = \lg k + n \lg c(2) \quad (9.27б)$$

С этой целью находят экспериментально значения скоростей  $v(1)_0$  и  $v(2)_0$ , соответствующие начальным концентрациям вещества, выбранного для определения порядка. Для определения скорости реакции можно использовать графический метод, приведенный в следующем разделе.

Решая систему уравнений (9.27a) и (9.27б) относительно порядка реакции  $n$  несложно получить рабочее выражение (9.28):

$$n = \frac{\lg v(1)_0 - \lg v(2)_0}{\lg C(1)_0 - \lg c(2)_0} \quad (9.28)$$

Пример использования данной методики приведен в задаче 1 (см. подпараграф 9.2.3).

**Графический метод.** При графическом решении строят графики соответствующие данным уравнениям. Метод включает этапы:

- 1) из графика зависимости изменения концентрации некоторого реагента от времени (кинетическая кривая) определяют скорость химической реакции. Для этого в различные от начала реакции моменты времени измеряют концентрации заданного реагента и строят график полной кинетической кривой (см. рис. 9.2a);

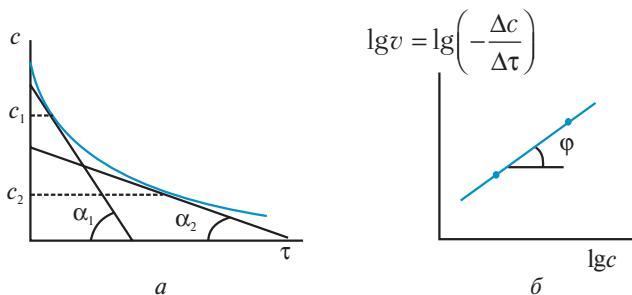


**Рис. 9.2.** Определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа:  
 $a$  — кинетическая кривая;  $б$  — зависимость  $\lg v$  от  $\lg c$



2) проводят касательные к точкам на кинетической кривой, определенным выбранными концентрациями и моментами времени. Эти касательные отсекают отрезки соответствующие: изменениям концентрации —  $\Delta C$  (ось ординат) и промежуткам времени —  $\Delta t$  (ось абсцисс);

3) выполняют расчеты<sup>1</sup> скорости реакции по формуле:  $v = \pm \Delta c / \Delta t$ .

Используя рассчитанные значения скоростей и соответствующие им концентрации, строят график зависимости  $\lg v$  от  $\lg c$  (рис. 9.2б);

4) по наклону последнего графика оценивают порядок реакции. При правильном подборе кинетического уравнения график будет прямолинейным (см. например, рис. 7.3 и 7.4). Определенный этим методом порядок реакции называют *временным*;

5) для построения касательных можно воспользоваться следующей методикой: вблизи намеченной точки касания *m* строят две параллельные хорды и через середины этих хорд, отмеченные точками *k* и *l*, как показано на рис. 9.3, проводят прямую *kl* до пересечения с кинетической кривой  $c = f(\tau)$ . Через найденную таким образом точку *m* параллельно хордам проводят касательную.

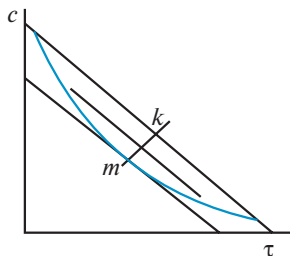


Рис. 9.3. Построение касательной к точке *m* на кривой  $c = f(\tau)$

**Способ подстановки.** Метод заключается в подстановке экспериментальных кинетических данных в уравнения формальной кинетики первого (7.17), второго (7.21) и третьего (7.24а) порядков и решении этих уравнений относительно константы скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения константы скорости с учетом ошибок эксперимента совпадают или близки, то изучаемая реакция имеет данный порядок. В противном случае выполняют расчет по уравнению

<sup>1</sup> Отношение  $\Delta c / \Delta t$ , измеренное на основе кинетической кривой не совпадает с соответствующим отношением, приведенным в выражении для средней скорости (3.8). В идеальном случае оно должно соответствовать истинной скорости (см. выражение (3.7). Однако на практике точно провести касательную не удастся. Фактически роль касательной выполняет секущая с центром в заданной точке и определяется средняя скорость вблизи этой точки. Эта неопределенность является одной из ошибок графического метода.

ям других порядков. Если не удастся выйти на одинаковые результаты расчета константы скорости, это означает, что реакция не имеет выраженной лимитирующей стадии. Решение может быть графическим или численным.

Таким образом соответствие экспериментальных данных кинетическому уравнению заданного порядка будет основанием для оценки порядка.

### 9.3.2. Типовые задачи

1. В таблице [1] приведены значения начальных скоростей ( $v_0$ ) взаимодействия вещества (А) с этиловым эфиром аланина (В), соответствующие начальным концентрациям реагентов в среде четыреххлористого углерода при 20 °С. Найти порядок реакции по каждому компоненту.

| $v_0 \cdot 10^3$ , моль/л·сек | [А] $10^3$ , моль/л | [В] $10^3$ , моль/л |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| 4,06                          | 2,15                | 15,1                |
| 4,20                          | 10,0                | 3,36                |
| 12,10                         | 6,38                | 15,1                |
| 36,80                         | 10,0                | 29,4                |

**Решение.**

Используя соотношения (9.27), получаем:

$$n(B) = \frac{\lg 36,8 / 4,2}{\lg 29,4 / 3,36} = 1 \text{ и } n(A) = \frac{\lg 12,1 / 4,06}{\lg 6,38 / 2,15} = 1.$$

**Ответ.** Реакция имеет первый порядок по обоим реагентам.

2. Как изменится скорость реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , если давление реакционной системы увеличить в 2 раза изотермическим сжатием?

**Решение.** Предполагаем, что рассматриваемая реакция относится к простым реакциям между идеальными газами. В этом случае, с учетом ЗДМ и уравнения состояния идеального газа  $p = cRT$  можно записать, что:

$$v = k p^2(\text{CO})p(\text{O}_2).$$

Поскольку  $T = \text{const}$ , значение  $k$  при сжатии не меняется. Решение задачи сводится к оценке того, во сколько раз увеличится произведение  $p^2(\text{CO})p(\text{O}_2)$ . Простой расчет показывает, что при изменении давления в 2 раза это произведение, а значит, и скорость реакции, изменятся в 8 раз.

**Ответ.** Скорость реакции изменится в 8 раз.

3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 25 °С до 100 °С, если энергия активации равна 125,7 кДж?

**Решение.** Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса  $\ln k = \ln k_0 - E_a / RT$ . Десятичный логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно равен:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{125,7 \cdot 10^3}{19,1} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \approx 4,4,$$

откуда

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \approx 10^{4,4}.$$

С учетом уравнения  $v = kc_i$  можно заключить, что скорость возрастет в  $10^{4,4}$  раз.

**Ответ.** Скорость реакции увеличится в  $10^{4,4}$  раз.

4. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °С? Температурный коэффициент реакции равен 2.

**Решение.** При увеличении температуры от 30 до 70 °С скорость реакции ( $v$ ) в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{70 - 30}{10}} = 2^4 = 16, \text{ т.е. скорость реакции возрастает в 16 раз.}$$

**Ответ.** Скорость реакции увеличится в 16 раз.

5. В начальный момент протекания реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  концентрации CO и O<sub>2</sub> были равными и составляли 1 моль/л. Какими окажутся концентрации этих веществ, когда концентрация CO<sub>2</sub> будет равной 0,5 моль/л?

**Решение.** На образование одного моля CO<sub>2</sub> расходуется 1 моль CO и 0,5 моль O<sub>2</sub>, поэтому на получение 0,5 моль CO<sub>2</sub> этих реактивов будет израсходовано в 2 раза меньше. Отсюда можно заключить, что искомые концентрации будут равны (моль/л):  $c(\text{CO}) = 1,0 - 0,5 = 0,5$ ;  $c(\text{O}_2) = 1,0 - 0,25 = 0,75$ .

**Ответ.**  $c(\text{CO}) = 0,5$  моль/л;  $c(\text{O}_2) = 0,75$  моль/л.

6. Скорость реакции разложения ацетальдегида была измерена в интервале температур 700–850 К: константы скорости приведены ниже. Найдите энергию активации этой реакции.

| $T, K$                                                         | 700   | 730   | 760   | 790   | 810   | 840  | 910  | 1000 |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $k_2, \text{моль}^{-1} \times \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ | 0,011 | 0,035 | 0,105 | 0,343 | 0,789 | 2,17 | 20,0 | 145  |

**Решение.** В соответствии с уравнением Аррениуса (7.2) имеем:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT.$$

С учетом этого строим график зависимости  $\ln k$  ( $k$  в единицах  $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ) от  $1/T$ . Общий вид такого графика показан на рис. 7.2. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, отвечает  $\ln k_0$ . В настоящей задаче  $\ln k_0 = 26,95$ , а величина  $k_0 = 5,06 \times 10^{11}$ . Наклон составляет  $2,207 \times 10^4$ .

Отсюда  $E_a = (2,207 \times 10^4 \text{ K}) \times 8,314 \text{ Дж/К моль} = 183,5 \text{ кДж/моль}$ .

Значительно чаще при построении графиков используют десятичные логарифмы. В этом случае наклон будет равен  $E_a/2,303R$ .

**Ответ.**  $E_a = 183,5 \text{ кДж/моль}$ .

7. Разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна  $0,002 \text{ мин}^{-1}$ . Определите, сколько процентов этого вещества разложится за два часа.

**Решение.** Константу скорости реакции первого порядка можно выразить соотношением:  $k\tau = \ln(c_0/c_\tau)$ .

Из формулы видно, что константа скорости реакции первого порядка не зависит от способа представления концентрации. С учетом этого примем исходную концентрацию  $\text{N}_2\text{O}_5$  равной 100%, т.е.  $c_0 = 100$ , а концентрацию разложившегося и неразложившегося через 2 часа вещества равной  $x$  и  $c_\tau$  соответственно. Тогда  $c_\tau = 100 - x$ .

После подстановки численных данных в уравнение и расчетов получим:  $x = 21,35\%$ .

**Ответ.** За два часа разложится 21,35%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

## 9.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### Расчет константы равновесия и энергии Гиббса по данным для газовых систем

Для расчета константы равновесия обычно используют либо равенство (4.15)  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ , либо уравнение изобары химической реакции (4.19), представленное следующим выражением:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (9.29)$$

Таким образом, первый подход к определению константы равновесия сводится главным образом к расчетам величины изменения энергии Гиббса (соответствующие методики изложены в параграфе 9.2).

Во втором подходе принимая величину  $\Delta H$  постоянной в заданном диапазоне температур в результате интегрирования уравнения (9.29) можно получить для определенного интеграла

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (9.30)$$

В этом случае достаточно знать  $\Delta H^\circ(298)$  и значение  $K_p$  при одной исходной температуре (например, при 298 К).

Для неопределенного интеграла имеем:

$$\lg K_p = -\Delta H / (2,3RT) + \text{const} \quad (9.30 \text{ a})$$

Используя выражение (4.15)  $\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K_p$  нетрудно определить значение const, подставляя равенство (4.15) в (9.30 a):

$$-\Delta G^\circ / (2,3RT) = -\Delta H / (2,3RT) + \text{const} \quad (9.31)$$

Если известны только значения  $\Delta H^\circ(298)$  и  $\Delta G^\circ(298)$  для ориентировочных расчетов можно применить уравнение:

$$\lg K_p = 1,75 \times 10^{-4} (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) - \Delta H_{298}^\circ / (2,3RT), \quad (9.32)$$

где  $1/(2,3 \times 298R) = 1,75 \times 10^{-4}$ ;  $R = 8,314$  Дж/моль.

В случае точных расчетов в широком интервале температур следует учитывать зависимость  $\Delta H$  от температуры.

## ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ

1. *Приблизленно установите температуру, при которой возможно протекание эндотермической при стандартных условиях и 298 К реакции:*



**Решение.** Предположим, что температура, при которой может протекать реакция, должна незначительно отличаться от равновесной температуры. Известно, что термодинамическим условием равновесия является равенство  $\Delta G^\circ = 0$ .

Поэтому при равновесии  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_p \Delta S^\circ = 0$ . Отсюда:

$$T_p = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ. \quad (9.33)$$

Оценим величину  $\Delta S^\circ$  по уравнению (9.10), используя справочные данные:

$$\Delta S^\circ(298) = 2 \times 197,48 + 2 \times 130,6 - 213,66 - 186,19 = 256,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

На основе (9.32) рассчитаем равновесную температуру:

$$T_p = 246,95 \times 1000 / 256,31 = 963,48 \text{ K.}$$

Таким образом, при температуре выше 963 K возможно протекание реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ .

**Ответ.** 963 K.

2. С учетом данных примера 1 рассчитайте константу равновесия реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$  при 800 °C.

**Решение.** Используя соотношение  $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ(\text{исх})$  и табличные данные, определим изменение энергии Гиббса при стандартных условиях и температуре 298 K.

$$\Delta_r G^\circ = 2(-137,27) - (-394,38) - (-50,79) = 170,65 \text{ кДж/моль.}$$

Выражаем  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  в Дж/моль и подставляем их в уравнение (9.32):

$$\lg K_p = 1,75 \times 10^{-4} (246950 - 170630) - 246950 / (2,3 \times 8,314 \times 1073) = 1,32$$

**Ответ:**  $\lg K_p = 1,32$ .

3. Известно, что константа равновесия  $K_p$  реакции синтеза метилового спирта  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$  при 298 K равна  $4,13 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$ , а тепловой эффект при 800 K равен  $\Delta H(800 \text{ K}) = -103,7 \text{ кДж}$ . Рассчитайте константу равновесия реакции при 800 K.

**Решение.** Допустим, что в заданном диапазоне температур тепловой эффект не изменяется. В этом случае на основе уравнений изобары химической реакции, записанных для разных температур, можно получить:

$$\ln \frac{K_p(800 \text{ K})}{K_p(298 \text{ K})} = \frac{\Delta H(800 - 298)}{R \cdot 800 \cdot 298} = \frac{-103,7 \cdot 502}{8,31 \cdot 800 \cdot 298} = -0,026$$

$$\text{а также } \ln K_p(800) = -0,026 + \ln K_p(298) = -21,633$$

**Ответ.**  $K_p(800) = 4,03 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2}$ .

## 9.5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте коэффициент электропроводности 0,01 М раствора хлорида калия по следующим данным ( $t = 18^\circ\text{C}$ ):

$$\lambda_{\infty}(\text{K}^+) = 0,00646 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2\text{М}^{-1};$$

$$\lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 0,00655 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2\text{М}^{-1};$$

$$\lambda(\text{KCl}) = 0,01224 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2\text{М}^{-1}.$$

**Решение.** На основании закона Кольрауша (8.11) находим значение молярной электропроводности хлорида калия при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty}(\text{KCl}) = \lambda_{\infty}(\text{K}^+) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 0,00646 + 0,00655 = 0,01301 \text{ ом}^{-1}\text{м}^2\text{М}^{-1}.$$

С учетом (8.15) получаем:

$$f = 0,01224 / 0,01301 = 0,9408.$$

**Ответ:**  $f = 0,9408$ .

2. Электродные процессы, протекающие в элементе Вестона можно представить такими уравнениями реакций:  $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$  и  $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$ .

А. Чему равна максимальная полезная работа, которую можно получить в результате окисления 1 моль Cd при температуре  $30^\circ\text{C}$ ?

Б. Вычислите количество теплоты, выделенной в результате электрохимической реакции.

**Решение.** А. Напряжение гальванического элемента зависит от температуры и может быть вычислено по формуле (8.5 а):

$$E = E(293 \text{ K}) - 4,06 \times 10^{-5} \times (T - 293 \text{ K});$$

$$E = 1,0183 - 4,06 \times 10^{-5} (303 - 293 \text{ K}).$$

Учитывая, что  $W_{\text{эл}} = z F E$ , имеем:

$$W_{\text{эл}} = 2 \times 96\,500 (1,0183 + 4,06 \times 10^{-5} \times 10) = 196,3 \text{ кДж}.$$

Б. Работа является линейной функцией от температуры. Поэтому зависимый от температуры член в правой части уравнения Гиббса —

Гельмгольца (2.67)  $W = -\Delta H + T \left( \frac{\partial W}{\partial T} \right)_V$  обращается в нуль. Отсюда следует:

$$W_{эл} = -\Delta H$$

Поскольку поглощенное тепло отрицательно, в реакции, идущей в элементе (слева направо), выделяется тепло. Из этого следует, что реакция является экзотермической.

**Ответ:**  $W_{эл} = 196,3$  кДж и  $\Delta H = 196,3$  кДж.

3. Рассчитайте напряжение  $E_{гэ}$  элемента  $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$  при температуре  $25^\circ C$ . Концентрации растворов ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  равны 0,1 и 0,001 моль/л, а средние коэффициенты активности составляют  $\gamma(Zn^{2+}) = 0,16$  и  $\gamma(Cu^{2+}) = 0,75$  соответственно.

**Решение.** По формуле (6.9)  $a = \gamma c$  определим активности ионов цинка и меди:

$$a(Zn^{2+}) = 0,16 \cdot 0,1 = 0,016 \text{ моль/л};$$

$$a(Cu^{2+}) = 0,75 \cdot 0,001 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

По таблице 8.2 находим значения стандартных потенциалов:

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ В}; E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ В}.$$

С учетом соотношения (8.20) имеем:

$$E_{гэ} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{zF} \ln [a(Cu^{2+})/a(Zn^{2+})].$$

$$E_{гэ} = 0,34 + 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 1,06 \text{ В}.$$

**Ответ:** 1,06 В

4. Оцените возможность коррозии железа в водном растворе с  $pH = 4$  при температуре  $25^\circ C$ . Оценки выполнить для условий:
- в отсутствие кислорода;
  - присутствие кислорода.

**Решение.** Известно, что условием коррозии металла будет его окисление под действием агентов окружающей среды. В случае кислых водных растворов в отсутствие кислорода главным окисляющим агентом является ион водорода. Поэтому логично предположить, что коррозия будет протекать по электрохимическому механизму с образованием коррозионных микрогальванопар:



*В отсутствие кислорода:*



Этой гальванопаре должны отвечать реакции:



Из принципа положительной работы и соотношения  $W_{\text{эл}} = zFE$  следует, что заданное направление процессов действительно имеет место, если величина  $E > 0$ .

Поскольку по условию задачи  $\text{pH} = 4$  потенциал участка поверхности, где идет восстановление водорода (соответствующего водородному электроду) равен:  $E_{\text{прав.}} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В}$ .

$$\text{Поэтому } E = E_{\text{прав.}} - E_{\text{лев.}} = -0,236 + 0,440 = 0,204 \text{ В}$$

*В присутствии кислорода:*



Этой гальванопаре должны отвечать реакции:



$$E_{\text{пр}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 4 = 0,99 \text{ В};$$

$$E_{\text{к}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{л}} = 0,99 - (-0,44) = 1,43 \text{ В}.$$

В рассмотренных случаях  $E_{\text{к}} > 0$  и соответственно  $W_{\text{эл}} > 0$ . Поэтому следует заключить, что коррозия железа в водном растворе при  $\text{pH} = 4$  будет происходить безотносительно к наличию кислорода.

**Ответ.** Коррозия железа в водном растворе с  $\text{pH} = 4$  как в отсутствие, так и в присутствии кислорода будет протекать.

## Комментарий к заданиям

---

Перед ошибками захлопываем дверь.  
В смятенье истина: «Как я войду теперь?».

*Р. Тагор*

### ОТВЕТЫ ГРУППЫ ВОПРОСОВ А

**1.1. а.** Ответ неправильный.

Из определения мольной доли следует, что для бинарного раствора  $N_i = n_i / (n_1 + n_2)$ , где  $n_i = m_i / M_i$ . Поэтому равенство масс  $m_i$  обоих компонентов вовсе не означает равенства их мольных долей из-за возможного различия молярных масс  $M_i$ , что и имеет место в данном случае.

**2.1. а.** Ответ неправильный.

По определению термодинамическая система должна иметь достаточно большие размеры, т.е. быть макросистемой. Атомы, молекулы этому критерию не отвечают.

**2.2. а.** Ответ правильный.

Действительно, стационарным состоянием является такое состояние системы, при котором внешние силы поддерживают неизменными любые свойства данной системы. Этому условию вполне отвечает электролитический ключ.

**2.3. а.** Ответ неправильный.

В данных условиях не исключена возможность реакции  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  при некотором воздействии (проскок искры, подогрев и пр). Поэтому смесь не находится в состоянии стабильного равновесия.

**3.1. а.** Ответ неправильный.

Теплоемкостью называется отношение количества теплоты, сообщаемой термодинамической системе к повышению температуры этой системы. Между тем количество теплоты зависит от пути процесса. По-

этому в общем случае теплоемкость также зависит от пути процесса и не является свойством системы.

**3.2. а.** Ответ правильный.

Этот ответ вытекает из соотношения Майера  $C_p = C_v + R$ .

**3.3. а.** Ответ неправильный.

При расширении газа в вакуум работа не выполняется, поскольку отсутствуют силы, противодействующие расширению. Вместе с тем максимальная работа не может быть равной нулю, иначе пришлось бы предположить, что давление газа равно нулю. Это означало бы отсутствие газа. Поэтому ответ  $W_p^{\max} - W_p = 0$  ошибочен.

**4.1. а.** Ответ неправильный.

Определение величины энтальпии включает сумму из собственно внутренней энергии и работы расширения. По-видимому, правильно ответить можно в том случае, если будут определены условия, допускающие равенство нулю работы расширения

**4.2. а.** Ответ неправильный.

Изменение энтальпии эквивалентно тепловому эффекту процесса или теплоте получаемой системой. Вместе с тем по определению теплота является формой перехода энергии. Количественно она определяется энергией, которую система отдает или принимает в ходе процесса. Поэтому понятие теплоты, а значит, и энтальпии, в принципе нельзя связывать с каким бы то ни было состоянием тела.

**5.1. а.** Ответ неправильный.

Закон Гесса является одним из следствий первого закона термодинамики, который утверждает, что внутренняя энергия и энтальпия — это функции состояния. К использованию этих функций не существует иных ограничений, кроме тех, что определяют условия их применения. Например, для энтальпии существенным условием является постоянство давления и то, чтобы начальное и конечное состояния различных сравниваемых процессов совпадали.

**5.2. а.** Ответ неправильный.

В термохимических расчетах следует учитывать стехиометрию реакции, что в данном случае не было сделано.

**5.3. а.** Ответ правильный.

Действительно  $(H_T - H_{298}^\circ) > 0$ .

**6.1. а.** Ответ правильный.

Действительно работа гальванического элемента будет равна максимальной полезной работе процесса, учитывающей падение напряжения на клеммах работающего гальванического элемента.

**6.2. а.** Ответ неправильный.

Энергетическую ценность продукта оценивают, рассчитывая энтальпии сгорания выбранного продукта в кислороде. Запишите соответствующие термохимические уравнения и рассчитайте энтальпии сгорания выбранных продуктов в расчете на 1 г. Это позволит получить правильный ответ.

**6.3. а.** Ответ неправильный.

Разность изобарных теплоемкостей оценивается с учетом теплоемкостей отдельных участников. Поэтому ее знак определяется расчетом для каждого конкретного случая.

**7.1. а.** Ответ неправильный.

Энтропия является мерой неупорядоченности вещества. Молекулы пара свободно перемещаются в заданном объеме, что определяет высокую степень неупорядоченности пара в отличие от кристалла, где такие же молекулы фиксированы.

**7.2. а.** Ответ неправильный.

Система сжиженного газа не является изолированной, поскольку для поддержания давления газа требуется совершать определенную работу. Эквивалентное этой работе количество теплоты при изотермическом равновесном процессе газ передает окружающей среде. Это, согласно второму закону термодинамики (2.44), изменяет энтропию системы.

**7.3. а.** Ответ правильный.

Поскольку энтропия является функцией состояния, значение  $\Delta S$  не зависит от пути, по которому система переходит из заданного исходного в заданное конечное состояние. Это позволяет рассчитать изменение энтропии для необратимого процесса, путем замены этого процесса набором гипотетических обратимых процессов между заданными состояниями. Расчеты изменения энтропии для промежуточных отдельных звеньев в этом случае можно выполнить, используя равенства  $\Delta S = Q/T$  или  $dS = \delta Q/T$ .

**7.4. а.** Ответ неправильный.

Реакционные пространства у рассматриваемых реакций существенно отличаются. Поэтому изменения энтропий не могут быть соразмерными.

**8.1. а.** Ответ неправильный.

По определению энергия Гиббса  $G$  и энергия Гельмгольца  $A$  отличаются на величину работы расширения идеального газа. В случае конденсированных систем эта составляющая отсутствует.

**8.2. а.** Ответ правильный.

Действительно, при изотермическом расширении системы энергия Гельмгольца уменьшается, поскольку как следует из (2.64 а)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \text{ и учитывая, что давление всегда положительно, имеем}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T < 0.$$

**8.3. а.** Ответ правильный.

Индивидуальные газы в смеси не меняют своих свойств. Поэтому энтропия смеси газов равна сумме энтропий отдельных газов без изменения значений энтропии для отдельных газов.

**9.1. а.** Ответ неправильный.

Функции  $U$ ,  $A$ ,  $H$ , в отличие от  $G$ , включают интенсивные и одну экстенсивную переменную ( $S$  или  $V$ ). Поэтому увеличение количества вещества в системе при  $V = \text{const}$  (или  $S = \text{const}$ ) приведет к изменению интенсивных параметров, определяющих величину, названных функций.

**9.2. а.** Ответ правильный.

Действительно в общем случае  $\Delta G = \Delta A$ . Это вытекает из соотношения:  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ . В некоторых случаях может оказаться,  $\Delta n = 0$ , что приводит к равенству  $\Delta G = \Delta A$ .

**9.3. а.** Ответ неправильный.

В общем случае величина энтропии, входящая в сравниваемые уравнения, определяется разными температурными функциями. Это следует, например, из уравнений:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} \text{ и } dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T}.$$

Исключением является ситуация, когда нагревают твердое тело. В этом случае возможно приближение:  $C_v = C_p$ .

**9.4. а.** Ответ неправильный.

Температурный коэффициент энергии Гиббса, согласно уравнению (9.21а), равен изменению энтропии при стандартных условиях, т.е.

$$\left(\frac{d\Delta G^\circ}{dT}\right) = -\Delta S^\circ = 17 \text{ Дж/моль. Это означает, что энергия Гиббса с повы-}$$

шением температуры должна увеличиваться. Но это не отвечает принципу минимизации свободной энергии, а значит, и не способствует реакции.

**10.1. а.** Ответ неправильный.

Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания процесса является уменьшение соответствующей выбранным условиям процесса термодинамической функции. В данном случае оценки следует делать, используя энергию Гиббса. Согласно справочным данным  $\Delta_r G^\circ(298) = -394,38$  кДж/моль. Это означает, что процесс протекает самопроизвольно с бесконечно малой скоростью. Создав определенные условия (запал, катализаторы и т.д.) его можно ускорить.

**10.2. а.** Ответ правильный.

Критерий  $\Delta G > 0$  утверждает невозможность самопроизвольного протекания процесса, но не его принципиальную невозможность. Химическая реакция может протекать, например, при сообщении системе дополнительной энергии или при сопряжении с другими реакциями, для которых  $\Delta G < 0$ .

**10.3. а.** Ответ неправильный.

Условия задачи отвечают процессу, протекающему в неизолированной системе. Любая реакция сопровождается обменом теплотой с окружающей средой (теплота выделяется или поглощается). Кроме того, невозможно поддерживать постоянным давление без изменения объема, но и это возможно лишь в неизолированной системе.

**10.4. а.** Ответ неправильный.

Продуктом будет пар при более высоких температуре и давлении.

**11.1. а.** Ответ неправильный.

Действительно, критерием равновесия и самопроизвольности процессов в неизолированных системах является максимальная работа. Однако выбор только работы расширения ограничивает круг процессов, к которым применим этот критерий.

**11.2. а.** Ответ правильный.

Расчет изменения энергии Гиббса реакции показывает, что  $\Delta_r G^\circ < 0$ . Поэтому согласно критериям, показанным в табл. 2.7, реакция должна протекать в прямом направлении.

**11.3. а.** Ответ правильный.

Действительно, соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta A$  может быть любым. Это следует из выражения для изменения энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ .

Ответ зависит от величины  $\Delta l$ , которая может быть как больше, так и меньше или равной 0.

**11.4. а.** Ответ правильный.

Критерием самопроизвольного протекания реакции при (при постоянных давлении и температуре) является уменьшение энергии Гиббса. Но выражение для энергии Гиббса включает как составляющие данные для энтальпии и энтропии, т.е.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Поэтому нельзя исключить ситуацию, при которой уменьшение энтропии будет компенсировано уменьшением энтальпии, что и обеспечит уменьшение  $\Delta G$ .

**12.1. а.** Ответ правильный.

Условие  $\Delta G > 0$  показывает, что процесс не может идти самопроизвольно. Но это не исключает протекание реакции при сообщении системе дополнительной энергии или сопряжении с другими реакциями, для которых  $\Delta G < 0$ .

**12.2. а.** Ответ правильный.

Действительно, в общем случае под скоростью химической реакции следует принимать производную от степени завершенности реакции от времени, т.е.  $v = V^{-1} d\xi/dt$ . Это связано с тем, что степень завершенности, в отличие от концентрации, не зависит от объема реакционного пространства.

**12.3. а.** Ответ правильный.

Константа скорости по определению представляет собой скорость реакции, протекающей при неизменной концентрации реагирующих веществ равной 1 моль/л. Это исключает ее зависимость от концентрации. Именно через константу скорости может проявляться действие внешних факторов.

**12.4. а.** Ответ правильный.

Общий порядок элементарной реакции равен сумме показателей степеней (2+1) при концентрациях реагирующих веществ, в уравнении закона действующих масс:  $v = k \times c(\text{CO})^2 c(\text{O}_2)$ .

**13.1. а.** Ответ неправильный.

Действительно, критерием равновесия и самопроизвольности процессов в неизолированных системах является максимальная работа. Однако выбор только работы расширения ограничивает круг процессов, к которым применим этот критерий.

**13.2. а.** Ответ неправильный.

В химической кинетике обратимыми считают реакции, которые протекают одновременно в противоположных направлениях с разными

скоростями. Согласно термодинамике процесс может самопроизвольно протекать только в одном направлении и обязательно с изменением энтропии. Поэтому с термодинамической точки зрения все реакции необратимы.

**14.1. а.** Ответ неправильный.

Из (4.5)  $\frac{Pr_{B_i}^{-b_i}}{Pr_{A_i}^{-a_i}} = K_p$  следует, что величина константы равновесия

зависит не от фиксированных значений парциальных равновесных давлений, а от соотношения между произведениями соответствующих парциальных давлений.

**14.2. а.** Ответ неправильный.

Увеличение общего давления в равновесной газовой системе равным образом скажется на парциальных давлениях отдельных газов и не может сказаться на соотношении равновесных парциальных давлений.

**15.1. а.** Ответ правильный.

Действительно при повышении температуры и уменьшении давления реакционной смеси в реакторе в соответствии с принципом подвижного равновесия Ле Шателье равновесие должно сместиться в сторону образования продуктов реакции.

**15.2. а.** Ответ неправильный.

Химический потенциал является термодинамической функцией, которая описывает состояние системы с учетом ее состава и внешних воздействий. Равновесие, по определению, является динамическим, т.е. предполагает непрерывный обмен веществом между различными фазами. Поэтому возможность и даже целесообразность характеризовать равновесие в обсуждаемой системе с помощью химических потенциалов нельзя отрицать.

**16.1. а.** Ответ неправильный.

При определенных условиях компоненты смеси могут реагировать между собой.  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ . Уравнение этой реакции следует учитывать при расчете числа компонентов данной газовой смеси.

**16.2. а.** Ответ правильный.

Действительно система невариантна. Она состоит из кристаллов соли и расплава этой соли (летучестью хлорида натрия можно пренебречь). Число компонентов  $k = 1$ , число фаз  $\Phi = 2$ , система находится при постоянной температуре, поэтому менять без изменения равнове-



сия можно лишь давление. С учетом названных характеристик системы число степеней свободы следует рассчитывать по формуле:  $C = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ . Такой результат соответствует невариантной системе.

**16.3. а.** Ответ неправильный.

Система состоит из двух фаз и одного компонента. Значительное влияние на нее оказывают и температура, и внешнее давление. Изучите параграф 5.1, посвященный правилу фаз Гиббса, и выполните оценку числа степеней свободы правильно.

**16.4. а.** Ответ неправильный.

Из правила фаз Гиббса:  $C = k - \Phi + 2$  следует, что для любой системы максимальное число степеней свободы  $C$  имеет место в том случае, если система гомогенна, т.е.  $\Phi = 1$ . Спирт хорошо смешивается с водой. Это в отсутствие паров делает систему гомогенной. Выполните расчет правильно, учитывая, что система двухкомпонентная.

**17.1. а.** Ответ неправильный.

Проанализируйте диаграмму б на рис. 5.2 и дайте правильный ответ.

**17.2. а.** Ответ правильный.

Действительно состав жидкой фазы отличается более высокой концентрацией того компонента (в данном случае В), который имеет меньшее равновесное давление пара.

**18.1. а.** Ответ неправильный.

Выбранный ответ рассматривает лишь стадию кристаллизации, которая происходит при  $0^\circ\text{C}$  и не учитывает изменение энтальпии, связанное с охлаждением воды. Изучите подпараграф 2.2.2 и параграф 5.2, после этого выберите правильный ответ.

**18.2. а.** Ответ неправильный.

Давление насыщенного пара, по сути, является равновесным давлением фазового перехода (испарения) при постоянной температуре. При давлениях не более 1 атм пар можно считать идеальным газом. Учитывая также, что объем пара много больше объема жидкости можно рассчитать значения  $\Delta_{\text{исп}} H_i$  для разных температур по упрощенной форме уравнения Клаузиуса — Клайперона (5.14) и получить правильный ответ.

**18.3. а.** Ответ неправильный.

Согласно (2.51) и (2.56) можно записать, что  $-\Delta A = W' + p(V_2 - V_1)$ . Также известно, что при изотермических условиях полезная работа процесса равна нулю. Отсюда можно заключить, что убыль энергии Гельмгольца при изотермических условиях равна работе расшире-

ния. Но это не невозможно, потому что ответ  $\Delta A = p(V_2 - V_1)$  говорит не об уменьшении, а об увеличении энергии Гельмгольца, что противоречит самопроизвольному протеканию процесса.

Существенным является и то, что заданная система содержит 1 кг воды, а в ответе рассматриваются мольные объемы воды.

**18.4. а.** Ответ неправильный.

Выбранное соотношение  $\Delta G_{\text{п}} > \Delta G_{\text{в}}$  отвечает понижению энергии Гиббса при самопроизвольной конденсации паров воды. Но этого в действительности не может быть. Самопроизвольно протекает испарение воды (высыхание).

**19.1. а.** Ответ неправильный.

Растворение электролита заключается во взаимодействии ионов электролита с растворителем. В итоге этого взаимодействия получаются сольватированные ионы, которые, реагируя между собой, образуют ассоциаты. В ассоциатах связи между ионами обусловлены как электростатическим притяжением между ионами, имеющими противоположные заряды, так и межмолекулярным взаимодействием молекул растворителя, входящих в сольватные оболочки разных ионов. В случае расплавов отсутствует сольватация и поэтому ионы в ассоциатах — кристаллитах будут связаны только силами электростатического взаимодействия ионов, характерными для исходных кристаллов.

**19.2. а.** Ответ неправильный.

Соответствие между давлением насыщенного пара и концентрацией газа в растворе можно было бы ожидать для газов близких по свойствам к идеальным газам. Аммиак критериям идеального газа не удовлетворяет. Он, в частности, взаимодействует с водой.

**20.1. а.** Ответ неправильный.

Экстракция состоит в перераспределении концентрации некоторого вещества (С) между двумя несмешивающимися жидкостями. Поэтому при любых изменениях концентрации С, константа распределения будет меняться вследствие изменения коэффициента распределения, равного соотношению концентраций в разных фазах.

**20.2. а.** Ответ неправильный

Опыт показывает, что многократное экстрагирование (мацерация) вещества небольшими порциями свежего экстрагента дает лучшее извлечение, чем экстрагирование в один прием большим количеством растворителя.

**21.1. а.** Ответ неправильный.

Выбранный ответ не соответствует представлениям об ионной силе, которую оценивают по формуле  $I = 1/2 \sum |z_i|^2 c_i$  с учетом ионизирован-

ных форм вещества и реальных концентраций (полученных в результате смешивания растворов).

**21.2. а. Ответ неправильный.**

Увеличение ионной силы раствора связано с увеличением концентрации ионов без учета их связи с растворителем в составе сольватов. При этом появляется возможность перераспределения молекул растворителя между вновь поступившими и находящимися в растворе ионами. Поэтому нельзя говорить о том, что увеличение ионной силы раствора электролита способствует образованию сольватов.

**22.1. а. Ответ правильный.**

Действительно. При добавлении к составу буферного раствора достаточного количества щелочи область буферирования данного буфера изменится.

**22.2. а. Ответ неправильный.**

Меняя концентрацию только кислоты нельзя достигнуть максимального значения буферной емкости в заданном диапазоне буферирования, который в этом случае тоже будет меняться.

**22.3. а. Ответ правильный.**

Действительно выбранные условия являются принципиальными для оптимальной работы буфера, а значит, и применения формулы Хендерсона.

**22.4. а. Ответ неправильный.**

Ответ не рассматривает гидролиз электролитов, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. В этом случае с водой одновременно взаимодействуют и катион и анион, но величина pH определяется соотношением концентраций  $H^+$  и  $OH^-$ .

**23.1. а. Ответ неправильный.**

Внешнее давление по определению не связано с осмотическим давлением. Косвенно его величина может влиять на концентрацию раствора. Однако в разбираемом случае это влияние пренебрежимо мало.

**23.2. а. Ответ неправильный.**

Химическое взаимодействие эритроцитов с водой привели бы к их разрушению в любой водной среде, т.е. отрицает факт существования крови, сыворотка которой представляет собой водный раствор разных веществ.

**24.1. а. Ответ правильный.**

Действительно, по определению энергию активации можно определить, как разность энергий активных молекул и внутренней энергии

исходных веществ. При протекании экзотермической реакции часть внутренней энергии реагентов рассеивается в окружающей среде. В результате внутренняя энергия продуктов оказывается меньше внутренней энергии исходных веществ. Это формально повышает энергию активации обратной реакции.

**24.2. а.** Ответ неправильный.

Константа скорости по определению является скоростью такой реакции концентрация реагирующих веществ, у которой постоянна и равна единичной концентрации.

**24.3. а.** Ответ неправильный.

В частном случае действительно энергия активации может представлять собой по преимуществу повышенную колебательную энергию, например, атомов или отдельных групп атомов в молекулах реагирующих веществ, но в общем случае это не так.

**25.1. а.** Ответ правильный.

В общем случае порядок реакции зависит от условий протекания процесса. Если эти условия изменяются в ходе реакции, меняя ее механизм, то и порядок самой реакции непременно изменится. Но не всегда изменение порядка реакции связано с изменением механизма процесса. Например, в случае некоторых гетерогенных катализируемых реакций порядок реакции меняется в зависимости от величины адсорбции реагентов на поверхности катализатора. При слабой адсорбции — может быть первый порядок, а при сильной адсорбции — нулевой.

**25.2. а.** Ответ неправильный.

В фотохимических реакциях степень возбуждения молекул реагентов зависит прежде всего от интенсивности света, которая определяет число возбужденных молекул. Между тем в предложенном варианте ответа характеристики света в явном виде отсутствуют.

**25.3. а.** Ответ правильный.

Действительно, скорость фотохимической реакции прямо пропорциональна концентрации только того вещества, которое поглощает свет и участвует в первичном акте реакции.

**25.4. а.** Ответ неправильный.

Активированный комплекс участвует в химическом равновесии с исходными веществами. Поэтому он распадается не только на продукты реакции.

**26.1. а.** Ответ правильный.

Действительно. По определению молекулярность реакции показывает реальное число частиц, принимающих участие в элементарном акте. Естественно, это число не может быть дробным.

**26.2. а.** Ответ правильный.

Действительно. Дифференциальное уравнение реакции нулевого порядка имеет вид  $\frac{dc}{d\tau} = -kc^\circ$ . Результатом интегрирования этого уравнения в пределах от исходного значения концентрации ( $c_0$ ) до концентрации ( $c_\tau$ ) на момент времени  $\tau$  является подтверждающая ответ зависимость  $c_\tau = c_0 - k\tau$ .

**27.1. а.** Ответ неправильный.

Механизм гетерогенной каталитической реакции не соответствует теории цепных реакций, поскольку в гетерогенной каталитической реакции принимают участие активные центры расположенные на поверхности катализатора, которых нет в цепных реакциях.

**27.2. а.** Ответ неправильный.

Ферменты как вещества белкового происхождения разрушаются при высоких температурах. Поэтому активность ферментов возрастает лишь при небольшом увеличении температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрушению молекул фермента, а значит, и к падению его активности.

**28.1. а.** Ответ неправильный.

В соответствии с определением термина «электрод» от этого понятия нельзя отдалять понятия проводников первого и второго рода, которые находятся в контакте между собой. Кроме того, предложенный ответ необоснованно ограничивает понятие «электрод», связывая его с внешним источником тока.

**28.2. а.** Ответ неправильный.

Допущены две неточности: 1) ЭДС цепи гальванического элемента связана с максимальной полезной работой самопроизвольно протекающего в нем процесса соотношением (2.82)  $W_{гз} = zFE$ . Но работа самопроизвольно протекающего процесса всегда положительна. Поэтому и ЭДС гальванического элемента всегда положительна; 2) формальный расчет по соотношению (8.6) не дает отрицательного знака ЭДС.

**28.3. а.** Ответ неправильный.

Расчет напряжения для этой цепи по соотношению (8.6) дает отрицательный знак ЭДС, что не соответствует Соглашению о гальванических цепях и знаках электродных потенциалов (см. главу 8.2).

**28.4. а.** Ответ неправильный.

Гальванический элемент — частный случай гальванических цепей. При корректной записи цепи гальванического элемента (слева ставился

электрод, на котором идет окисление, а справа — электрод, на котором идет восстановление) ЭДС положительно, что удовлетворяет условиям протекания самопроизвольных процессов в элементе. Другим вариантам записи гальванических цепей является цепь, предназначенная для определения электродного потенциала полужлемента со стандартным водородным электродом, записанным в цепи слева. В этом случае ЭДС может быть и отрицательной величиной, что не отвечает условиям термодинамики для протекания самопроизвольных процессов.

**29.1. а.** Ответ неправильный.

Термин «аномальная электропроводность» связан с механизмом проводимости в растворах кислот. Он объясняет более высокую электропроводность кислот по сравнению с другими веществами, не касаясь зависимости электропроводности от концентрации.

**29.2. а.** Ответ правильный.

Действительно. Смесь двух растворов электролитов следует рассматривать аналогично двум проводникам, соединенным параллельно. Поэтому  $\sigma_c = \sigma_1 + \sigma_2$ .

**29.3. а.** Ответ неправильный.

Преобразуем уравнение (8.24)  $T \Delta S = zFT \frac{dE}{dT}$  к следующей форме  $\Delta H \frac{dT}{T} = zF dE$  и проинтегрируем его, приняв, что для выбранного диапазона температур  $\Delta H$  не меняется. В результате получим:

$\Delta H \ln \frac{T_2}{T_1} = zF (E_2 - E_1)$ . Повышение температуры гальванического элемента возможно в случае экзотермической реакции, для которой  $\Delta H < 0$ . Это означает, что обе части последнего уравнения должны быть отрицательными, что возможно, если  $E_2 < E_1$ .

**30.1. а.** Ответ неправильный.

При электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  на катоде выделяется медь. Это в отсутствие побочных электродных реакций не влияет на pH среды. Но в растворе  $\text{CuCl}_2$  происходит гидролиз, эффект которого следует учитывать.

**30.2. а.** Ответ неправильный.

Калий относится к группе щелочных металлов, выделение осадка которых на электроде в водном растворе невозможно.

**31.1. а.** Ответ неправильный.

Коррозия, в которой окисление хрома сочеталось бы с восстановлением ионов меди, в данном случае невозможна по причине отсутствия ионов меди в водном растворе (см. условие задания).

### 31.2. а. Ответ неправильный.

В коррозии принимает участие более активный металл — цинк и компоненты среды (вода, кислород). Железное изделие не будет коррозировать до тех пор, пока не растворится все цинковое покрытие.

## ОТВЕТЫ ГРУППЫ Б

### 1.1. б. Ответ неправильный.

Из определения мольной доли следует, что для бинарного раствора  $N_i = n_i / (n_1 + n_2)$ , где  $n_i = m_i / M_i$ . Последнее соотношение указывает, что для правильной оценки вопроса следует сопоставить молярные массы  $M_i$  компонентов раствора на фоне одинаковых значений весовых масс  $m_i$ .

### 2.1. б. Ответ неправильный.

Размеры ассоциатов, как правило, не превышают размеры крупных молекул, которые не являются макротелами и в отдельности не могут быть термодинамической системой.

### 2.2. б. Ответ неправильный.

Температура и другие свойства системы в любой точке постоянны, но это поддерживается внешними силами, что противоречит условиям равновесного состояния системы.

### 2.3. б. Ответ правильный.

Действительно смесь находится в метастабильном состоянии (см. комментарий к ответу 2.3а).

### 3.1. б. Ответ правильный.

Действительно, в общем случае теплоемкость зависит от пути процесса (перенос теплоты) поэтому она является прежде всего характеристикой процесса.

### 3.2. б. Ответ неправильный.

Из соотношения Майера (2.5) для идеального газа видно, что  $C_p = C_v + R$ . Поэтому в общем случае  $C_p \neq C_v$ .

### 3.3. б. Ответ неправильный.

В условиях вакуума отсутствует сопротивление среды, которое могло бы препятствовать расширению газа. Это означает, что работа расширения должна быть равной нулю. Поэтому давление  $p_2$  представляет собой не конечное давление, которое соответствовало бы максимальной работе расширения, а некоторое давление в произвольно выбранном момент времени.

#### 4.1. б. Ответ правильный.

Действительно, в случае конденсированных систем изменением объема системы можно пренебречь. Поэтому работа расширения окажется равной нулю и величины  $U$  и  $H$  будут равными.

#### 4.2. б. Ответ правильный.

Термин «теплосодержание» мог бы характеризовать статические свойства тела, а родственные понятия теплота и энтальпия относятся к процессу передачи энергии. Поэтому термин «теплосодержание» не соответствует понятию энтальпия. См. также п.а.

#### 5.1. б. Ответ правильный.

Действительно, закон Гесса не содержит каких-либо ограничений к применению для описания химических процессов, кроме тех, которые связаны с его определением. Например, для энтальпии существенным условием является постоянство давления и то, чтобы начальное и конечное состояния различных сравниваемых процессов совпадали. Поэтому суммарная энтальпия процесса может включать различные стадии собственно химические реакции, фазовые переходы и пр.

#### 5.2. б. Ответ неправильный.

В соответствии с следствием из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов минус сумма энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрии реакции. См. уравнение (2.24).

#### 5.3. б. Ответ неправильный.

В ответе следует учитывать, то, что стандартным состоянием воды является жидкость, а не пар. Поэтому при расчете величины  $(H_T - H_{298}^\circ)$  надо рассмотреть возможные стадии, ведущие от стандартного состояния к заданному, и в том числе:

- 1) нагревание жидкой воды при постоянном давлении от 273 К до температуры кипения 373 К ( $\Delta H_1 \approx C_{p, ж} \times 100 > 0$ );  
превращение воды в пар (испарение воды) ( $\Delta H_2 > 0$ );
- 2) расширение пара от стандартного до заданного давления при постоянной температуре ( $\Delta H_3$ ). Принимая, что при названных условиях водяной пар ведет себя как идеальный газ, и учитывая, что при изотермическом расширении энтальпия идеального газа не изменяется, можно заключить, что  $\Delta H_3 = 0$ ;
- 3) изобарное охлаждение пара от температуры кипения до заданной ( $\Delta H_4 \approx C_{p, пар} \times 110 < 0$ ).

Определите сумму изменений энтальпий по отдельным стадиям и на ее основе получите правильный. ответ.



**6.1. б.** Ответ неправильный.

Полученная работа действительно будет максимальной, поскольку э.д.с. — это напряжение на клеммах разомкнутого элемента, в котором химическая реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью, в условиях максимально приближенных к равновесным. Однако работа в этом случае будет полной работой процесса при условии, что система, не изменяет своего объема. Это в общем случае для гальванических цепей маловероятно, поскольку среди продуктов электрохимической реакции обычно присутствуют газы, уходящие в атмосферу. Поэтому найденная работа включает в себя работу расширения.

**6.2. б.** Ответ правильный.

Энергетическую ценность продукта оценивают, рассчитывая энтальпии сгорания выбранного продукта в кислороде. Расчеты удельных энтальпий подтверждают этот ответ:  $\Delta H_{\text{уд}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{т})}): \Delta H_{\text{уд}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}): \Delta H_{\text{уд}}(\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_{6(\text{т})}) = 15,67; 27,34; 84,85$ .

**6.3. б.** Ответ неправильный.

Разность изобарных теплоемкостей оценивается с учетом теплоемкостей отдельных участников. Поэтому ее знак определяется расчетом для каждого конкретного случая.

**7.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, энтропия кристаллического вещества всегда является наименьшей. Энтропия является мерой неупорядоченности вещества. Молекулы пара свободно перемещаются в заданном объеме, что определяет высокую степень неупорядоченности пара в отличие от кристалла, где такие же молекулы фиксированы.

**7.2. б.** Ответ правильный.

На сжижение газа затрачивается некоторая работа и в окружающую среду выделяется эквивалентное этой работе количество теплоты. Поскольку процесс выполняется при изотермических условиях равновесно, то для оценки этой теплоты можно использовать формулу (2.44), в соответствии с которой действительно энтропия должна уменьшаться поскольку теплота отрицательна.

**7.3. б.** Ответ неправильный.

Утверждение, что для необратимых процессов  $\Delta S > Q/T$  свидетельствует лишь о том, что невозможен прямой расчет изменения энтропии. Но энтропия является функцией состояния. Поэтому значение  $\Delta S$  не зависит от пути, по которому система переходит из заданного исходного в заданное конечное состояние. Это позволяет заменить необ-

ратимый процесс набором гипотетических обратимых процессов между заданными состояниями, рассчитать изменение энтропии для каждого из промежуточных обратимых и затем сложить найденные величины.

**7.4. б.** Ответ неправильный

Изменение энтропии, сопровождающее реакцию (1) невелико, поскольку в результате этой реакции, протекающей в газовой фазе число молекул газа, не меняется.

**8.1. б.** Ответ правильный.

По определению энергия Гиббса  $G$  и энергия Гельмгольца  $A$  отличаются на величину работы расширения идеального газа. В случае конденсированных систем эта составляющая отсутствует, поэтому выполняется равенство  $\Delta G \approx \Delta A$ .

**8.2. б.** Ответ неправильный.

По определению энергия Гельмгольца представляет собой разность:  $A = U - TS$ . Это означает, что изотермическое расширение системы вызовет увеличение энтропии, что никак не согласуется с приведенным ответом. Для выяснения характера зависимости энергии Гельмгольца от объема следует найти производную этой функции по объему при постоянной температуре.

**8.3. б.** Ответ неправильный.

В смеси идеальных газов отдельные компоненты независимы. Поэтому энтропия смеси является суммой энтропий компонентов при данной температуре и общем давлении системы, т.е.  $S(\text{смеси}) = \sum n_i(S_{0i} + R \ln V)$ .

**9.1. б.** Ответ правильный.

Функции  $U$ ,  $A$ ,  $H$  включают интенсивные и одну экстенсивную переменную ( $S$  или  $V$ ). Поэтому увеличение количества вещества в системе при  $V = \text{const}$  (или  $S = \text{const}$ ) приведет к изменению интенсивных параметров. Это условие отсутствует в случае  $G$ , рассматриваемом при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  (см. табл. 2.7).

**9.2. б.** Ответ неправильный.

Известно, что в общем случае  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ . Это противоречит ответу.

**9.3. б.** Ответ правильный.

Действительно, в общем случае величина энтропии, входящая в сравниваемые уравнения, определяется разными температурными функциями. Это следует, например, из уравнений:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T} \text{ и } dS = \frac{\delta Q}{T} = C_T \frac{dT}{T}.$$

**9.4. б.** Ответ правильный

Действительно. Установить характер влияния температуры на ход реакции можно с помощью оценки температурного коэффициента реакции по уравнению (9.21а)  $\left( \frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right) = -\Delta S^\circ$ . В соответствии с приведенными в вопросе данными температурный коэффициент оказался положительным, что не благоприятствует реакции.

**10.1. б.** Ответ правильный.

Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания процесса является уменьшение соответствующей выбранным условиям процесса термодинамической функции. В данном случае оценки следует делать, используя энергию Гиббса. Согласно справочным данным  $\Delta_r G^\circ(298) = -394,38 \text{ кДж/моль}$ . Это означает, что процесс протекает самопроизвольно с бесконечно малой скоростью. Создав определенные условия (запал, катализаторы и т.д.) его можно ускорить.

**10.2. б.** Ответ неправильный.

Следует различать самопроизвольное и принудительное протекание процесса. Критерий  $\Delta G > 0$  утверждает невозможность самопроизвольного протекания процесса, а не его принципиальную невозможность. Процесс может протекать несамопроизвольно, если на его выполнение затрачивать внешнюю энергию.

**10.3. б.** Ответ правильный.

Смотри комментарий к п. 10.3а.

**10.4. б.** Ответ правильный.

Действительно, при этих условиях  $\Delta_r G < 0$ , что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

**11.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, в качестве критерия оценки равновесности и самопроизвольности процесса следует использовать максимальную полную работу.

**11.2. б.** Ответ правильный.

Расчет изменения энергии Гиббса реакции показывает, что  $\Delta_r G^\circ < 0$ . Это означает, что для обратной реакции  $\Delta_r G^\circ > 0$  но это не соответствует критерию самопроизвольного протекания реакции в обратном направлении (см. табл. 2.7).

**11.3. б.** Ответ неправильный.

Это следует из выражения для изменения энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ . Ответ зависит от величины  $\Delta n$ , которая может быть как больше, так и меньше 0 или равной 0.

**11.4. б.** Ответ неправильный.

См. комментарий к п. 11.4а.

**12.1. б.** Ответ неправильный.

Условие  $\Delta G > 0$  показывает, что процесс не может протекать самопроизвольно. Но это не исключает протекание реакции при сопряжении с другими реакциями, для которых  $\Delta G < 0$  или сообщении реакционной системе дополнительной энергии.

**12.2. б.** Ответ неправильный.

При переменном объеме реакционного пространства меняются концентрации реагирующих веществ как за счет реакции, так и за счет изменения реакционного объема. Поэтому производная от концентрации в общем случае, строго говоря, не может определять скорость химической реакции.

**12.3. б.** Ответ неправильный.

Константа скорости по определению представляет собой скорость реакции, протекающей при неизменной концентрации реагирующих веществ равной 1 моль/л. Это исключает приведенный ответ.

**12.4. б.** Ответ неправильный.

Общий порядок элементарной реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ, в уравнении закона действующих масс:

$$v = k \times c(\text{CO})^2 c(\text{O}_2).$$

**13.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, в химической кинетике обратимыми считают реакции, которые протекают одновременно в противоположных направлениях с разными скоростями. Согласно термодинамике процесс может самопроизвольно протекать только в одном направлении и обязательно с изменением энтропии. Поэтому с термодинамической точки зрения все реакции необратимы. Это означает, что кинетическая и термодинамическая оценки обратимости (необратимости) химической реакции не соответствуют.

**14.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, из уравнения (4.5) и того  $\Delta G^\circ$  является функцией только температуры, следует, что при постоянной температуре посто-

янным должно быть именно отношение произведений соответствующих равновесных парциальных давлений, а не конкретных значений парциальных давлений.

**14.2. б. Ответ правильный.**

Увеличение общего давления в равновесной газовой системе равным образом скажется на парциальных давлениях отдельных газов, что не изменит соотношения равновесных парциальных давлений.

**15.1. б. Ответ неправильный.**

Смещение равновесия в сторону образования исходных веществ для данной эндотермической реакции при повышении температуры и уменьшении давления маловероятно, так как противоречило бы известному принципу подвижного равновесия Ле Шателье.

**15.2. б. Ответ неправильный.**

Химический потенциал по определению является удельной величиной. Это в частности видно из применяемой для него единицы измерения (Дж/моль). Поэтому в общем случае его нельзя связывать с количеством вещества, имеющегося в системе или в отдельных ее частях.

**16.1. б. Ответ правильный.**

При определенных условиях возможна реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ . Уравнение этой реакции следует принимать во внимание при расчете числа компонентов данной газовой смеси. С учетом этого обстоятельства число компонентов составляет  $k = 4 - 1 = 3$ .

**16.2. б. Ответ неправильный.**

Система не является моновариантной. Она состоит из кристаллов соли и расплава этой соли (летучестью хлорида натрия можно пренебречь). Число компонентов  $k = 1$ , число фаз  $\Phi = 2$ , система находится при постоянной температуре, поэтому менять без изменения равновесия можно лишь давление. Используя правило фаз Гиббса (5.4) рассчитайте число степеней свободы правильно.

**16.3. б. Ответ правильный.**

Система состоит из двух фаз и одного компонента. Значительное влияние на нее оказывают температура и постоянное внешнее давление. С учетом названных характеристик системы число степеней свободы  $S$  следует рассчитывать по формуле:  $S = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 2 = 1$ . Такой результат соответствует моновариантной системе.

**16.4. б. Ответ неправильный.**

Из правила фаз Гиббса  $S = k - \Phi + 2$  следует, что для любой системы максимальное число степеней свободы  $S$  имеет место в том случае,

если система гомогенна, т.е.  $\Phi = 1$ . Спирт хорошо смешивается с водой. Это в отсутствие паров делает систему гомогенной. Выполните расчет правильно, учитывая, что система двухкомпонентная.

**17.1. б.** Ответ правильный.

Ответ вполне соответствует диаграмме б на рис. 5.2,

**17.2. б.** Ответ неправильный.

Заменим в правой части выбранного неравенства  $N^r(B) > N^k(B)$  мольную долю на соотношение давлений согласно уравнению (1.4)

$$N_B^k < \frac{p_B}{p} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \text{ и преобразуем полученное неравенство } \frac{p_A + p_B}{p_B / N_B^k}.$$

В соответствии с первым законом Рауля (5.15) имеем:

$$p_A = p_A^\circ N_A^k \text{ и } p_B = p_B^\circ N_B^k$$

Это позволяет представить рассматриваемое неравенство следующим образом:

$$\frac{p_A^\circ N_A^k + p_B^\circ N_B^k}{p_A^\circ} = N_A^k \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} + N_B^k < 1(\sim)$$

Из определения понятия мольная доля следует, что для любой фазы (например, жидкой) бинарной смеси должно выполняться равенство  $N^k(A) + N^k(B) = 1$ . Если какое-либо слагаемое умножить на соотношение  $p(A)^\circ / p(B)^\circ$ , которое по условию больше единицы, то сумма окажется больше единицы. Между тем неравенство  $N^r(B) > N^k(B)$  преобразованное к виду ( $\sim$ ) противоречит этому выводу.

**18.1. б.** Ответ неправильный.

В данном процессе можно выделить две стадии: 1) охлаждение воды до температуры  $0^\circ\text{C}$ ; 2) кристаллизация (образование льда), т.е.  $\Delta H = \Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{охл}}$ . Поэтому действительно надо было рассчитать сумму энтальпий, но следовало учесть, что энтальпии промежуточных процессов являются отрицательными, поскольку на обеих стадиях система отдает теплоту.

**18.2. б.** Ответ правильный.

При заданных значениях давления пара его можно считать идеальным газом. С учетом этого обстоятельства и того, что объем пара много больше объема жидкого этана расчет значений  $\Delta_{\text{исп}} H_i$  для разных температур по упрощенной форме уравнения Клаузиуса — Клайперона (5.14) подтверждает выбранный ответ.

**18.3. б.** Ответ правильный.

Действительно, изменение энергии Гельмгольца следует отнести к 55,5 моль воды и при этом учесть, что величина  $\Delta A$  должна соответствовать отрицательной работе расширения. См. комментарий к 18.3а.

**18.4. б.** Ответ неправильный.

Относительная влажность воздуха менее 100% вода способствует испарению воды. Это не согласуется с ответом  $\Delta G_{\text{п}} = \Delta G_{\text{в}}$ , указывающим на фазовое равновесие.

**19.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, растворение электролита заключается, во взаимодействии ионов электролита с растворителем и образовании в объеме раствора сольватированных ионов. Эти ионы, реагируя между собой, образуют ассоциаты, в которых связи между ионами обусловлены как электростатическим притяжением между частицами, имеющими противоположные заряды, так и межмолекулярным взаимодействием молекул растворителя, входящих в сольватные оболочки разных ионов. В случае расплавов растворитель отсутствует. Поэтому образование ассоциатов проблематично в принципе. Но в расплавах возникают кристаллиты, образования подобные ассоциатам, в которых несольватированные ионы связаны только силами электростатического взаимодействия.

**19.2. б.** Ответ правильный.

Действительно, по меньшей мере аммиак не может вести себя как идеальный газ в силу хорошей растворимости в воде. Поэтому не может быть соответствия в силу различной растворимости в воде этих газов их концентрации в растворе должны различаться.

**20.1. б.** Ответ правильный.

Экстракция состоит в перераспределении концентрации некоторого вещества (С) между двумя несмешивающимися жидкостями. Поэтому в общем случае при любых изменениях концентрации С, константа распределения будет меняться вследствие изменения коэффициента распределения, равного соотношению концентраций в разных фазах.

**20.2. б.** Ответ правильный.

Действительно. Многократное экстрагирование (мацерация) вещества небольшими порциями свежего экстрагента дает лучшее извлечение, чем экстрагирование в один прием большим количеством растворителя.

**21.1. б.** Ответ правильный.

Действительно. Сахар в растворе ионы не образует. Поэтому при расчете ионной силы по формуле  $I = 1/2 \sum |z_i|^2 c_i$  следует учитывать разбавление исходных растворов и только концентрацию ионов калия и хлора.

**21.2. б.** Ответ правильный.

В растворе электролитов при достаточно высоких концентрациях образуются ионные ассоциаты. Поэтому увеличение ионной силы раствора, связанное с увеличением концентрации ионов, в общем случае способствует образованию ассоциатов.

**22.1. б.** Ответ неправильный.

При изменении концентрации соли в составе основного буферного раствора область буферирования данного буфера практически не изменится.

**22.2. б.** Ответ правильный.

Действительно максимальное значение буферной емкости для выбранного диапазона буферирования можно достигнуть, увеличивая одновременно концентрации кислоты и соли.

**22.3. б.** Ответ неправильный.

Выбранные условия не соответствуют оптимальной работе буфера. Например, невыполнение равенства  $[кислота] = [соль]$  приведет к уменьшению буферной емкости.

**22.4. б.** Ответ правильный

Смотри комментарий к 22.4а.

**23.1. б.** Ответ неправильный.

Внешнее давление по определению не связано с осмотическим давлением. Косвенно его величина может влиять на концентрацию раствора. Однако в разбираемом случае это влияние пренебрежимо мало.

**23.2. б.** Ответ правильный.

Действительно. При попадании в чистую воду эритроцитов крови возникает осмос, и вода через мембранную оболочку проникает внутрь эритроцита. В итоге внутри эритроцита развивается значительное давление, следствием чего является разрыв оболочки, ее свертывание и поступление красящего вещества в воду.

**24.1. б.** Ответ неправильный.

См. комментарий к п. 24.1а.

**24.2. б.** Ответ правильный.

Действительно, на величину константы скорости реакции влияет изменение температуры и других физико-химических факторов, не связанных с изменением концентрации.

**24.3. б.** Ответ правильный.



Действительно, в общем случае под энергией активации понимают некоторое избыточное количество внутренней энергии, которая, в свою очередь, представляет собой совокупность различных видов энергии всех микрочастиц, образующих данную систему.

**25.1. б. Ответ неправильный.**

В общем случае порядок реакции зависит от условий протекания процесса. Если эти условия, изменяются в ходе реакции, меняя ее механизм, то и порядок самой реакции непременно изменится. См. также комментарий к п. 25.1а.

**25.2. б. Ответ правильный.**

В фотохимических реакциях степень возбуждения молекул реагентов зависит прежде всего от интенсивности света, которая определяет число возбужденных молекул. Эта характеристика  $I_0$  присутствует в данном ответе.

**25.3. б. Ответ неправильный.**

В общем случае скорость фотохимической реакции не зависит от концентраций реагирующих веществ, поскольку далеко не все молекулы реагента участвуют в первичной стадии реакции.

**25.4. б. Ответ правильный.**

Активированный комплекс участвует в химическом равновесии с исходными веществами. Поэтому он распадается не только на продукты реакции, но и на исходные вещества.

**26.1. б. Ответ неправильный.**

Порядок реакции определяется механизмом процесса. Поэтому он может быть не только целочисленным.

**26.2. б. Ответ неправильный.**

Дифференциальное уравнение реакции первого порядка имеет вид:

$\frac{dc}{d\tau} = kc^1$ . Результатом интегрирования этого уравнения в пределах от исходного значения концентрации ( $c_0$ ) до концентрации ( $c_\tau$ ) на момент времени  $\tau$  является нелинейная зависимость (7.17)  $\ln(c/c_0) = -k\tau$ .

**27.1. б. Ответ правильный.**

Действительно, механизм гетерогенной каталитической реакции соответствует теории активированного комплекса, формирующегося на поверхности катализатора.

**27.2. б. Ответ неправильный.**

Ферменты как вещества белкового происхождения разрушаются при высоких температурах. Поэтому активность ферментов возрастает лишь при небольшом увеличении температуры. Дальнейшее увеличе-

ние температуры приводит к разрушению молекул фермента, а значит, и к падению его активности.

**27.3. б.** Ответ правильный.

Действительно, катализатор образует промежуточные соединения с реагирующими веществами, меняя механизм химической реакции.

**28.1. б.** Ответ правильный.

В соответствии с определением термина «электрод» от этого понятия нельзя отдалять понятия проводников первого и второго рода, которые находятся в контакте между собой. Будет ли электрод подключен к источнику питания или нет, в общем случае значения не имеет.

**28.2. б.** Ответ правильный.

Для гальванической цепи, составленной из стандартных цинкового и водородного электродов, расчет ЭДС по соотношению (8.6)  $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}$ , действительно дает такой ответ.

**28.3. б.** Ответ неправильный.

Неверная запись гальванической цепи. Проводники первого рода должны быть по краям цепи таким образом, чтобы две вертикальные черты разделяли жидкости.

**28.4. б.** Ответ правильный.

Действительно, в общем случае эти понятия различаются. Гальванический элемент — это частный случай гальванической цепи.

**29.1. б.** Ответ правильный.

Действительно, причиной прохождения через максимум значения удельной электропроводности в растворе серной кислоты служит образование нейтрально заряженных ионных ассоциатов-двойников.

**30.1. б.** Ответ неправильный.

При электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  на катоде выделяется медь. Это не влияет на pH среды. Но в растворе  $\text{CuCl}_2$  происходит гидролиз, эффект которого следует учитывать.

**30.2. б.** Ответ правильный.

Действительно, при электролизе хлористого калия на катоде выделяется из воды водород, поскольку выделение металлического калия на электроде в водном растворе невозможно.

**31.1. б.** Ответ неправильный.

Из приведенной в данном варианте записи схемы коррозионной пары следует, что будет окисляться медь, но это маловероятно, так как:

- 1) в растворе отсутствуют ионы хрома, которые могли бы восстанавливаться в процессе окисления меди;

- 2) расчет ЭДС по формуле (8.6) дает отрицательную величину, т.е.  $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = E(\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) - E(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) = -0,744 + 0,34 = -0,4 \text{ В}$ . Это означает, что работа процесса должна быть отрицательной и не отвечает самопроизвольному протеканию процесса окисления меди.

**31.2. б.** Ответ неправильный.

См. комментарий к ответу 31.2а.

## ОТВЕТЫ ГРУППЫ В

**1.1. в.** Ответ правильный.

Из определения мольной доли следует, что для бинарного раствора  $N_i = n_i/(n_1 + n_2)$ , где  $n_i = m_i/M_i$ . Последнее соотношение указывает, что для правильной оценки вопроса следует сопоставить молярные массы  $M_i$  компонентов раствора на фоне одинаковых значений весовых масс  $m_i$ . Поскольку молярная масса спирта больше молярной массы воды, следует, что  $n(\text{спирт}) < n(\text{вода})$ , а также  $N(\text{спирт}) < N(\text{вода})$ .

**2.1. в.** Ответ правильный.

Агрегаты имеют достаточно большие размеры и время существования, что и позволяет рассматривать их как термодинамические системы.

**2.2. в.** Ответ неправильный.

Для нестационарного и неравновесного состояний характерно изменение свойств системы во времени. Но это противоречит условию задания, в соответствии которым температура ключа достигла некоторого значения и не меняется.

**3.3. в.** Ответ правильный.

Для получения максимальной работы требуется равенство действующей и противодействующей сил. Это и заложено в представленной формуле. Действительно, соотношение  $W_p^{\text{max}} - W_p = \int_{v_1}^{v_2} p_i dV$  вполне соответствует рассматриваемому процессу.

**5.2. в.** Ответ правильный.

Действительно, выбранное соотношение отвечает следствию из закона Гесса, выраженному и уравнением (2.24).

**5.3. в.** Ответ неправильный.

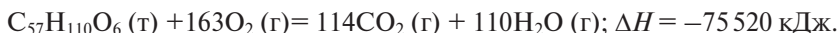
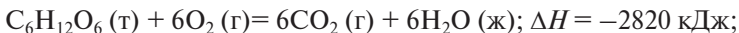
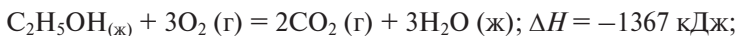
Величина  $H_T - H_{298}^\circ$  может быть получена сложением изменений энтальпий на отдельных стадиях перехода системы от стандартного состояния в заданное. В число суммируемых величин должны войти неодинаковые по абсолютной величине, но противоположные по знаку энтальпии испарения и охлаждения воды. См. замечание к п. 5.3б.

**6.1. в. Ответ неправильный.**

Найденная работа будет действительно полезной работой, составляющей часть полной работы, поскольку напряжение на клеммах работающего гальванического элемента обычно оказывается меньше значения э.д.с. Но в таком случае нельзя утверждать, что рассчитанная работа меньше максимальной полезной работы.

**6.2. в. Ответ неправильный.**

Энергетическую ценность продукта оценивают, рассчитывая энтальпии сгорания выбранного продукта в кислороде. Термохимические уравнения соответствующих процессов имеют вид:



Пересчет энтальпий сгорания выбранных продуктов на 1 грамм и их сравнение показывает ошибочность приведенного ответа.

**6.3. в. Ответ правильный.**

Разность изобарных теплоемкостей оценивается с учетом теплоемкостей отдельных участников. Поэтому ее знак определяется расчетом для каждого конкретного случая и поэтому может быть любым.

**7.1. в. Ответ неправильный.**

Энтропия является мерой неупорядоченности вещества. Молекулы пара свободно перемещаются в заданном объеме, что определяет высокую степень неупорядоченности пара в отличие от кристалла, где такие же молекулы фиксированы. Поэтому энтропии вещества, находящегося в разных агрегатных состояниях, различаются.

**7.2. в. Ответ неправильный.**

Сжиженный газ не является изолированной системой, так как окружающая среда производит над ним работу и получает от нее некоторое количество теплоты, связанной с энтропией известным соотношением  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  (2.44).

**7.4. в.** Ответ правильный.

Действительно, изменение энтропии, сопровождающее реакцию (2), положительно и велико, поскольку исходные реагенты находятся в твердом состоянии, а один из продуктов реакции газ. Это, в соответствии со вторым законом термодинамики, повышает меру неупорядоченности конечного состояния системы по сравнению с исходным состоянием.

**8.2. в.** Ответ неправильный.

Из (2.66 а) следует, что  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$ . Учитывая, что давление всегда положительно, на основе этой формулы никак нельзя заключить, что энергия Гельмгольца увеличивается.

**9.2. в.** Ответ неправильный.

Можно показать, что в общем случае  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ . Однако в случае конденсированных систем составляющая  $\Delta nRT$  равна нулю, что приводит к равенству  $\Delta G = \Delta A$ .

**10.4. в.** Ответ неправильный.

Если объем и температуру поддерживать постоянными, будет падать давление из-за потери газа.

**11.1. в.** Ответ неправильный.

В общем случае фактическая работа не может служить критерием «работоспособности» системы, поскольку сильно зависит от условий осуществления процесса. Например, реакция  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ , выполненная при прямом контакте реагентов не даст никакой фактической работы. Но эта же реакция, осуществленная в гальваническом элементе (см. рис. 2.1) позволяет выработать электрический ток и значит получить работу.

**11.2. в.** Ответ неправильный.

Расчет изменения энергии Гиббса реакции показывает, что  $\Delta_r G^\circ < 0$ . Поэтому согласно критериям, показанным в табл. 2.7, система не может находиться в равновесии.

**12.2. в.** Ответ неправильный.

Отношение изменения концентрации любого из реагентов к некоторому промежутку времени является лишь частным случаем выражения скорости при постоянном реакционном объеме (определяется как средняя скорость). Следует также иметь в виду, что средняя скорость не может дать значение скорости к выбранному моменту времени и существенно зависит от выбранного диапазона изменения концентраций и времени.

**12.3. в.** Ответ неправильный.

Константа скорости по определению представляет собой скорость реакции, протекающей при неизменной концентрации реагирующих веществ равной 1 моль/л. Это исключает приведенный ответ.

**15.1. в.** Ответ неправильный.

Используя принцип подвижного равновесия Ле Шателье, на основе предоставленной информации вполне можно судить о направлении реакции. Изучите параграф 4.3 настоящего пособия и дайте правильный ответ.

**15.2. в.** Ответ правильный.

Утверждение, что химические потенциалы любого компонента во всех фазах равновесной системы равны является важнейшей характеристикой химического потенциала.

**16.1. в.** Ответ неправильный.

По определению, компонент — это математический аналог понятия — одно из веществ, составляющих систему. При расчете числа компонентов следует учитывать число уравнений, определяющих соотношение между этими веществами. Предложенный ответ не учитывает, что в данном примере систему образуют четыре вещества, и она характеризуется уравнением  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ .

**16.2. в.** Ответ неправильный.

Система не является дивариантной. Она состоит из кристаллов соли и расплава этой соли (летучестью хлорида натрия можно пренебречь). Число компонентов  $k = 1$ , число фаз  $\Phi = 2$ , система находится при постоянной температуре, поэтому менять без изменения равновесия можно лишь давление. С учетом правила фаз Гиббса рассчитайте число степеней свободы правильно.

**18.1. в.** Ответ правильный.

См. комментарий к 18.1б

**18.2. в.** Ответ неправильный.

Давление насыщенного пара, по сути, является давлением фазового перехода (испарения) при данной температуре. При давлении пара менее 101 325 Па его можно считать идеальным газом. Учитывая, что объем пара этана много больше объема жидкого этана, рассчитайте по упрощенной форме уравнения Клаузиуса — Клайперона значения  $\Delta_{\text{исп}} H_i$  для заданных температур и получите правильный. ответ.

**18.3. в.** Ответ неправильный.

Выбранный ответ соответствует условиям равновесия при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Но в данном случае происходит испарение, которое характеризуется изменением объема системы. Поэтому изменение энергии

Гельмгольца должно определяться уравнением (2.64а)  $-p = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$ , преобразованного к виду  $\Delta A = \int_{v_1} (-p) dV$ .

**18.4. в.** Ответ правильный.

Поскольку содержание водяного пара в воздухе меньше, чем требуется для установления равновесия между жидкой водой и паром, вода будет самопроизвольно испаряться, уменьшая энергию Гиббса, вплоть до выравнивая значений энергии Гиббса в паре и жидкости.

**21.1. в.** Ответ неправильный.

В данном ответе не учтено разбавление растворов при их смешивании.

**21.2. в.** Ответ неправильный.

Увеличение ионной силы раствора связано с увеличением концентрации ионов без учета их связи с растворителем в составе сольватов. При этом появляются возможности перераспределения молекул растворителя между вновь поступившими и находящимися в растворе ионами, а также усиления процесса ассоциирования ионов. Поэтому увеличение ионной силы раствора электролита безусловно влияет на характер взаимодействий в растворе.

**22.3. в.** Ответ неправильный.

Выбранные условия не соответствуют оптимальной работе буфера. См. комментарий к 25.3б.

**23.1. в.** Ответ правильный.

См. пояснения к п. 23.1а.

**24.1. в.** Ответ неправильный.

Энергии активации прямой и обратной реакций не могут быть равными, поскольку в результате любой реакции поглощается или рассеивается в окружающую среду часть энергии реагирующих веществ.

**24.2. в.** Ответ неправильный.

Понятие механизм реакции относится к сложным реакциям. Это некоторая совокупность простых стадий. Поэтому некорректно связывать механизм реакции с константой скорости простой реакции.

**26.2. в.** Ответ неправильный.

Значения стехиометрических коэффициентов во многом определяются методическими особенностями представления уравнения химической реакции. Например, в записи термохимического уравнения они могут быть как целочисленными, так и дробными.

**27.2. в.** Ответ неправильный.

Активность ферментов возрастает лишь при небольшом увеличении температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрушению молекул фермента, а значит, и к падению его активности. С этим связано появление максимума на кривой зависимости активности фермента от температуры.

**28.1. в.** Ответ неправильный.

В соответствии с определением термина «электрод» от этого понятия нельзя отдалять понятия проводников первого и второго рода, которые находятся в контакте между собой. Будет ли электрод подключен к источнику питания или нет, в общем случае значения не имеет.

**28.3. в.** Ответ правильный.

Действительно, при такой записи гальванической цепи напряжение элемента, рассчитанное по соотношению (8.6)  $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}$  положительно, что согласно Соглашению (см. параграф 8.3) соответствует самопроизвольным процессам в элементе.

**30.1. в.** Ответ правильный.

Раствор  $\text{CuCl}_2$ , вследствие гидролиза, имеет  $\text{pH} < 7$ . При электролизе этого раствора на катоде выделяется медь. Это практически не влияет на pH среды.

**31.1. в.** Ответ правильный.

Действительно. При записи реальной коррозионной цепи слева в цепи должен находиться участок поверхности (аналог анода), материал которого окисляется, а справа участок (аналог катода), где идет восстановление вещества из окружающей среды.

В конкретном случае в зоне участка, на котором происходит окисление хрома по реакции:  $\text{Cr} - 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , появится достаточное количество ионов металла.

Это позволяет представить названный участок как электрод  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ . Зону участка, на котором идет восстановление вещества, можно представить, как второй электрод гальванической цепи.

В соответствии с условием задания на этом участке будут восстанавливаться ионы водорода (других активных ионов здесь нет), т.е. здесь как бы реализуется водородный электрод, для которого медь будет служить проводником 1-го рода. Внутренняя связь в этой цепи обеспечивается прямым контактом кристаллов меди и хрома, а внешняя подкисленной водной средой.

Процесс будет протекать самопроизвольно, если ему соответствуют положительные работа и напряжение. Расчет потенциала участка, где может протекать восстановление водорода  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  дает:



$$E_{\text{прав.}} = -0,059pH = -0,059 \times 4 = -0,236 \text{ В}.$$

Из принципа положительной работы и соотношения  $W_{\text{эл}} = zFE$  следует, что заданное для цепи:



направление процессов действительно имеет место, поскольку величина  $E > 0$ , т.е.  $E = E_{\text{прав.}} - E_{\text{лев.}} = -0,236 + 0,744 = 0,980 \text{ В}$ .

## Глоссарий

**Автокатализ** — катализ, в котором продукты реакции выступают в роли катализаторов данной реакции.

**Адсорбат** — вещество, которое уже было адсорбировано.

**Адсорбция** — самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз. Выделяют физическую (вандерваальсову) и химическую (хемосорбция) адсорбцию.

**Адсорбент** — адсорбирующее вещество.

**Адсорбтив** — адсорбирующееся вещество (возможный адсорбат).

**Азеотропные растворы** (нераздельнокипящие, азеотропы) — растворы, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и газовой фаз.

**Активатор** — вещества, ускоряющие ферментативную реакцию.

**Активность ( $a$ )** — эффективная концентрация ионов в растворе электролита, связанная с аналитической концентрацией ( $c$ ) соотношением:  $a = \gamma c$  (приведен пример для размерности активности и концентрации моль/л).

**Активные частицы** — любые частицы, обладающие повышенной энергией: атомы, обладающие неспаренными электронами, несольватированные ионы, возбужденные молекулы, радикалы.

**Ассоциаты** — непрочные соединения, образующиеся в достаточно концентрированных растворах электролитов вследствие электростатического взаимодействия сольватированных ионов. Ассоциаты могут быть нейтральными (двойники, квадруполь) и заряженными (тройники). Название частицы определяют соответственно числу связанных ионов.

**Вариантность системы** (число степеней свободы) — число внешних и внутренних факторов, влияющих на состояние системы, которые можно менять в определенных пределах без изменения числа или вида фаз.

**Вероятность термодинамическая ( $\omega$ )** — набор физически различных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние системы.

**Внутренняя энергия** — термодинамическая функция, представляющая сумму всех видов энергии микрочастиц составляющих некоторое тело

**Газ идеальный** — газ, состояние которого можно описать с помощью уравнения Менделеева — Клапейрона,  $pV = nRT$  (1.3).

**Гальванический элемент** — устройство, составленное из двух электродов (полуэлементов), связанных между собой посредством внутренней цепи с ионной проводимостью. Запись схемы гальванического элемента с использованием химических символов называют гальванической цепью.

## Давление

*осмотическое* — давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос растворителя через мембрану;

*пара* — давление в системе, содержащей в состоянии равновесия пар и жидкость; давление пара зависит только от температуры;

*парциальное газа* — давление, которое имел бы газ при данной температуре, если бы он один занимал весь объем газовой смеси.

**Дистилляция (перегонка)** — разделение на компоненты жидких смесей при нагревании или в условиях вакуума; процесс основан на отличии состава жидкости от состава образующегося из нее пара.

**Диффузия** — перенос вещества, под действием градиента химического потенциала:

*концентрационная* — диффузия под действием градиента концентрации определяется законами Фика.

## Законы

**Генри** — растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором (5.24):

$$c_i = Kp_i;$$

**Гесса** — утверждает, что тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от механизма реакции:

$$Q = \int_1^2 dH = \Delta H ;$$

**Дальтона** — наблюдаемое давление смеси идеальных газов  $p_{\text{общ}}$  равно сумме парциальных давлений отдельных газов  $p_i$  (1.2):

$$p_{\text{общ}} = \sum_{i=2}^{i=m} p_i ;$$

*действующих масс* (ЗДМ, основной постулат химической кинетики) — аналитические выражения ЗДМ имеют вид;

а) для гомогенных простых химических реакций (3.11):

$$v = k c_{A1}^{a1} c_{A2}^{a2},$$

где  $a_1, a_2$  — стехиометрические коэффициенты соответствующих реагентов,

б) гомогенных сложных химических реакций (3.11а):

$$v = k c_{A1}^{n1} c_{A2}^{n2} \dots c_{Ak}^{nk},$$

где  $n_1, n_2, n_k$  — частные порядки реакции по конкретным реагентам;

*Кирхгофа* — температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса:

$$d\Delta H = \Delta C_p dT:$$

*Коновалова*

*первый* — пар обогащается наиболее летучим компонентом,

*второй* — экстремумы на кривых общего давления пара (температур кипения) — состав соответствуют такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы пара и жидкости одинаковы;

*Лавуазье — Лапласа* — количество теплоты, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству теплоты, выделяющемуся при его образовании из простых веществ;

*разбавления Оствальда* (для бинарного электролита):

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{общ}}(AB)}{1 - \alpha};$$

*Рауля*

*первый* — относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества (5.18):

$$\frac{p_s^0 - p_s}{p_s} = N_i^{\text{ж}},$$

*второй* — в случае разбавленных растворов понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества (5.25), (5.25 а);

*сохранения энергии* — невозможно возникновение и уничтожение энергии; во всех явлениях природы энергия переходит из одной формы в другую, причем в строго эквивалентных количествах;

*термодинамики:*

*первый* — аналитическое выражение (2.15):

$$\delta Q = dU + p dV + \delta W,$$

*второй:*

- аналитическое выражение для обратимых процессов (2.34):

$$dS = \delta Q/T,$$

- формулировка А. Больцмана: самопроизвольно могут протекать те процессы, в которых система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное состояние,

*третий* — всякое вещество имеет конечную положительную энтропию, которая при абсолютном нуле может стать нулевой и действительно равна нулю в случае идеальной кристаллической решетки;

*Фика*

*первый* — для стационарной диффузии ( $dc_i/dx = \text{const}$ ) определяется соотношением (6.25):

$$\frac{dN_i}{d\tau} = -D_i S \frac{dc_i}{dx},$$

*второй* — для нестационарной диффузии ( $dc_i/dx \neq \text{const}$ ) определяется соотношением (6.26):

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2};$$

*фотохимической эквивалентности* (1912 г., А. Эйнштейн) — число молекул, которое подверглось фотохимическому превращению равно числу поглощенных квантов света.

**Изобара химической реакции** — отражает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении (4.19):

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

**Изотерма химической реакции** — определяет направление химической реакции (4.17):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod p_{B_i}^{b_i}}{\prod p_{A_i}^{a_i}}.$$

**Изотонический коэффициент** — характеристика, показывающая, во сколько раз возрастает общее число частиц (молекул, ионов) в растворе в результате диссоциации при растворении вещества (1.6):  $i = 1 + \alpha(n-1)$ .

**Ингибитор** — вещество, замедляющее реакцию; какой-либо процесс.

**Ионная сила (I)** — характеристика ионного состава раствора (6.10):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i z_i^2.$$

**Катализ** — химическая реакция, протекающая с участием катализаторов:

*кислотно-основной* — реакция, в которой катализатором является вещество, способное передавать или принимать протон,

*ферментативный* — реакция, в которой катализатором является фермент.

**Катализатор** — вещество, меняющее механизм химической реакции таким образом, чтобы она пошла по пути, требующему значительно меньшей энергии активации (что привело бы к увеличению скорости реакции).

**Квантовый выход (φ)** — отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. Для многих реакций величина φ значительно отличается от единицы.

**Кинетика химическая** — учение о механизмах и скоростях химических реакций (кинетика химических реакций), а также фазовых превращениях (кинетика гетерогенных процессов).

**Кинетика фазовых превращений** (кинетика гетерогенных превращений) — учение о скоростях и механизмах протекания фазовых превращений.

**Конвекция** — перемещение жидкой или газовой среды как целого (перемещение слоев вещества).

*свободная* — вызываемая градиентом концентрации,

*вынужденная* — совершаемая под действием внешних механических сил.

**Комплементарность** — в широком смысле слова это структурное соответствие любых молекул или участков молекул, обуславливающее образование специфических комплексов, например фермент-субстратного комплекса.

**Комплекс активированный** — промежуточный продукт, с образованием которого могут идти элементарные реакции на отдельных стадиях сложной химической реакции.

**Компоненты** — составляющие многофазную систему вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы.

### **Константа**

*диссоциации* ( $K_{\text{дисс}}$ ) — величина, соответствующая константе равновесия, для процесса диссоциации. Например, для реакции  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$  имеем (4.6):

$$K_{\text{дисс}} = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)},$$

*равновесия* (концентрационная,  $K_c$ ) — постоянная величина, характеризующая обратимую реакцию, показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции больше константы скорости обратной реакции (4.4):

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod c_{B_i}^{b_i}}{\prod c_{A_i}^{a_i}},$$

для идеального газа:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod p_{B_i}^{b_i}}{\prod p_{A_i}^{a_i}},$$

*скорости* ( $k$ ) — скорость химической реакции, при условии, что концентрации исходных веществ равны единице.

**Коррозия** — химическое, электрохимическое или биологическое взаимодействие любого физического тела с агрессивными компонентами окружающей среды. Следствием коррозии является разрушение тела и загрязнение среды:

*биологическая* — тип коррозии, вызываемой продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, простейших организмов и некоторых растений, состоит в том, что живые организмы, образуют колонии на поверхности изделия. Продуктами жизнедеятельности колонии являются вещества типа  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и др. Эти вещества взаимодействуют с изделием и разрушают его,

*химическая* — химическое взаимодействие физического тела с окружающей средой,

*электрохимическая* — взаимодействие проводника 1-го рода (обычно металла) с компонентами окружающей среды по электрохимическому механизму, в основе которого лежит образование микрогальванических пар, возникающих на поверхности проводника.

## Коэффициент

*активности* — безразмерная величина ( $g$ ,  $y$  или  $f$ ), равная отношению активности вещества к его аналитической концентрации, например для концентраций, выраженных в моль/л  $y = a/c$ ; характеризует степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных, для которых он равен единице,

*температурный*

*скорости реакции* (коэффициент Вант-Гоффа,  $\gamma$ ) — величина, показывающая, во сколько раз изменяется константа скорости при повышении температуры на  $10^\circ$  (отношение констант скоростей реакции при разных температурах.  $\gamma = k_{t+10}/k_t$ ; см. правило Вант-Гоффа),

*ЭДС* — параметр равный  $dE/dT$  ( $\Delta E/\Delta T$ ); служит для оценки зависимости ЭДС от температуры...

**Межмолекулярное взаимодействие** (вандерваальсовы силы) — слабые взаимодействия между молекулами, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей.

**Механизм химической реакции** — совокупность элементарных стадий, характеризующих данную реакцию.

**Миграция** — транспорт заряженных частиц (ионов, частиц дисперсной фазы) под действием электрического поля.

**Молекулярность** — число молекул, участвующих в элементарном акте. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные химические реакции.

**Напряжение гальванического элемента,  $E$**  (ЭДС гальванического элемента) — предельная разность электродных потенциалов при токе через элемент, стремящемся к нулю.

**Осмоз** — самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный раствор.

**Параметры состояния** — определенное свойство системы, которое является независимой переменной, характеризующей состояние системы:

*интенсивные параметры* — см. *переменные интенсивные*,

*экстенсивные параметры* — см. *переменные экстенсивные*.

## Переменные

*внешние, определяемые* свойствами и координатами тела в пространстве, зависящие от контактов системы с окружающей средой (например, масса  $m$ , количество компонента  $n$  напряженность электрического поля  $E$ );

*внутренние*, зависящие только от свойств самой системы (например, плотность  $\rho$ , внутренняя энергия  $U$ );



*интенсивные*, не зависящие от массы системы или числа частиц (например, температура  $T$ , плотность  $\rho$ , давление  $p$ );

*экстенсивные*, прямо пропорциональные массе системы или числу частиц (например, объем  $V$ , энергия  $U$ , энтропия  $S$ , *теплоемкость*  $C$ ). Отношение любых двух экстенсивных переменных является интенсивным параметром (например, молярная доля).

**Порядок реакции:** *частный* — показатель степени при концентрации одного из участвующих в реакции компонентов в уравнении закона действующих масс (3.11) или (3.11 а); *общий* — сумма частных порядков реакций.

## Потенциал

*диффузный* — разность потенциалов, возникающая на границе раздела между двумя растворами, которые различаются или по природе растворенного вещества или по его концентрации. Обладая разными электропроводимостями, ионы переносят различное количество зарядов через границу раздела, что и приводит к разности потенциалов;

*электродный (полуэлемента в гальванической цепи)* — ЭДС элемента, в записи цепи которого слева расположен стандартный водородный электрод, а справа рассматриваемый электрод; например, в случае цинкового электрода (обозначаемого  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ) схема элемента будет иметь вид:  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ | \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ;

*химический* — частная производная какой-либо термодинамической функции по количеству молей  $i$ -того компонента при постоянных количествах других компонентов, e.g. (2.73):

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{r,T,n} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{r,S,n} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n}$$

химический потенциал показывает, на сколько увеличивается значение термодинамической функции, характеризующей данную систему, при прибавлении к ней некоторого количества  $i$ -того компонента;

*электродный* — разность потенциалов, возникающая на границе разделяющей проводники первого и второго рода.

## Правило

*Вант-Гоффа* — при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$\frac{V(t_2)}{V(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

*ионной силы* — разбавленных растворов электролитов средний коэффициент активности электролита зависит от ионной силы раствора и не зависит от природы других находящихся в растворе ионов;

*фаз Гиббса* (закон равновесия фаз) — число степеней свободы  $n$  равновесной термодинамической системы, на которую влияют  $n$  внешних факторов равно числу независимых компонентов системы  $k$  минус число фаз  $\Phi$  плюс  $n$ ; в частном случае, если внешними факторами являются давление и температура, (5.4):  $C = k - \Phi + 2$ .

**Принцип Ле Шателье — Брауна** (принцип подвижного равновесия): если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, действовать извне, меняя какое-либо из условий, определяющее состояние равновесия, то усилится то из направлений процесса, протекание которого уменьшает эффект произведенного воздействия.

### **Принципы химической кинетики**

*детального равновесия* — при достижении химического равновесия для каждой стадии сложной реакции скорости прямой и обратной реакции равны;

*лимитирующей стадии* — суммарная скорость сложной реакции, включающей ряд последовательно протекающих стадий (стадия соответствует простой реакции) определяется скоростью наиболее медленной стадии;

*независимого протекания химических реакций* — при одновременном протекании нескольких химических реакций каждая из них независима от остальных и характеризуется своей независимой скоростью и независимым изменением концентраций (этот постулат нельзя применять для описания сопряженных реакций).

**Процесс** — изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров (последовательность состояний системы, ведущих от некоторого начального набора термодинамических переменных к конечному набору переменных):

*необратимый (неравновесный)* — в результате такого процесса невозможно вернуть систему и ее окружающую среду в исходное состояние;

*несампроизвольный* — происходящий только при затрате энергии;

*обратимый* — система проходит все стадии и в прямом, и в обратном направлениях, отклоняясь от положения равновесия на бесконечно малую величину;

*равновесный (квазистатический)* — происходящий под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;

*сампроизвольный* — не требующий затрат энергии для осуществления;

*циклический* — круговой процесс, в результате которого система многократно возвращается в, начальное состояние.

**Работа,  $\delta W$  или  $W$**  — макрофизическая форма перехода энергии от одной системы к другой; показывает количество затраченной или полученной энергии при взаимодействии макротел.

**Равновесие химическое** — разновидность состояния химической реакционной системы, характеризующееся равновесным составом системы, при котором между составляющими систему веществами протекают обратимые реакции, а также неизменностью во времени параметров состояния системы.

**Реакционное пространство** — область пространства, в пределах которой протекает химическая реакция. Для гомогенных реакций реакционным пространством является реакционный объем, для гетерогенных реакции — поверхность раздела фаз.

### **Реакции химические**

*бимолекулярные* — реакции, в которых в элементарном акте участвуют две молекулы;

*гетерогенные* — реакции, протекающие на границе раздела фаз;

*гомогенные* — протекающие в пределах одной фазы;

*мономолекулярные* — реакции, в которых в элементарном акте участвует только одна молекула;

*обратимые* — реакции, идущие в прямом и обратном направлении;

*параллельные* — реакции, в которых исходное вещество одновременно превращается в продукты разными путями;

*простые* — реакции, состоящие из множества элементарных актов;

*сложные* — реакции, механизм которых включает более одной стадии, причем в число стадий включаются стадии транспорта, адсорбции или десорбции реагирующих веществ, элементарные акты и т.д.;

*элементарные* — совокупность большого числа однотипных элементарных актов химического превращения;

*фотохимические* — разновидность цепных реакций, у которых инициирование процесса происходит под действием света. Механизмы фотохимических реакций включают две основные стадии: первичный акт (процесс, приводящий к образованию активных частиц или радикалов непосредственно под действием света) и вторичные процессы (активная частица либо сама вступает во взаимодействие с обычными молекулами, либо активирует другие молекулы, вступающие затем в реакцию (сенсбилизация);

*цепные* — реакции, протекающие с участием химически активных частиц, которые образуются в многократно повторяющихся стадиях; среди стадий: 1) зарождение (инициирование) цепи; 2) развитие цепи; 3) обрыв цепи.

**Ректификация** — непрерывный процесс разделения жидких смесей на фракции, различающиеся температурой кипения.

**Релаксация** — самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное.

**Система термодинамическая** — тело или совокупность тел, которые можно мысленно выделить из окружающей среды и которые могут взаимодействовать между собой или со средой, обмениваясь энергией и веществом:

*гетерогенная* — многофазная система между отдельными частями системы имеются границы (поверхности) раздела;

*гомогенная* — однофазная система, между отдельными частями системы отсутствуют границы (поверхности) раздела;

*закрытая* — система, в которой отсутствует массообмен с окружающей средой;

*изолированная* — система, в которой отсутствует какой либо обмен с окружающей средой;

*конденсированная* — система, состоящая из твердых или жидких фаз;

*однородная* — система, характеризующаяся одинаковыми свойствами во всех частях;

*открытая* — система, характеризующаяся обменом энергией и массой с внешней средой.

**Скорость химической реакции,  $v$**  — в общем случае производная степени завершенности реакции  $\xi$  по времени  $\tau$ , отнесенная к единичному объему  $V$  реакционного пространства (3.4):  $v = V^{-1} d\xi/d\tau = V^{-1} \nu_B^{-1} dn_B / d\tau$ ; в частном случае при  $V = \text{const}$  производная концентрации по времени, отнесенная к единичному объему (3.6):  $v = \pm \nu_i^{-1} dc_i / d\tau$ :

*удельная* (константа скорости)  $k_1$  — коэффициент пропорциональности между скоростью химической реакции и произведением концентраций в степенях, равных частным порядкам.

**Сольватация** — взаимодействие частиц растворенного вещества (ионов, молекул, частиц дисперсной системы) с молекулами растворителя. Приводит к образованию сольватной оболочки.

## Состояние

*критическое* — состояние вещества (или смеси веществ), возникающее при исчезновении различия между фазами, находящимися в равновесии друг с другом;

*лабильное* — состояние, при котором любое бесконечно малое возмущение вызывает конечное изменение системы;

*макроскопическое* — состояние, при котором система имеет достаточно большие размеры и длительное время существования;

*микроскопическое* (микросостояние) — определяется координатами частицы и скоростью ее движения;

*неравновесное* — состояние, при котором отсутствует равновесие;

*нестационарное* — состояние системы, в которой распределение значений параметров изменяется во времени;

*равновесное состояние*, в которое приходит система при отсутствии внешних воздействий. В нем система характеризуется неизменностью во времени любых характеристик и отсутствием потоков вещества и энергии;

*растворенных веществ* — гипотетическое состояние, при котором изменение парциальной энтальпии одномолярного раствора ( $c_m = 1 \text{ моль/кг}$ ) равнялось бы изменению парциальной энтальпии раствора при бесконечном разбавлении;

*стандартное* — состояние чистого вещества (в том числе устойчивой модификации кристаллического тела) при данной температуре и давлении 101 325 Па;

*стационарное* — характеризующееся, неизменным во времени, благодаря внешнему постоянному воздействию, распределением значений параметров во всех ее частях.

**Стандартные термодинамические функции** — величины, характеризующие процессы, все участники которых находятся в стандартном состоянии.

**Стандартная энтропия образования вещества** — стандартная энтропия такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, при этом каждое из них находится в термодинамически устойчивом состоянии.

**Соглашение о гальванических цепях и знаках электродных потенциалов** (европейская система) — система правил записи гальванических элементов и цепей, электродных реакций, определения ЭДС и потенциалов.

**Стандартный электродный потенциал** — потенциал полуэлемента, в котором происходит реакция восстановления.

**Степень диссоциации,  $\alpha$**  — доля продиссоциировавших молекул относительно исходного вещества.

**Степень завершенности реакции,  $\xi$**  — определяется выражением (3.3):  $d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$ , где  $\nu_B$  и  $n_B$  — стехиометрический коэффициент и количество вещества  $B_i$  соответственно.

## Теория

*активных столкновений Аррениуса* — теория элементарного акта, в основе которой лежит уравнение Аррениуса (7.2):  $k = k_0 e^{-Ea/R T}$ ; принимается, также, что химическое взаимодействие осуществляется при столкновении активных частиц, количество которых можно вычислить по формуле Максвелла — Больцмана (7.1):  $N_A = N_{\text{общ}} e^{-Ea/R T}$ ;

*каталитических ансамблей* — теория катализа, в которой принимается, что активным центром является группа свободных атомов на поверхности катализатора. Особенностью этих атомов является то, что они не встраиваются в кристаллическую решетку и могут передвигаться по поверхности в пределах некоторых областей миграции;

*мультиплетная* — теория катализа, объясняющая действие катализатора наличием геометрического и энергетического соответствие, между активным центром (мультиплетом) и реагирующими молекулами;

*переходного состояния (активированного комплекса)* — объясняет механизм элементарного акта с помощью схемы, включающей активированный комплекс (промежуточное соединение), а именно

*реагенты* " активированный комплекс  $\rightarrow$  продукты;

*электронная* — теория катализа, связывающая происхождение активных центров со свободными или слабо связанными электронами катализатора, которые способны перемещаться по поверхности катализатора, взаимодействуя с реагирующим веществом.

**Теплоемкость,  $C$**  — количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на 1 К:

*удельная* — теплоемкость, отнесенная к единичной массе;

*молярная* — теплоемкость, отнесенная к количеству вещества, равному молю.

**Теплота** — совокупность микрофизических процессов передачи энергии, микрофизическая форма перехода энергии от одной системы к другой.

**Термодинамика** — метод физики, который используют в химии для изучения взаимосвязей между изменениями свойств веществ, участвующих в химических процессах, и энергетическими характеристиками этих процессов.

**Термохимия** — наука, изучающая тепловые эффекты химических процессов.

**Транспортные явления** — перенос реагирующего вещества в реакционное пространство. Выделяют: диффузию, миграцию, конвекцию.

## Уравнение

Аррениуса (см. теория Аррениуса);

Гиббса — Гельмгольца (2.66):

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

изобары химической реакции (4.19):

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT} ;$$

изотермы химической реакции (4.17):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod P_{Bi}^{bi}}{\prod P_{Ai}^{ai}} ;$$

изохоры химической реакции (4.20):

$$\frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT} ;$$

Клаузиуса — Клапейрона (5.14):

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ;$$

*термохимическое* — стехиометрическое уравнение химической реакции, включающее конкретную величину теплового эффекта для данной реакции и указания на агрегатные состояния реагирующих веществ;

*фундаментальное уравнение термодинамики* (2.51):  $TdS = dU + \delta W + pdV$  (сокращенная форма).

## Условия

*нормальные* — температура 273,15 К, давление 101 325 Па;

*стандартные* — вещества в устойчивых модификациях при давлении 101 325 Па и данной температуре (обычно 298,15 К).

**Фаза** — совокупность всех однородных частей системы, ограниченных от другой части системы (фазы) поверхностью раздела, одинаковых по составу и любым физическим и химическим свойствам:

*конденсированная* — твердое или жидкое тело.

**Ферменты** — катализаторы биологического происхождения (все ферменты являются простыми или сложными белками), ускоряющие биохимические реакции. Действие ферментов отличает высокая специфичность.

Высокая специфичность ферментов обусловлена конформационной и электростатической комплементарностью между молекулами субстрата и фермента и уникальной структурой активного центра фермента, обеспечивающими «узнавание», высокое сродство и избирательность протекания одной какой-либо реакции из тысяч других химических реакций, осуществляющихся одновременно в живых клетках.

**Функции состояния системы** (термодинамические функции) — определенные свойства системы, характеризующие ее состояние:

*характеристические* — функции состояния, не зависящие от пути протекания процесса и вместе со своими производными по соответствующим параметрам позволяющие в явном виде выразить любые термодинамические свойства.

**Центр активный** — участок катализатора, обладающий специфическими свойствами. Особенно часто активными центрами являются неровности на поверхности катализатора, дефекты кристаллической решетки и пр.

**Цепные реакции** — реакции, характеризующиеся возникновением в каждом элементарном акте активной частицы, способной, в свою очередь, активировать другие молекулы реагентов.

**Число переноса** — отношение абсолютной скорости движения в электрическом поле катиона или аниона к сумме абсолютных скоростей движения катиона и аниона.

**Число степеней свободы** равновесной термодинамической системы — число параметров (концентрация, температура, давление и др.), которые можно произвольно менять, не выводя систему из состояния равновесия.

**Эбуллиоскопия** — метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерениях начала повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

**Экстракция** — извлечение из многокомпонентного раствора одного или нескольких компонентов с помощью растворителя, способного растворять только извлекаемые вещества.

**Эксэргия** (Exergon) — максимальная работа, которую может совершить термодинамическая система при переходе из заданного состояния в состояние равновесия с окружающей средой.



**Электролиты** — жидкие и твердые вещества с ионной электропроводностью.

**Электропроводность** — способность тела проводить электрический ток:

*удельная растворов электролитов* ( $\sigma$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  или  $\text{эс}$ ,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению;

*молярная* ( $\lambda$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1}$ ) — определяется как  $\lambda/c_B$ .

**Электрохимический ряд напряжений** — ряд (последовательное расположение) ионно-металлических электродов в порядке увеличения их стандартных потенциалов.

**Электрод** — устройство, представленное проводниками электрического тока первого и второго рода, находящимися в контакте между собой.

**Энергия** — мера способности тела совершать работу:

*активации* — наименьшее избыточное количество энергии (по сравнению с некоторой средней величиной), которой должна обладать частица (атом, молекула, ион, радикал), для того чтобы произошла химическая реакция;

*внутренняя*,  $U$  — сумма всех видов энергии микрочастиц (атомов, молекул, электронов и др.), составляющих тело, часть полной энергии системы, не учитывающая ее кинетическую и потенциальную энергии;

*Гельмгольца* (свободная энергия Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал) — полезная работа процесса при  $V, T = \text{const}$ ; часть внутренней энергии системы, которая может быть при  $V, T = \text{const}$  превращена в полезную работу, т.е.  $A = U - TS$  и  $W' = -dA$ ;

*Гиббса* (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса) ( $G$ ) — полезная работа процесса при  $p, T = \text{const}$ ; часть внутренней энергии системы, которая может быть при  $p, T = \text{const}$  превращена в полезную работу, т.е.  $G = H - TS$  и  $W' = -dG$ .

**Энтальпия** — термодинамическая функция состояния, изменение которой в изобарном процессе равно тепловому эффекту этого процесса.

**Энтропия** — термодинамическая функция состояния, определяющая меру рассеяния энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

**Эффект тепловой химической реакции** — теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции с участием моля реагирующего вещества.

## Литература

1. **Березин, И. В.** Практический курс химической и ферментативной кинетики / И. В. Березин, А. А. Клесов. — Москва: МГУ, 1976.
2. **Болдырев, А. И.** Физическая и коллоидная химия. — Москва: Высшая школа, 1974.
3. **Васильев, В. П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. — Москва: Высшая школа, 1982.
4. **Вознесенский, С. А.** Руководство к лабораторным работам по физической химии / С. А. Вознесенский, П. А. Ребиндер. — Москва; Ленинград: Госиздат, 1928.
5. **Гиндин, Л. М.** Экстракционные процессы и их применение. — Москва: Наука, 1984.
6. **Горбатова, К. К.** Биохимия молока и молочных продуктов. — Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
7. **Горшков, В. И.** Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — Москва: МГУ, 1993.
8. **Жуков, Б. Д.** Физическая химия. Краткий курс. — Новосибирск: НГТУ, 2010.
9. **Жуков, Б. Д.** Коллоидная химия. — Новосибирск: НГТУ, 2008.
10. **Жуков, Б. Д.** Физическая и коллоидная химия. Сборник лабораторных работ. — Новосибирск, 2012.
11. **Зимон, А. Д.** Физическая химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. — Москва: Химия, 2000.
12. Краткий курс физической химии / С. М. Кочергин, Г. А. Добренников, В. Н. Никулин [и др.]. — Москва: Высшая школа, 1978.
13. **Щукин, Е. Д.** Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина. — Москва: Высшая школа, 2004.
14. **Кубо, Р.** Термодинамика. Современный курс с задачами и решениями, составленный при участии Х. Ичимура, Ц. Усуи, Н. Хасизуме: пер. с англ.; под ред. Д. Н. Зубарева, Е. Е. Плакиды. — Москва: Мир, 1970.
15. Курс физической химии: в 2 т. / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин [и др.]; под общ. ред. Я. И. Герасимова. — Москва: Химия. 1964.
16. **Лабовиц, Л.** Задачи по физической химии с решениями / Л. Лабовиц, Дж. Арнс. — Москва: Мир, 1972.

17. **Мелвин Хьюз, Э. А.** Физическая химия: в 2 кн.: пер. с англ.; под ред. Я. И. Герасимова. — Москва: Издательство иностранной литературы, 1962.
18. **Менделеев, Д. И.** Основы химии. Т. 1. — Москва: Государственное научно-техническое издательство, 1931.
19. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. Полутом 2. — Москва: ВИНТИ, 1979.
20. **Путилов, К. А.** Термодинамика. — Москва: Наука. 1971.
21. **Рабинович, В. А.** Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Ленинград: Химия, 1977.
22. **Робинсон, Р.** Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс: пер с англ.; под ред. А. Н. Фрумкина. — Москва: Иностранная литература, 1962.
23. **Соляков, В. К.** Введение в химическую термодинамику. — Москва: Химия, 1974.
24. **Степин, Б. Д.** Применение международной системы единиц физических величин в химии. — Москва: Высшая школа, 1990.
25. Термодинамика. Сборник рекомендуемых терминов. Вып. 85. — Москва: Наука, 1973.
26. Технология продукции общественного питания. Физико-химические процессы, протекающие в пищевых продуктах при их кулинарной обработке. Т. 1 / А. С. Ратушный, В. И. Хлебников, Б. А. Баранов [и др.]. — Москва: Мир: Колос, 2004.
27. **Феттер, Н.** Электрохимическая кинетика. — Москва: Химия, 1967.
28. **Кузнецова, Е. М.** Физическая химия в вопросах и ответах / Е. М. Кузнецова, В. М. Байрамов, Н. В. Федорович, В. Ф. Шевельков. — Москва: МГУ, 1981.
29. Физическая химия: в 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.]. — Москва: Высшая школа, 1995.
30. **Эткинс, П.** Физическая химия. Т. 1: пер с англ.; под ред. К. П. Бутина. — Москва: Мир, 1980.
31. Химическая энциклопедия. — Москва: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1; 1990. Т. 2; Большая российская энциклопедия, 1992, Т. 3; 1995. Т. 4.
32. **Фрайфельдер, Д.** Физическая биохимия: пер с англ.; под ред. З. А. Шабаровой. — Москва: Мир, 1980.
33. **Франк-Каменецкий, Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — Москва: Наука, 1987.
34. **Sucha, L.** Solution Equilibria in Analytical Chemistry / L. Sucha, S. Kotrly. — New York: Van Nostrand Reinhold Company; Toronto: Melbourne, 1972.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Важнейшие физические и химические величины

| Название                                                              | Обозначение            | Единица                         |                               | Формула-определение                                                   | Ссылка**                      |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|                                                                       |                        | русская                         | международная                 |                                                                       |                               |
| Адсорбция:<br>абсолютная<br>избыточная<br>удельная                    | $A$<br>$\Gamma$<br>$a$ | моль/см <sup>2</sup><br>моль/г  | mol/cm <sup>2</sup><br>mol/g  | $A = n_i^s/s$<br>$\Gamma_i = (n_i^s - n_i^l)/s$<br>$\alpha = n_i^l/m$ | Табл. 5.5<br>Там же<br>Там же |
| Активность вещества (молярная)<br>Активности коэффициент<br>молярный, | $a_B$<br>$y$           | моль/л<br>безразмерн.           | mol/l                         | $\mu = \mu^\circ + RT \ln a_B$<br>$y = a_B / c_B$                     | [24], с. 44<br>Там же         |
| Время*                                                                | $t, \tau$              | с                               | s                             |                                                                       |                               |
| Вязкость<br>динамическая<br>кинематическая                            | $\eta$<br>$\nu$        | Па×с<br>м <sup>2</sup> /с, (Ст) | Pa×s<br>m <sup>2</sup> /s, St | $F = \eta s (du/dl)$<br>$\nu = \eta / \rho$                           | (3.9)<br>Табл. 3.3            |
| Давление идеального газа                                              | $p$                    | Па                              | Pa                            | $p = (n/V) RT$                                                        | [11], ч. 1,<br>с. 14          |
| Давление осмотическое                                                 | $\pi$                  | Па                              | Pa                            | $\pi = c_B RT$                                                        | (3.31)                        |
| Диффузии коэффициент вещества В                                       | $D_B$                  | м <sup>2</sup> /с               | m <sup>2</sup> /s             | $dm_B/dt = -D_B s (dc_B/dl)$                                          | (3.2)                         |
| Длина                                                                 | $L, l$                 | м                               | m                             |                                                                       |                               |
| Длина волны                                                           | $\lambda$              | см, нм                          | cm, nm                        |                                                                       |                               |
| Заряд электрический (количество<br>электричества)                     | $Q, q$                 | Кл                              | C                             | $q = I \times t$                                                      | [24], с. 68                   |

| Название                                                        | Обозначение              | Единица                                                       |                     | Формула-определение                                                                                                         | Ссылка**                         |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                                                 |                          | русская                                                       | международная       |                                                                                                                             |                                  |
| Количество вещества <b>B</b>                                    | $n(B)$                   | моль                                                          | mol                 | $n(B) = N(\text{ф.е.}, B)/N_A$                                                                                              | [24], с. 17                      |
| Количество теплоты                                              | $Q, \delta Q$            | Дж                                                            | J                   | $Q = \Delta U + W$ или $\delta Q = \Delta U + \delta W$                                                                     | [11], ч. 1, с. 20                |
| Концентрация молярная вещества <b>B</b>                         | $c_B$                    | моль / л, М                                                   | mol / l             | $c_B = n_B/V(p-p_a)$                                                                                                        | [24], с. 23                      |
| <b>М а с с а</b>                                                | $m$                      | кг, г                                                         | kg, g               |                                                                                                                             |                                  |
| Молярная доля растворенного вещества <b>B</b>                   | $\chi$                   | —                                                             |                     | $\chi = n_B / \sum n_i$                                                                                                     | [24], с. 26                      |
| Напряжение гальванического элемента (ЭДС)                       | $\varepsilon, E$         | В                                                             | V                   | $\varepsilon = \varphi(\text{пр}) - \varphi(\text{лев})$                                                                    | [24], с. 69                      |
| Напряжение электрическое                                        | $U$                      | В                                                             | V                   | $U = I \times R$                                                                                                            |                                  |
| Плотность вещества                                              | $\rho$                   | г / см <sup>3</sup>                                           | g / cm <sup>3</sup> | $\rho = m / V$                                                                                                              | [24], с. 52                      |
| Площадь (поверхность раздела фаз)                               | $S$                      | м <sup>2</sup>                                                | m <sup>2</sup>      |                                                                                                                             |                                  |
| Поверхностное натяжение, коэффициент                            | $\sigma$                 | Дж / м <sup>2</sup> Н / м                                     | N / m               | $\sigma = W / S$ , где $S$ — поверхность раздела фаз                                                                        | (5,3)<br>[24], с. 58,            |
| Потенциал: химический вещества <b>B</b> электродный             | $\mu(B)$<br>$\varphi$    | Дж / моль<br>В                                                | J / mol<br>V        | $\mu(B) = (\partial G / \partial n(B))_{p, T, n}$<br>$\varphi = \varphi^\circ + RT / zF \lg c_{\text{ок}} / c_{\text{вос}}$ | [24], с. 45<br>[11], ч. 2, с. 62 |
| Проводимость электрическая: удельная молярная вещества <b>B</b> | $\sigma$<br>$\lambda(B)$ | ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup><br>см <sup>2</sup> / (ом·М) | S / m<br>—          | $\sigma = \rho^{-1}$<br>$\lambda_B = \sigma_B / c_B$                                                                        | [24], с. 73<br>Там же            |
| Работа: расширения газа электрическая                           | $W$<br>$W_e$             | Дж, кДж<br>Дж, Кт·В                                           | J<br>J              | $W = p \Delta V$ или $\delta W = p dV$<br>$W_e = q (\varphi_1 - \varphi_2)$                                                 | [24], с. 43<br>Там же            |
| <b>Сила тока электрического</b>                                 | $i, I$                   | <b>A</b>                                                      | <b>A</b>            | $I = U / R$                                                                                                                 |                                  |
| Скорость химической реакции                                     | $\nu$                    | моль / с                                                      | Mol / s             | $\nu = \pm dc_B / \nu_B dt$ при $V = \text{const}$                                                                          | [11], ч. 2, с. 9                 |

| Название                                                     | Обозначение                  | Единица       |                              | Формула-определение                               | Ссылка**              |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
|                                                              |                              | русская       | международная                |                                                   |                       |
| Сопротивление:<br>электрическое<br>электрическое удельное    | $r, R$<br>$\rho$             | Ом<br>Ом·м    | $\Omega$<br>$\Omega \cdot m$ | $R = U / I$<br>$\rho = R \cdot s / l$             | [24], с. 72<br>Там же |
| Стехиометрический коэффициент<br>вещества $\nu$              | $\nu_B$                      | —             | —                            | —                                                 | —                     |
| <b>Температура</b><br>шкала Цельсия<br><b>шкала Кельвина</b> | $t$<br><b><math>T</math></b> | С<br><b>К</b> | $^{\circ}C$<br><b>К</b>      | $T = 273 + t$                                     |                       |
| Теплоемкость                                                 | $C$                          | Дж/К          | Дж/К                         | $C = \delta Q / dT$                               | [24], с. 41           |
| Энергия                                                      | $E$                          | Дж            | Дж                           |                                                   |                       |
| Энергия внутренняя                                           | $U$                          | Дж            | Дж                           | $Q = \Delta U + W$ или $\delta Q = dU + \delta W$ | [11], ч. 1,<br>с. 20  |
| Энергия Гиббса                                               | $G$                          | Дж, Дж/моль   | Дж, Дж/моль                  | $G = U + pV - TS$                                 | [11], ч. 1,<br>с. 40  |
| Энергия Гельмгольца                                          | $A$                          | Дж, Дж/моль   | Дж, Дж/моль                  | $A = U - TS$                                      | [11], ч. 1,<br>с. 40  |
| Энтальпия                                                    | $H$                          | Дж, Дж/моль   | Дж, Дж/моль                  | $H = U + pV$                                      | [11], ч. 1,<br>с. 22  |
| Энтропия                                                     | $S$                          | Дж, Дж/моль   | Дж, Дж/моль                  | $dS = \delta Q / T$ или $(S = k \ln \omega)$      | [11], ч. 1,<br>с. 36  |

*Примечания.* \* — жирным шрифтом выделены основные физические величины;

\*\* — н.р. — настоящая работа (ссылки на таблицы или уравнения).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Фундаментальные постоянные

| Постоянная                                                     | Обозначение      | Значение                                                                        |
|----------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Атомная единица массы                                          | а.е.м.           | $1,6606 \times 10^{-27}$ кг                                                     |
| Молярный объем идеального газа                                 | $V_o = RT_o/p_o$ | 22,4138 л/ моль                                                                 |
| Нормальная атмосфера                                           | $p$              | 101 325 Па                                                                      |
| Постоянная Авогадро                                            | $N_A$            | $6,02204 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>                                     |
| Постоянная Больцмана                                           | $k = R/N_A$      | $1,38066 \times 10^{-23}$ Дж/К                                                  |
| Постоянная Планка                                              | $h$              | $6,62618 \times 10^{-34}$ Дж·с                                                  |
| Постоянная Фарадея                                             | $F$              | $9,6484 \cdot 10^4$ Кл/моль                                                     |
| Электрическая постоянная                                       | $\epsilon$       | $8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф· м <sup>-1</sup>                                     |
| Универсальная газовая постоянная<br><i>Несистемные единицы</i> | $R$              | 8,31441 Дж/(К·моль)<br>82,0568 см <sup>3</sup> /(К·моль)<br>1,9872 кал/(К·моль) |