

И.А. СЕМИОХИН

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов геологических специальностей
высших учебных заведений

Издательство Московского университета
2001

УДК 541.1
ББК 24.5
С 30

Рецензенты:

Кафедра общей и неорганической химии МГАНГ им. И.М. Губкина
(зав. кафедрой доктор химических наук, профессор А.Г. Дедов);
доктор технических наук, профессор К.Н. Никитин
(МХТУ им. Д.И. Менделеева)

Семиохин И.А.

С 30 **Физическая химия: Учебник.** — Изд-во МГУ, 2001. — 272 с.

ISBN 5-211-03516-X

Настоящий учебник имеет целью дать представление о теоретических предпосылках, современном состоянии и практическом применении физической химии в геологии и почвоведении. В книге изложены основные законы и соотношения термодинамики, учение о фазовых, адсорбционных и химических равновесиях, основы теории растворов, термодинамики неравновесных процессов и химической кинетики, представления о равновесных и неравновесных свойствах растворов электролитов, понятия об электрохимических цепях и их электродвижущих силах (ЭДС), о применении метода ЭДС в химии и геологии.

Для студентов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области инженерной геологии, гидрогеологии, геокриологии и охраны геологической среды, а также почвоведов.

УДК 541.1
ББК 24.5

ISBN 5-211-03516-X

© Семиохин И.А., 2001

Настоящий учебник написан в соответствии с утвержденной программой курса физической химии для студентов геологических факультетов университетов и вузов.

Цель книги: дать студентам-геологам представление о теоретических основах, современном состоянии и практическом применении физической химии в геологии. В настоящее время большинство инженерно-геологических, гидрогеологических и геокриологических исследований требует от специалиста-геолога глубокого знания основ физической химии. В связи с этим в предлагаемом курсе особое внимание уделено таким вопросам, как основные законы и соотношения термодинамики, фазовые и химические равновесия, учение о растворах и адсорбции веществ, основы термодинамики неравновесных процессов и химической кинетики, представления об электрохимии растворов электролитов и электродвижущих силах (ЭДС) и о применении метода ЭДС в химии и геологии.

Задача книги: сформировать у студентов-геологов современные представления о свойствах водных растворов электролитов, о методах расчета фазовых и химических равновесий, о принципах решения ряда проблем неравновесных систем с помощью положений термодинамики неравновесных процессов и химической кинетики. Эти знания необходимы для обоснованного подхода к решению вопросов генезиса и формирования природных вод, грунтов и минеральных ассоциаций в целом, для применения известных законов и соотношений физической химии к различным соответствующим проблемам гидрогеологии, инженерной геологии, грунтоведения и геокриологии.

Автор весьма признателен профессорам А.Г. Дедову и К.Н. Никитину за рецензирование учебника и ценные замечания, высказанные ими, а также профессорам С.Д. Воронкевичу и О.М. Полтораку, просмотревшим рукопись и давшим ценные советы по ее улучшению.

Большую работу над рукописью выполнила редактор Г.М. Полежава. Ей и зав. редакцией И.И. Щехуре автор выражает свою благодарность.

Физическая химия -- наука, которая изучает физическими методами строение химических соединений, количественные закономерности и механизмы химических процессов. М.В.Ломоносов первым в мире (1752 г.) прочитал курс физической химии и дал определение физической химии как науки, "объясняющей на основе положений и опытов физических причину того, что происходит при химических операциях в смешанных телах". Это определение сохранило свой смысл до настоящего времени и является одним из наиболее объективных отражений предмета физической химии.

Физическая химия включает в себя несколько разделов, характеризующих направление развития этой науки и определяющих ее предмет. Это в первую очередь химическая термодинамика с ее тремя основными законами, фазовыми и химическими равновесиями и учением о растворах и адсорбции веществ. Сюда же относят и термодинамику неравновесных процессов, которая, по существу, является границей раздела между термодинамикой и кинетикой.

С помощью первого закона термодинамики удастся вычислять тепловые эффекты химических реакций и многих геологических процессов, таких, как процессы растворения и кристаллизации солей и минералов, выщелачивания горных пород и т.п., и определять влияние на тепловые эффекты внешних условий (температуры, давления, влияния примесей и т.д.). На основе второго и третьего законов определяют возможность и глубину протекания самопроизвольных процессов в заданном направлении.

В учении о химическом равновесии с помощью основных законов термодинамики можно определить условия равновесия, выход продуктов химических и геохимических процессов, например при разложении карбонатов, при формировании природных вод и минеральных ассоциаций, а также оценить влияние изменения внешних условий на смещение равновесия в системе.

Правило фаз и учение о растворах и адсорбции веществ исследуют структуру и важнейшие свойства равновесных систем в зависимости от их состава и внешних условий.

Термодинамика неравновесных процессов, в отличие от "обычной" термодинамики, исследует закономерности, связанные с протеканием неравновесных процессов, т.е. процессов, происходящих с конечной скоростью.

Химическая кинетика изучает скорости протекания химических процессов как в гомогенных, так и в гетерогенных системах, в замкнутом объеме и в потоке, а также влияние внешних условий на скорость и механизм реакций.

Электрохимия растворов изучает равновесные и некоторые неравновесные свойства растворов электролитов, особенно их активность и электропроводность, взаимодействие электрических явлений и химических реакций, связанное с работой различного типа электрохимических цепей, кинетику электрохимических процессов и другие вопросы.

Строение вещества включает в себя строения ядер, атомов, молекул и веществ в различных агрегатных состояниях и обычно (кроме строения молекул) рассматривается в курсах общей физики.

Законы термодинамики и полученные с их помощью общие соотношения являются основой физической химии. Поэтому изучение курса физической химии начинают обычно с рассмотрения основных законов термодинамики.

ГЛАВА I. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — учение о превращении одних форм энергии в другие. Термодинамической системой или просто системой называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии, которые отделены реальной или мысленной контрольной поверхностью¹ от окружающей среды. Изолированной системой называют такую систему, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом и имеет постоянный объем. Закрытой системой называют систему, не обменивающуюся с окружающей средой веществом. Наконец, открытой системой называют систему, которая обменивается с окружающей средой и энергией, и веществом, а также может изменять свой объем.

Совокупность изучаемых термодинамикой свойств системы характеризует ее состояние. Измеримые свойства системы, связанные с энергией и характеризующие ее состояние, называются термодинамическими параметрами состояния системы. К ним относятся температура, объем, давление, теплоемкость, внутренняя энергия, концентрация и др.

Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра состояния системы, называется термодинамическим процессом. Любая из термодинамических величин, служащих для характеристики процесса, называется термодинамическим параметром процесса. К ним относятся тепловой эффект процесса, изменение внутренней энергии и др.

§ 2. ОСНОВНАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Благодаря исследованиям Р.Майера, Дж.Джоуля и Г.Гельмгольца (1843—1847 гг.) было установлено, что “если в каком-либо процессе энергия одной формы движения исчезает, то вза-

¹ Контрольная поверхность необходима для составления уравнений баланса энергии, массы и других экстенсивных величин. С помощью этих уравнений осуществляется вывод всех термодинамических соотношений.

мен ее появляется энергия другой формы движения в строго эквивалентном количестве". Так, если в разных опытах механическую работу превращать в теплоту, то всегда из A кгм можно получить Q ккал тепла:

$$Q = A / J \text{ ккал,} \quad (1.1)$$

где J — механический эквивалент теплоты, постоянный и равный 427 кгм/ккал. Этот закон эквивалентных превращений энергии является частным случаем общего закона сохранения энергии, впервые высказанного в 1760 г. М.В. Ломоносовым. Вышеприведенная формулировка и является основной формулировкой первого закона термодинамики.

§ 3. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Внутренняя энергия системы характеризует общий запас энергии системы без учета кинетической энергии движения системы в целом и потенциальной энергии ее положения. Она включает в себя энергии всех видов движения (поступательного, вращательного, колебательного, электронного и ядерно-спинового), составляющих систему частиц (ядер, электронов, атомов, молекул, ионов и т.п.), а также энергию взаимодействия этих частиц и поверхностную энергию.

Внутренняя энергия является функцией состояния и зависит от вида и количества вещества и условий его существования. В настоящее время нет возможности определить абсолютное значение внутренней энергии системы, но можно измерить изменение ее в том или ином процессе:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.2)$$

Изменение внутренней энергии как функции состояния не зависит от вида пути процесса, а зависит только от конечного и начального состояний системы. В любом процессе приращение внутренней энергии ΔU какой-нибудь системы равно количеству сообщенной системе теплоты Q минус количество механической работы $A_{\text{мех}}$, совершенной системой над окружающей средой (рис.1):

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}}. \quad (1.3)$$

Если система находится в каком-то внешнем поле, которое производит другие формы работы (электрические, магнитные и т.п.), или если в самой системе возникают немеханические виды работ, например благодаря химическим реакциям, то уравнение (1.3) преобразуется в иную форму:

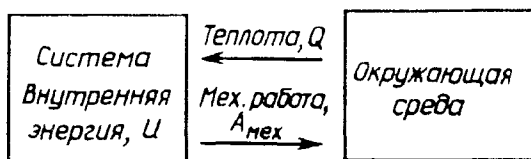


Рис.1. Представление об изменении внутренней энергии системы

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} + A' , \quad (1.4)$$

где символом A' обозначена сумма всех видов немеханических работ, называемых полезной работой. Все немеханические работы способствуют увеличению внутренней энергии системы, благодаря чему имеют одинаковый знак с изменением внутренней энергии в уравнении (1.4). В дальнейшем, если не будет оговорено особо, мы ограничимся учетом только механической работы (работы расширения) в различных соотношениях термодинамики. Соотношения (1.3) и (1.4) являются аналитическими выражениями первого закона термодинамики.

Для бесконечно малых изменений соотношения (1.3) и (1.4) можно записать в виде

$$dU = \delta Q - \delta A_{\text{мех}} , \quad (1.3a)$$

$$dU = \delta Q - \delta A_{\text{мех}} + \delta A' . \quad (1.4a)$$

Из этих уравнений видно, что только dU является полным дифференциалом как бесконечно малое изменение функции состояния, а δQ , $\delta A_{\text{мех}}$ и $\delta A'$ в общем случае полными дифференциалами не являются, поскольку их значения зависят от пути процесса.

В круговом процессе, в результате которого система возвращается в исходное состояние,

$$\oint \delta A_{\text{мех}} = \oint \delta Q , \quad (1.5)$$

если $A_{\text{мех}}$ и Q измеряются в одних и тех же единицах, например в джоулях. Из этого равенства следует, что

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A_{\text{мех}} = 0 . \quad (1.5a)$$

В изолированной системе по определению

$$\delta Q = 0 \text{ и } \delta A_{\text{мех}} = 0 . \quad (1.6)$$

Следовательно, при любых процессах, протекающих в изолированной системе

$$dU = 0, \int dU = 0 \text{ и } U = \text{const}, \quad (1.6a)$$

ее внутренняя энергия остается неизменной. Это — третья формулировка первого закона термодинамики, являющаяся применением закона сохранения энергии к определенным условиям и системам.

§ 4. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпия системы определяется простым соотношением

$$H \equiv U + pV, \quad (1.7)$$

где p — давление, а V — объем рассматриваемой системы. Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, вследствие чего бесконечно малое изменение энтальпии является полным дифференциалом и равно:

$$dH = dU + d(pV). \quad (1.7a)$$

При рассмотрении изохорных процессов (протекающих при постоянном объеме) удобнее пользоваться изменением внутренней энергии. Энтальпия оказывается полезной величиной при анализе изобарных процессов (протекающих при постоянном давлении).

§ 5. РАБОТА РАСШИРЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Мы будем считать механическую работу положительной, если она совершается системой над окружающей средой или над другой системой. Так, при расширении газа может быть получено то или иное количество работы $A_{\text{мех}}$. Максимальная механическая работа $A_{\text{м}}$ совершается газом в том случае, если в течение всего процесса внешнее давление лишь ничтожно малую величину отличалось от собственного давления газа, т.е. когда процесс протекает в равновесных условиях (является равновесным). Равновесным обычно называют процесс, в котором на всех стадиях его протекания система лишь бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия. Неравновесными называют процессы, после протекания которых систему нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в ней не осталось каких-либо изменений.

Рассмотрим равновесное расширение идеального газа в цилиндре постоянного сечения Ω (рис.2).

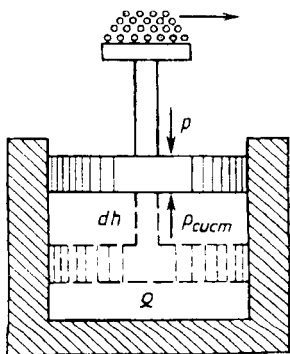


Рис.2. Работа расширения газа

Если p — внешнее давление, dh — бесконечно малое смещение поршня, то механическая работа, совершаемая газом, будет равна произведению $p\Omega$ на путь dh :

$$\delta A_{\text{мех}} = p\Omega dh = pdV, \quad (1.8)$$

так как $\Omega dh = dV$ — изменение объема.

При неравновесном процессе $p_{\text{внешн}} \neq p_{\text{сист}}$, вследствие чего при неравновесном расширении газа

$$\delta A_{\text{мех}} < p_{\text{сист}} dV = \delta A_{\text{м}}, \quad (1.9)$$

а при неравновесном сжатии газа

$$|\delta A_{\text{мех}}| > |p_{\text{сист}} dV| = \delta A_{\text{м}},$$

или снова

$$\delta A_{\text{мех}} < p_{\text{сист}} dV = \delta A_{\text{м}}, \quad (1.9a)$$

т.е. в обоих случаях работа неравновесного процесса меньше работы равновесного процесса, которую по этой причине называют максимальной.

Для конечного изменения в системе, например объема от V_1 до V_2 в равновесном процессе, максимальная работа будет равна

$$A_{\text{мех}} = \int_{V_2}^{V_1} p_{\text{сист}} dV. \quad (1.10)$$

Для интегрирования этого уравнения необходимо знать зависимость давления от объема и температуры, т.е. уравнение состояния газа.

Ограничимся применением уравнения (1.8) к 1 молю идеального газа и рассмотрим последовательно четыре важнейших типа процессов: изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный.

В изохорном процессе, когда объем постоянен,

$$dV = 0 \text{ и } A_{\text{мех}} = 0. \quad (1.10a)$$

В изобарном процессе, когда давление постоянно,

$$A_{\text{мех}} = p_{\text{сист}}(V_2 - V_1) . \quad (1.11)$$

Для одного моля идеального газа согласно уравнению Клапейрона—Менделеева:

$$pV_2 = RT_2 \text{ и } pV_1 = RT_1 , \quad (1.12)$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная $8,134 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 1,987 \text{ кал/моль}\cdot\text{К} = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$.

Из уравнений (1.11), (1.12) получаем:

$$A_{\text{мех}} = R(T_2 - T_1) . \quad (1.13)$$

На рис.3 работа изобарного процесса представлена площадью под прямой BF , т.е. площадью прямоугольника BFV_2V_1 .

В изотермическом процессе, когда температура постоянна и давление поэтому будет обратно пропорционально объему ($p=RT/V$), из уравнения (1.10) имеем:

$$A_{\text{мех}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = RT \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.14)$$

Графически равновесный изотермический процесс изобразится равносторонней гиперболой CD , а работа в таком процессе — площадью под изотермой BF' .

Адиабатное расширение газа отвечает условию: $Q = 0$, когда газ не принимает и не отдает тепла окружающей среде. Поэтому согласно уравнению (1.3)

$$A_{\text{мех}} = -\Delta U = U_1 - U_2 , \quad (1.15)$$

т.е. вся работа производится за счет уменьшения внутренней энергии системы. Внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от давления, ни от объема и является линейной функцией температуры:

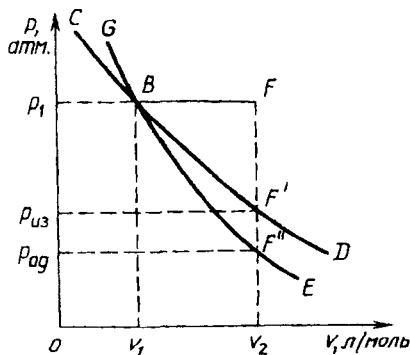


Рис.3. Схематическое изображение работы расширения идеального газа

$$dU = C_V dT . \quad (1.16)$$

Здесь коэффициент пропорциональности C_V равен изохорной теплоемкости газа. В небольшом интервале изменения температур можно принять, что C_V не зависит от температуры, тогда

$$U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) , \quad (1.16a)$$

$$A_{\text{мех}} = C_V(T_1 - T_2) . \quad (1.16b)$$

Графически адиабатный процесс изобразится кривой GE , идущей круче изотермы CD , а рассматриваемая работа будет определяться площадью под адиабатой BF'' .

В общем случае элементарную работу системы, по аналогии с уравнением (1.8), можно записать в виде произведения обобщенной силы P_k на изменение обобщенной координаты x_k :

$$\delta A_k = P_k dx_k . \quad (1.17)$$

В этом соотношении параметры x_k зависят от размеров системы и являются вследствие этого экстенсивными параметрами (факторами емкости), к ним относятся V, S, e, Ω, \dots . Обобщенные силы P_k не зависят от размеров системы и являются поэтому интенсивными параметрами (факторами интенсивности), к ним относятся $p, T, \varphi, \sigma, \dots$

С учетом других видов работы, кроме механической, уравнение (1.4a) приобретает вид:

$$dU = \delta Q - \delta A_{\text{мех}} + \sum_k P_k dx_k . \quad (1.18)$$

Например, для системы, находящейся в электрическом поле, с учетом работы расширения и силы поверхностного натяжения σ уравнение (1.4a) конкретизируется в следующей форме:

$$dU = \delta Q - pdV + \varphi de + \sigma d\Omega , \quad (1.18a)$$

где φ — потенциал электрического поля; e — переносимый заряд в этом поле; Ω — величина образующейся поверхности.

В равновесных процессах, как будет показано ниже (см. уравнение 2.1),

$$\delta Q = TdS ,$$

поэтому уравнение (1.18а) может быть представлено в виде

$$dU = TdS - pdV + \varphi de + \sigma d\Omega . \quad (1.18б)$$

В этом уравнении, по аналогии с другими силами (p , φ , σ), температура T также играет роль обобщенной силы теплообмена (а энтропия S — обобщенной координаты теплообмена).

Чтобы установилось тепловое равновесие между некоторыми системами, необходимо выравнивание обобщенных сил теплообмена, т.е. их температур. Р.Фаулер показал, что если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а последняя, в свою очередь, с системой С, то системы А и С будут также находиться в тепловом равновесии. Поэтому из соотношений:

$$T_A = T_B \quad \text{и} \quad T_B = T_C$$

следует, что и $T_A = T_C$.

Это утверждение получило название нулевого закона термодинамики вследствие того, что он был сформулирован после открытия других законов термодинамики.

§ 6. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПРОЦЕССА

В термодинамике положительной считается теплота, подводимая к системе (поглощенная системой от окружающей среды или от другой системы), и отрицательной — теплота, выделяемая системой в окружающую среду (или отдаваемая другой системе). Из уравнений (1.4а) и (1.8) следует:

$$\delta Q = dU + pdV - \delta A' . \quad (1.19)$$

Во многих процессах работа совершается только против сил внешнего давления, тогда

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + pdV, \\ Q &= \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} pdV . \end{aligned} \quad (1.20)$$

Для изохорных процессов уравнение (1.20) приобретает вид

$$\begin{aligned} \delta Q_v &= dU, \\ Q_v &= \Delta U = U_2 - U_1 . \end{aligned} \quad (1.20а)$$

В изобарных процессах

$$\delta Q_p = dU_p + p dV . \quad (1.206)$$

Однако при $p = \text{const}$

$$dU_p + p dV = d(U + pV)_p = dH_p , \quad (1.21)$$

откуда

$$\delta Q_p = dH_p ,$$

$$Q_p = \Delta H_p = H_{2,p} - H_{1,p} . \quad (1.21a)$$

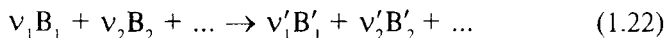
Поскольку ΔH слабо зависит от давления, можно принять $\Delta H_p \approx \Delta H$ при не очень высоких давлениях и тогда

$$Q_p = \Delta H . \quad (1.216)$$

Величины Q_v и Q_p называют тепловыми эффектами изохорных и изобарных процессов. Они равны соответственно изменениям внутренней энергии и энтальпии системы и так же, как последние, не зависят от того, будет ли процесс равновесным или неравновесным.

§ 7. ЗАКОН ГЕССА

Чаще тепловым эффектом называют теплоту, выделяемую или поглощаемую в изохорном или изобарном процессе, если процесс протекает неравновесно, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества перед реакцией. В этом случае имеет силу закон постоянства сумм теплот реакций, установленный Г.Гессом в 1836 г., т.е. до открытия первого закона термодинамики. Согласно закону Гесса, "если из данных исходных веществ B_1, B_2, \dots различными путями получать определенные продукты реакции B'_1, B'_2, \dots , то независимо от вида промежуточных путей суммарный тепловой эффект реакции



для различных возможных путей будет одним и тем же".

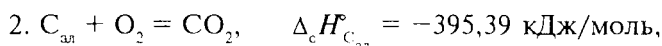
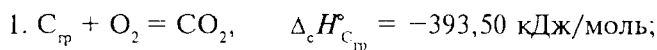
Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты процессов в тех случаях, когда их трудно измерить в определенных условиях или когда в этих условиях нельзя осуществить тот или иной процесс. Он применим и к химическим, и к физическим процессам, таким как процессы испарения, адсорбции, растворения, кристаллизации веществ и т.п. Однако его применение требует строгого соблюдения ряда условий. Прежде всего

должны быть одинаковыми химический состав, агрегатное состояние и кристаллическая модификация каждого из реагентов, вводимых в реакцию или получаемых при разных путях проведения процесса.

Обычно широко пользуются значениями тепловых эффектов, отнесенных к температуре 25°C (298,15 К) и давлению 1 атм, причем предполагают, что в этих условиях многие газы подчиняются законам идеальных газов, т.е. обладают свойствами, присущими им при давлении, стремящемся к нулю. Такие тепловые эффекты реакций называются стандартными и обозначаются в виде ΔH_{298}° . Поскольку в химии и геологии чаще встречаются изобарные процессы, в дальнейшем, если не будет оговорено особо, будем пользоваться обозначениями ΔH как формой выражения тепловых эффектов процессов.

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, т.е. с уравнениями реакций, для которых указаны тепловые эффекты, можно оперировать так же, как с обычными алгебраическими уравнениями. Расчеты часто производят следующим образом. Определяют, какие алгебраические действия надо выполнить, чтобы из приведенных уравнений, связывающих исходные вещества, получить искомое уравнение для определенного числа молей продуктов реакции. Проведя затем аналогичные алгебраические действия с тепловыми эффектами, соответствующими данным реакциям, получают искомую величину суммарного теплового эффекта реакции, обычно в расчете на 1 моль одного из продуктов реакции.

Пример 1.1. Определить ΔH полиморфного превращения 1 моля графита в алмаз при стандартных условиях, если известны теплоты сгорания графита и алмаза при 298,15 К и 1 атм:



где индекс “с” при ΔH° происходит от слова “combustion” (сгорание). Запишем реакцию полиморфного превращения графита в алмаз:



Решение. Графический расчет $\Delta H_{3,298}^\circ$ изображен на рис.4.

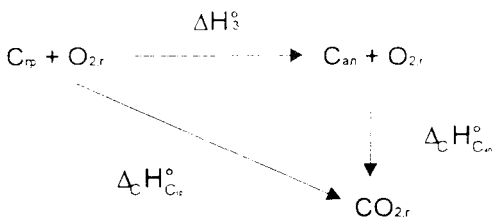


Рис.4. Графический расчет теплоты полиморфного превращения графита в алмаз

Расчет показывает, что

$$\Delta H_{3,298}^{\circ} = \Delta_c H_{C_{гр}}^{\circ} - \Delta_c H_{C_{ал}}^{\circ} = 1,89 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, процесс превращения графита в алмаз при стандартных условиях (если бы он имел место) должен был происходить с поглощением небольшого количества тепла.

§ 8. ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ

Теплотой сгорания любого неорганического вещества обычно называют тепловой эффект полного окисления этого вещества кислородом с образованием высших оксидов элементов, входящих в данное вещество, или соединений этих высших оксидов. Для органических веществ теплотой сгорания называется тепловой эффект окисления какого-то вещества с образованием газообразных оксида углерода (IV), азота (N_2) и оксида серы (IV), жидкой воды, водного раствора соляной кислоты $HCl \cdot aq$ и др. Знак "aq" обозначает большое количество воды в растворе.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект любой реакции равен разности между теплотами сгорания исходных веществ и продуктов реакции, взятыми с соответствующими стехиометрическими коэффициентами:

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta_c H_i - \sum \nu'_i \Delta_c H'_i. \quad (1.23)$$

§ 9. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

Теплотой образования называют тепловой эффект образования данного соединения из простых веществ. Согласно решению Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) стандартные теплоты образования простых веществ

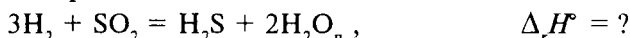
принимаются равными нулю: $\Delta_f H_i^{\circ} = 0$, где индекс “f” при ΔH° означает “formation” (образование). К простым веществам относят инертные газы, газообразные двухатомные молекулы (H_2 , N_2 , O_2), устойчивые при стандартных условиях аллотропные модификации металлов и неметаллов (C_p , S_p , P_k и т.п.).

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект любой реакции равен разности между теплотами образования всех продуктов реакции и теплотами образования всех исходных веществ, умноженными на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H = \sum v_i' \Delta_f H_i' - \sum v_i \Delta_f H_i. \quad (1.24)$$

Теплоты образования, сгорания и других процессов (расщепления, испарения и т.п.) относятся обычно к одинаковым условиям, чаще всего к 298,15 К и 1 атм. Как стандартные тепловые эффекты они вычислены для многих тысяч веществ и собраны в специальные таблицы. Названия некоторых наиболее доступных справочников приведены в конце книги в списке литературы.

Пример 1.2. При охлаждении рудообразующих флюидов протекает реакция восстановления оксида серы (IV) водородом до сероводорода:



Здесь индекс “п” при H_2O означает “пар”, а индекс “r” при ΔH° означает “reaction” (реакция). Вычислить $\Delta_r H_{298}^{\circ}$, если известны стандартные теплоты образования всех компонентов данной реакции.

Вещества	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
SO_2	-296,90
H_2S	-20,17
H_2O_p	-241,83

Решение. В соответствии с уравнением (1.24) получаем:

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_f H_{H_2S}^{\circ} + 2\Delta_f H_{H_2O_p}^{\circ} - \Delta_f H_{SO_2}^{\circ} = -206,93 \text{ кДж/моль } SO_2(H_2S).$$

На рис.5 приведена графическая схема расчета теплоты реакции.

Если после реакции образующийся водяной пар сконденсировать в жидкую воду, получим дополнительно (в виде теплоты конденсации) 44,0 кДж/моль, т.е. на 2 моля H_2O - 88,0 кДж. Благодаря этому тепловой эффект реакции (но с образованием уже 2 молей жидкой воды) увеличится до значения: $\Delta_r H^{\circ} = -294,93$ кДж/моль $SO_2(H_2S)$.

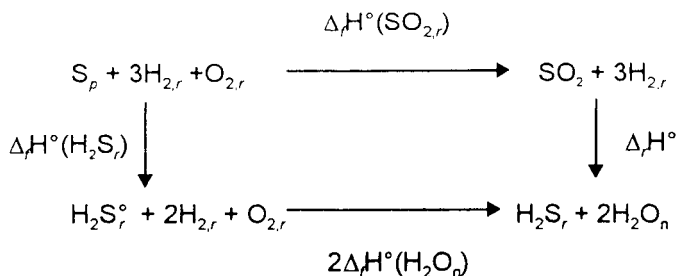
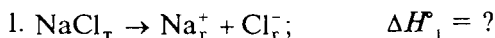


Рис.5. Схема расчета теплоты реакции через теплоты образования реагентов

§ 10. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ЦИКЛ БОРНА—ХАБЕРА

Циклы, подобные изображенным на рис. 4, 5, позволяют легко вычислять теплоту любого из входящих в них процессов. Так, с помощью цикла Борна—Хабера (см. рис. 6) можно определить энергию кристаллической решетки — энергию, поглощаемую при разрушении 1 моля кристаллического вещества с образованием одноатомных газообразных ионов.

Пример 1.3. Вычислим стандартное значение энергии кристаллической решетки поваренной соли (NaCl), т.е. в некотором приближении тепловой эффект (энтальпию) процесса разрушения этой решетки:



Из справочников известны стандартные тепловые эффекты следующих процессов.

2. Возгонка Na_r и диссоциация Cl_2 на атомы:



Суммарный тепловой эффект процесса (2) равен:

$$\Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_{2a} + \Delta H^\circ_{2б} = 230,08 \text{ кДж.}$$

3. Ионизация атомов натрия и хлора:



Суммарный тепловой эффект процесса (3) равен:

$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_{3a} + \Delta H^\circ_{3б} = 130,96 \text{ кДж.}$$

§ 11. ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ

Теплота, поглощаемая или выделяемая при растворении 1 моля вещества В в “ n ” молях растворителя А (при условии, что раствор приведен к первоначальной температуре), называется интегральной теплотой растворения и обозначается в виде

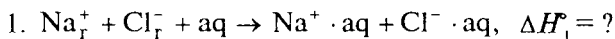
$$\Delta H_n = \Delta H(n, A, B). \quad (1.25)$$

Эта теплота является функцией числа молей растворителя и внешних условий (температуры и, в меньшей мере, давления).

Теплота растворения 1 моля вещества В в очень большом количестве растворителя А (для водных растворов солей $n = 200\text{--}800$), когда дальнейшее прибавление растворителя не вызывает тепловых изменений, называется теплотой растворения при бесконечном разведении и обозначается в виде ΔH_∞ .

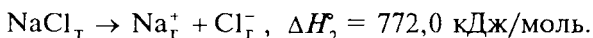
Зная теплоту растворения соли и энергию (теплоту разрушения) кристаллической решетки, можно определить теплоту сольватации соли, т.е. теплоту образования сольватных оболочек вокруг ионов соли при их взаимодействии с растворителем.

Пример 1.4. Определить стандартную теплоту гидратации 1 моля NaCl, т.е. тепловой эффект процесса:

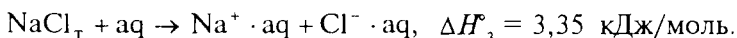


Из справочников известны стандартные тепловые эффекты следующих процессов.

2. Энтальпия разрушения кристаллической решетки NaCl_T:



3. Теплота растворения NaCl_T :



Решение. Используем для расчета цикл, изображенный на рис.7.

Расчеты показывают, что стандартная теплота гидратации NaCl_T равна: $\Delta H_1^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = -768,7 \text{ кДж/моль.}$

Из расчетов видно, откуда берется энергия, необходимая для разрушения кристаллической решетки при ее растворении в воде или в другом растворителе.

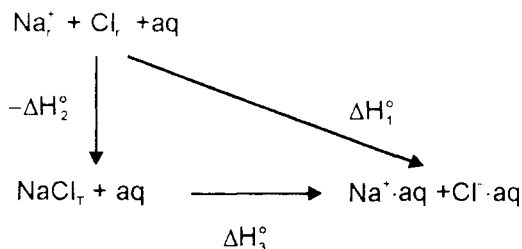


Рис.7. Схема расчета стандартной теплоты гидратации NaCl

§ 12. ПОНЯТИЕ О ТЕПЛОЕМКОСТЯХ ВЕЩЕСТВ

Теплоемкостью системы (или тела) называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры. Предполагается, что нагревание не приводит ни к фазовым превращениям, ни к изменению химического состава системы (к реакции).

Теплоемкость, отвечающая бесконечно малому приращению температуры по пути $x = \text{const}$, называется истинной теплоемкостью и обозначается в виде:

$$C_x = \delta Q_x / dT. \quad (1.26)$$

Средняя теплоемкость в интервале температур $T_1 - T_2$ равна:

$$\bar{C}_x = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \delta Q_x. \quad (1.27)$$

Зная \bar{C}_x , можно вычислить истинную теплоемкость:

$$C_x = \frac{d}{dT} \{ \bar{C}_x (T_2 - T_1) \}, \quad (1.27a)$$

и, наоборот, зная C_x , можно вычислить среднюю теплоемкость:

$$\bar{C}_x = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_x dT. \quad (1.27b)$$

Теплоемкость, рассчитанная на 1 моль вещества, называется мольной, а на единицу массы — удельной теплоемкостью. В зависимости от условий нагрева различают несколько

видов теплоемкостей. Так, для изохорного нагрева в соответствии с уравнением (1.2а) имеем:

$$C_v = \delta Q_v / dT = (\partial U / \partial T)_v . \quad (1.28)$$

В этом случае сообщаемая веществу теплота увеличивает его внутреннюю энергию. Для изобарного процесса, согласно уравнению (1.21а), запишем:

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p . \quad (1.29)$$

В этом процессе наряду с расходом теплоты на повышение внутренней энергии вещества производится еще работа против сил внешнего давления вследствие изобарного расширения вещества при повышении температуры на 1 градус. Эквивалентом этой работы является затраченное дополнительное количество теплоты. Поэтому всегда $C_p > C_v$, причем

$$C_p - C_v = A_{\text{мех}} , \quad (1.30)$$

где $A_{\text{мех}} > 0$. Для идеального газа эту работу нетрудно определить. Действительно, как было показано ранее, работа изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагреве его на 1 градус равна:

$$A_{\text{мех}} = \int_T^{T+1} p dV = \int_T^{T+1} R dT = R . \quad (1.30a)$$

Следовательно, учитывая уравнение (1.30) для идеального газа, получим $C_p - C_v = R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Для конденсированных веществ, у которых $dV \rightarrow 0$, $C_p \sim C_v$.

Теплоемкость веществ в области не очень низких температур ($T \geq 100 \text{ К}$) повышается с ростом температуры в соответствии со “степенным” законом вида:

$$C_p = a + bT + dT^2 ,$$

или

$$C_p = a' + b'T + d'T^{-2} . \quad (1.31)$$

Правда, для жидких тел наблюдается практически линейная зависимость теплоемкости от температуры:

$$C_{p,\text{ж}} = a + bT . \quad (1.31a)$$

§ 13. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Согласно принципу равномерного распределения энергии по степеням свободы на одну степень свободы идеального газа приходится энергия

$$U_1 = \frac{1}{2} RT \quad (1.32)$$

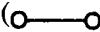
и теплоемкость

$$C_{V,1} = \frac{1}{2} R = 4,157 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \quad (1.33)$$

Для частиц одноатомного идеального газа, обладающих только тремя степенями свободы поступательного движения, изохорная и изобарная молярные теплоемкости будут равны:

$$C_{V,3} = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \quad (1.34)$$

$$C_p = C_{V,3} + R = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Для частиц двухатомного идеального газа, которые можно представить в виде твердой гантели () к трем степеням свободы поступательного движения добавляются две степени свободы вращательного движения¹ атомов молекулы около центра масс. В результате для двухатомных молекул идеального газа при средних температурах получаем:

$$C_{V,5} = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \quad (1.35)$$

$$C_p = C_{V,5} + R = \frac{7}{2} R = 29,099 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

При более высоких температурах связь между атомами в молекуле ослабляется и атомы могут совершать колебательные движения как гармонические осцилляторы вдоль соединяющей их линии. Вследствие этого к пяти степеням поступательного и вращательного движения двухатомной молекулы добавятся еще две степени свободы колебательного движения, обусловленные кинетической (1) и потенциальной (1) энергиями колебания осциллятора. Благодаря этому теплоемкости двухатомных молекул при высоких температурах могут возрасти до следующих значений:

$$C_{V,7} = \frac{7}{2} R = 29,099 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \quad (1.36)$$

$$C_p = C_{V,7} + R = \frac{9}{2} R = 37,413 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

¹ Вращение вокруг оси, проходящей через точечные частицы, дает незначительную энергию, вследствие чего эта энергия и не учитывается в общем запасе энергии молекулы.

У нелинейных трехатомных и многоатомных молекул идеальных газов при средних температурах к пяти степеням свободы добавляется еще одна вращательная степень свободы, так что их теплоемкости становятся равными:

$$C_{V,6} = \frac{6}{2} R = 24,942 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (1.37)$$

$$C_p = C_{V,6} + R = 4R = 33,256 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Приведенные выше формулы (1.34), (1.35) и (1.37) дают значения, хорошо совпадающие с опытными для разреженных реальных газов, близких по свойствам к идеальным газам. В то же время опыты показывают, что теплоемкости меняются не скачком при повышении температуры, как следовало бы ожидать на основании формул (1.35) и (1.36), а постепенно, что объясняется переходом в другой режим движения (вращение, колебание) не сразу всех молекул, а лишь некоторой их доли. Так, для молекул водорода можно наблюдать, что: $C_V \approx 3/2 R$ при $T \approx 50 \text{ К}$, $C_V \approx 5/2 R$ при $T \approx 400 \text{ К}$ и $C_V \approx 7/2 R$ при $T \approx 3000 \text{ К}$. В промежутках между этими температурами теплоемкость меняется в соответствии со степенными законами (см. 1.31).

§ 14. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для металлов при не очень низких температурах действует правило Дюлонга - Пти, согласно которому атомная теплоемкость металлов равна:

$$C_V = 6,2—6,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 25,9—26,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (1.38)$$

Теплоемкость неметаллов при этих условиях значительно меньше теплоемкости металлов. Так, например, теплоемкость бора равна:

$$C_{V,B} = 3,31 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 13,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

а теплоемкость алмаза еще меньше и составляет:

$$C_{V,C_{ал}} = 1,36 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 5,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Приведем для сравнения теплоемкость одноатомного идеального газа:

$$C_{V,3} = 2,98 \text{ кал/моль} \cdot \text{К} = 12,47 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

т.е. она практически вдвое меньше теплоемкости металлов.

Теплоемкость твердых тел вычисляется обычно либо по уравнению Эйнштейна

$$C_V = \frac{3R(\Theta_E / T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}, \quad (1.39)$$

либо по уравнению Дебая,

$$C_V = 9R(T / \Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.40)$$

где $x = hv/kT = \Theta/T$. В этих уравнениях Θ_E и Θ_D — так называемые характеристические температуры, равные

$$\Theta_E = hv_0 / k \quad \text{и} \quad \Theta_D = hv_m / k. \quad (1.41)$$

Здесь в свою очередь h и k — постоянные Планка и Больцмана, равные, соответственно:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с},$$

и

$$k = 1,34 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (1.41a)$$

Эйнштейн представлял кристаллические тела в виде системы независимых гармонических осцилляторов, вследствие чего частоты ν_0 вычислялись по формуле:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}. \quad (1.42)$$

Здесь k_e — силовая постоянная осциллятора (различная для разных веществ); μ — приведенная масса осциллятора.

Дебай ввел понятие о кристаллическом теле как о системе связанных осцилляторов с частотами, изменяющимися от нуля до некоторой максимальной величины ν_m . В таблице приведены значения характеристических температур по Эйнштейну (Θ_E) и по Дебаю (Θ_D) для некоторых металлов и неметаллов.

Элемент	Pb	Ag	Al	$C_{ад}$
Θ_E , К	108,7	-	326	-
Θ_D , К	90,3	213	389	1890

При высоких температурах уравнения (1.39) и (1.40) приводят к одинаковым значениям теплоемкостей кристаллических тел:

$$C_V = 3R (\sim 6 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}).$$

С точки зрения равномерного распределения энергии по степеням свободы это отвечает модели кристаллического тела по Эйнштейну, согласно которой каждый атом в кристалле есть трехмерный гармонический осциллятор с шестью степенями свободы. Этим и объясняется двукратное превышение теплоемкостей кристаллов над теплоемкостями идеальных газов, обладающих только тремя степенями свободы (поступательного движения).

При низких температурах ($T \rightarrow 0$ К) формула Эйнштейна сводится к виду

$$C_V = 3R e^{-\Theta_E / T}, \quad (1.43)$$

т.е. указывает на экспоненциальную зависимость теплоемкостей твердых тел от температуры. В то же время формула Дебая приводится к виду

$$C_V = 9R(T / \Theta_D)^3 \frac{4\pi^4}{15} = \text{const} T^3, \quad (1.43a)$$

т.е. дает кубическую зависимость теплоемкостей твердых тел от температуры (так называемый “закон кубов Дебая”).

Опыты показали, что для многих металлов и неметаллов закон кубов больше отвечает зависимостям теплоемкостей от температуры при низких температурах. Правда, для солей иногда лучше использовать смешанную формулу при низких температурах. Так, для КСl хорошо отвечает опытным данным формула:

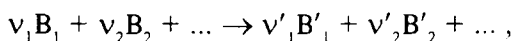
$$C_{V, \text{КСl}} = (C_{V, D} + C_{V, E}) / 2. \quad (1.44)$$

При комнатной температуре теплоемкость солей практически равна сумме их атомных теплоемкостей. Например, теплоемкость PbS при 25°C равна 12,3 кал/моль·К, а сумма теплоемкостей атомов Pb и S равна 6,3 + 5,5 = 11,8 кал/моль·К.

На рис.8 изображена зависимость C_V от температуры для разных агрегатных состояний одноатомных веществ в широком интервале изменения температуры.

§ 15. ЗАКОН КИРХГОФФА

Рассмотрим произвольную реакцию, протекающую при постоянном давлении:



где ν_i и ν'_i — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции. Пусть H представляет собой суммар-

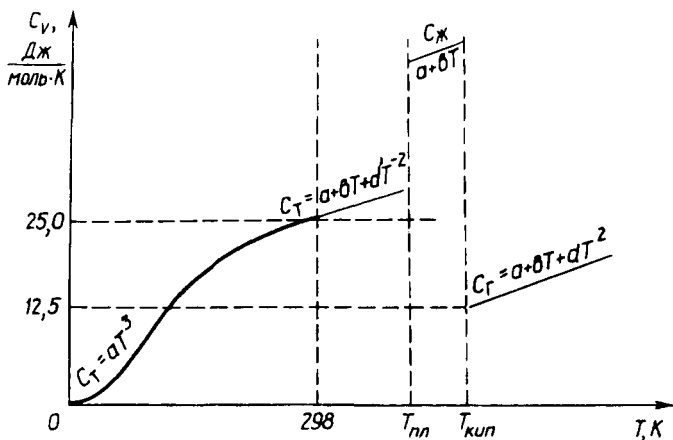


Рис.8. Зависимость C_V от T для разных агрегатных состояний одноатомных веществ

ную энтальпию всех исходных веществ, а H' — суммарную энтальпию всех продуктов реакции. Тогда согласно уравнению (1.29) запишем:

$$(\partial H / \partial T)_p = \sum v_i C_{p,i} \quad \text{и} \quad (\partial H' / \partial T)_p = \sum v_i' C'_{p,i},$$

где $\sum v_i C_{p,i}$ и $\sum v_i' C'_{p,i}$ — соответственно, суммарные теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции. Вычитая первое равенство из второго, получим уравнение

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \sum v_i' C'_{p,i} - \sum v_i C_{p,i} = \Delta C_p, \quad (1.45)$$

или

$$dQ_p / dT = \Delta C_p. \quad (1.45a)$$

Аналогично для изохорных процессов получим соотношения

$$(\partial \Delta U / \partial T)_V = dQ_V / dT = \Delta C_V. \quad (1.46)$$

Последние три уравнения выражают один и тот же закон Кирхгофа, который можно сформулировать следующим образом: “температурный коэффициент теплового эффекта изобарного или изохорного процесса равен изменению изобарной или изохорной теплоемкости системы, происходящему в результате процесса”.

Чтобы выразить тепловой эффект в виде явной функции от температуры, надо проинтегрировать соответствующее уравнение. Для этого необходимо знать в явном виде зависимость $\Delta C = f(T)$ и тепловой эффект реакции ΔH_{T_1} при некоторой температуре T_1

в рассматриваемом интервале изменения температур, чтобы определить постоянную интегрирования.

В простейшем случае, когда во всем интервале температур $\Delta C_p = 0$, имеем:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = 0 \text{ и } \Delta H = \text{const}, \quad (1.47)$$

т.е. тепловой эффект процесса не зависит от температуры и будет равен, например, тепловому эффекту при 298 К.

Если во всем интервале температур $\Delta C_p = \text{const}$, получим:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \text{const},$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (1.48)$$

В другой форме это выражение можно записать как

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta C_p T. \quad (1.48a)$$

Наконец, если теплоемкости заметно меняются с температурой, то в области не очень низких температур после суммирования выражений вида (1.31) можно получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2, \\ \Delta C_p &= \Delta a' + \Delta b' T + \Delta d' T^{-2}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Подставляя затем эти формулы в уравнение (1.45) и интегрируя его, найдем в общем случае зависимость теплового эффекта процесса от температуры в виде соотношения

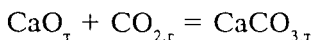
$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b T^2}{2} + \frac{\Delta d T^3}{3} - \frac{\Delta d'}{T}, \quad (1.49a)$$

где ΔH_0 — постоянная интегрирования, определяемая путем подстановки в уравнение некоторого известного значения ΔH_T , например ΔH_{298} .

Следует обратить внимание на то, что здесь ΔH_0 не может быть тепловым эффектом реакции при абсолютном нуле по двум причинам. Во-первых, при наличии членов с отрицательными степенями температуры ($\Delta d'/T$) невозможна экстраполяция к 0 К. Во-вторых, даже при отсутствии таких слагаемых в уравнении

(1.49), ΔH_0 не является тепловым эффектом процесса при 0 К вследствие того, что при низких температурах зависимость теплоемкостей веществ от температуры уже не выражается степенными рядами, а определяется более сложными уравнениями Эйнштейна (1.39) или Дебая (1.40).

Пример 1.5. Определить зависимость от температуры теплового эффекта образования кальцита из оксида кальция (II) и оксида углерода (IV)



и найти его значение при 600 К, если известно значение $\Delta H_0 = -185276$ Дж/моль и зависимость теплоемкостей всех реагентов в интервале температур от 298 до 600 К:

$$C_{p,\text{CaO}} = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,53 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_{p,\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_{p,\text{CaCO}_3} = 104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Решение. Из рядов теплоемкостей находим:

$$\Delta C_p = 11,55 + 8,37 \cdot 10^{-3}T - 10,87 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

После подстановки этого значения ΔC_p в уравнение (1.49) получим следующую зависимость ΔH_T от T :

$$\Delta H_T = -182276 + 11,55 T + 4,18 \cdot 10^{-3}T^2 + 10,87 \cdot 10^5 T^{-1},$$

откуда при 600 К находим:

$$\Delta H_{600} = -175017 \text{ Дж/моль} = -175,017 \text{ кДж/моль}.$$

Поскольку стандартные теплоты образования веществ и их теплоемкости в большинстве справочников даны при 298 К, то зависимость теплового эффекта от температуры представляют в виде соотношения

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1.49\text{a})$$

С учетом соотношений (1.49) получаем следующую зависимость теплового эффекта от температуры в явном виде:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2} (T^3 - 298^3) + \\ + \frac{\Delta d}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta d' (1/T - 1/298). \end{aligned} \quad (1.49\text{b})$$

ГЛАВА 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Все процессы, протекающие в природе, подчиняются первому закону термодинамики, однако не всякий возможный процесс осуществим на практике. Исходя из первого закона, нельзя решить, происходит ли сам по себе переход теплоты от нагретого тела к холодному или наоборот, т.е. нельзя определить направление самопроизвольного процесса. Самопроизвольными называются процессы, происходящие сами собой (без воздействия извне) и приближающие систему к равновесию (к выравниванию температуры, давления и т.п.). Примерами таких процессов, которые иногда называют положительными, являются переход теплоты от горячего тела к холодному, расширение газов, диффузия газов или жидкостей и т.п. Обратные процессы самопроизвольно не идут и называются несамопроизвольными, или отрицательными.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Используя опытные данные, Р.Клаузиус (1850) дал следующую формулировку второго закона термодинамики: “теплота не может самопроизвольно, т.е. без компенсации, переходить от холодного тела к горячему”. Аналогичное утверждение в несколько иной форме было высказано еще в 1750 г. М.В.Ломоносовым, но оставалось неизвестным до конца XIX в. (как большинство его постулатов и принципов), когда русский физикохимик Н.А.Меншуткин открыл его для мировой науки как гениального физикохимика.

В.Томсон (1851) дал другую формулировку второго закона: “невозможно получать работу при наличии только одного источника тепла в циклически действующей машине”. Р.Клаузиус сформулировал постулат о рассеянии энергии, являющийся также одним из выражений второго закона термодинамики. Согласно этому постулату “в замкнутой системе всякая энергия стремится к рассеянию, т.е. к переходу в равномерно распределенную тепловую энергию”. Другими словами, она обесценивается (вырождается).

§ 3. ЭНТРОПИЯ

Р.Клаузиусом (1865) была введена в термодинамику новая функция состояния — энтропия (ϵv — в, $\tau\omega\pi\eta$ — превращение), изменение которой в любом равновесном процессе равно приведенной теплоте:

$$dS \equiv \delta Q / T. \quad (2.1)$$

Здесь δQ — элементарное количество теплоты, поглощенное системой в равновесном процессе. Для конечного изменения в системе:

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q / T. \quad (2.2)$$

Из первого закона термодинамики следует, что

$$\delta Q = dU + \delta A_{\text{мех}} - \delta A',$$

или

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Разделив последнее выражение на T , получим для равновесных процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = dS, \quad (2.3)$$

откуда

$$dU = TdS - \delta A. \quad (2.4)$$

Это уравнение является аналитическим выражением обоих законов термодинамики сразу, правда, в применении только к равновесным процессам.

В неравновесных процессах $\delta A < \delta A_{\text{м}}$, поэтому

$$dS > \frac{dU + \delta A}{T}, \quad dU < TdS - \delta A. \quad (2.4a)$$

В общем виде для равновесных и неравновесных процессов можно записать:

$$dS \geq \delta Q / T, \quad (2.5)$$

или

$$dU \leq TdS - \delta A. \quad (2.5a)$$

§ 4. ЭНТРОПИЯ — КРИТЕРИЙ ПРОТЕКАНИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Для любых адиабатных процессов ($\delta Q = 0$)

$$dS \geq 0. \quad (2.6)$$

Следовательно, в любой изолированной системе, в которой все процессы адиабатны (нет изменения внутренней энергии и объема), энтропия системы постоянна,

$$dS_{U,V} = 0, \quad (2.7)$$

при условии, что в системе протекают только равновесные процессы.

Если же в изолированной системе имеет место хотя бы один неравновесный процесс, энтропия такой системы возрастает:

$$dS_{U,V} > 0. \quad (2.8)$$

Но так как всякий самопроизвольный процесс протекает неравновесно, до выравнивания потенциалов (T , P , E и др.), т.е. до равновесного состояния, естественно, что такой процесс в изолированной системе сопровождается возрастанием энтропии.

§ 5. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ

На первый взгляд кажется, что для решения практических задач, когда в основном имеют дело с неравновесными процессами, применение энтропии невозможно, поскольку в уравнениях (2.5) и (2.6) фигурируют знаки неравенства. Однако это затруднение легко обойти, если заменить мысленно любой неравновесный процесс таким сочетанием равновесных процессов, в результате которых система придет в то же самое конечное состояние, что и при реальном неравновесном процессе.

Величина ΔS , определенная на этом воображаемом пути, будет равна изменению энтропии в неравновесном процессе, поскольку ее изменение (как функции состояния) не зависит от вида пути процесса. Поэтому ниже будут рассмотрены основные типы равновесных процессов, для которых можно с помощью уравнений (2.2) и (2.3) непосредственно вычислять изменение энтропии.

1. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1.1. Фазовые переходы. Если две фазы, например вода и лед, вода и пар, находятся в равновесии при некоторых значениях температуры и давления, то при изотермическом превращении определенного количества одной фазы в другую изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_p = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}, \quad (2.9)$$

поскольку при $T, p = \text{const}$: $Q_p = \Delta H$.

Пример 2.1. Определить изменение энтропии при плавлении 1 моля льда, если дано $T_{\text{пл}} = 273,2 \text{ К}$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 6008 \text{ Дж/моль}$.

Решение. В соответствии с уравнением (2.9) имеем:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{6008}{273,2} = 22,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} .$$

1.2. Изотермическое расширение идеальных газов. Поскольку для идеальных газов существует простая связь между переменными p , V и T :

$$pV = nRT$$

для “ n ” молей газа, а для реальных газов подобная зависимость часто выражается сложными полуэмпирическими соотношениями, в дальнейшем для простоты изложения мы будем рассматривать различные термодинамические уравнения лишь в применении их к идеальным газам. Тем более, что многие простые газы при не очень высоких давлениях и не очень низких температурах подчиняются уравнению состояния идеальных газов.

Изменение энтропии при изотермическом расширении идеальных газов равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{1}{T} \int_1^2 p dV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad (2.10)$$

так как для идеальных газов (в отсутствие других видов работ)

$$\delta Q = dU + p dV = C_V dT + p dV , \quad (2.11)$$

а при $T = \text{const}$ ($dT = 0$):

$$\delta Q = p dV . \quad (2.11a)$$

Пример 2.2. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 1 до 0,1 атм.

Решение. Для идеального газа при постоянной температуре:

$$V_2/V_1 = p_1/p_2 , \quad (2.12)$$

поэтому из уравнения (2.10) можно найти:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,314 \cdot \ln 10 = 19,12 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} .$$

1.3. Изотермическое смешение идеальных газов. Если два (или более) идеальных газа, находящихся при одинаковом давлении, смешиваются при постоянной температуре, то изменение энтропии каждого из них в соответствии с уравнением (2.10) будет равно:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} ,$$

где V — общий объем газа после смешения, а V_i — объем данного i -го газа до смешения. Суммарное же изменение энтропии при смешении различных газов окажется равным:

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \sum n_i R \ln \frac{V}{V_i}. \quad (2.13)$$

Пример 2.3. Определить изменение энтропии при изотермическом смешении 2 молей различных идеальных газов.

Решение. Согласно уравнению (2.13) находим:

$$\Delta S = R \ln \frac{2V}{V} + R \ln \frac{2V}{V} = 2R \ln 2 = 2 \cdot 8,314 \cdot 0,693 = 11,52 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

2. ИЗОХОРНЫЙ ИЛИ ИЗОБАРНЫЙ НАГРЕВ ВЕЩЕСТВ

В этих случаях вместо δQ в уравнения для расчета dS можно подставить эквивалентные значения dU или dH , так что уравнение (2.1) примет вид:

$$dS_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_V}{T} dT, \quad (2.14)$$

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.15)$$

Если известна зависимость $C_x = f(T)$ в явном виде, то уравнения (2.14) и (2.15) нетрудно проинтегрировать. Тогда, например, при $p = \text{const}$, находим:

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.15a)$$

Для небольших интервалов температур можно воспользоваться значениями средних теплоемкостей, так что после интегрирования правой части уравнения (2.15a) получим выражение

$$\Delta S_p = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.156)$$

Пример 2.4. Определить изменение энтропии при нагреве 1 моля Al от 25 до 600°C, если для него в этом интервале температур атомная теплоемкость следующим образом зависит от температуры:

$$C_p = 20,945 + 0,010728 T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

Решение. Из уравнения (2.15a) оказывается, что

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{298}^{873} \frac{20,945}{T} dT + \int_{298}^{873} 0,010728 dT,$$

или

$$\Delta S = 20,945 \ln \frac{873}{298} + 0,010728(873 - 298) = 28,685 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

§ 6. АБСОЛЮТНЫЕ ЭНТРОПИИ ВЕЩЕСТВ. ПОСТУЛАТ ПЛАНКА

Прирост энтропии различных веществ при нагреве их от абсолютного нуля до заданной температуры можно вычислить, если знать теплоемкость этих веществ при всех температурах, тепловые эффекты и температуры всех фазовых переходов в этом интервале температур. Однако в отличие от внутренней энергии и энтальпии, можно определить также и абсолютное значение энтропии любого вещества при любой температуре, если воспользоваться постулатом Планка.

М. Планк (1911) высказал предположение, названное впоследствии постулатом, согласно которому: “энтропия правильно образованного кристалла любого индивидуального вещества (простого вещества или соединения в чистом виде) при абсолютном нуле равна нулю”.

Если вещество при температуре T находится в газообразном состоянии, то его абсолютная энтропия может быть вычислена по формуле, получаемой из уравнений (2.9) и (2.15):

$$S_T^{\circ} = \int_0^T \frac{C_{p,T}}{T} dT + \int_{T'}^{T_{np}} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{np}}{T_{np}} + \int_{T_{np}}^{T_{пл}} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p,ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл,ж}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p,г}}{T} dT + \Delta S_{ид}^{\circ}. \quad (2.16)$$

В этой формуле T_{np} и ΔH_{np} — температура и теплота превращения вещества из одной кристаллической модификации в другую (например, ромбической серы в моноклинную); $\Delta S_{ид}^{\circ}$ — поправка на неидеальность газа (пара) при данной температуре. Остальные обозначения общеприняты.

Наиболее удобным способом определения интегральных членов в уравнении (2.16) является графическое интегрирование или интегрирование по какой-либо программе (например, методом Симпсона) на ЭВМ. В графическом методе строят зависимость C_p/T от T и выражают единицу измерения площади на гра-

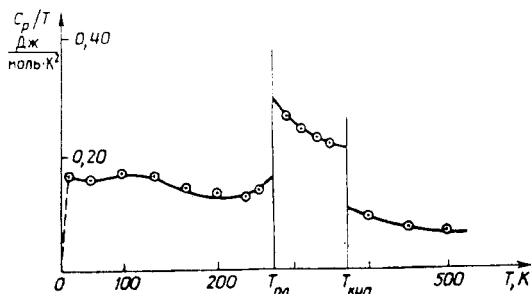


Рис. 9. Зависимость C_p/T от T для воды

фике в Дж/моль·К. Вычисляя затем площади под разными кривыми, определяют значение соответствующих интегралов (рис. 9).

Сложив сумму этих интегральных членов с изменениями энтропии при всех фазовых переходах в исследуемом интервале температур (от 0 К до T К) и с поправкой на неидеальность, находят значение абсолютной энтропии данного вещества при температуре T .

Для многих практических целей, особенно для расчета химических равновесий, надо знать стандартные энтропии веществ S_{298}° , т.е. значения энтропии при $p = 1$ атм и $T = 298$ К. Газ (пар) обычно принимают находящимся в состоянии идеального газа, в связи с чем в уравнение (2.16) и вводится поправка на идеальность газа (пара).

Пример 2.5. На основании приведенных ниже данных вычислить абсолютную энтропию водяного пара при $p = 1$ атм и $T = 400$ К.

Решение. Нарисуем зависимость C_p/T от T . Как видно из таблицы, теплоемкость при температуре ниже 10 К экспериментально не определена.

Вследствие этого зависимость теплоемкости от температуры от 0 до 10 К вычислялась по формуле Дебая:

$$C_p = aT^3.$$

Константа a в этом уравнении для льда при $T \rightarrow 0$ К вычислялась из значения $C_p = 1,67$ Дж/моль·К при 10 К:

$$a = \frac{1,67}{10^3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^4.$$

T, K	$C_{p,T},$ Дж/моль· ·К	$C_{p,T}/T,$ Дж/моль· ·К ²	T, K	$C_{p,ж(г)},$ Дж/моль· ·К	$C_p/T,$ Дж/моль· ·К ²
10	1,67	0,167	273,2	6008*	22,0**
40	6,28	0,157	293	75,73	0,258
80	13,39	0,167	313	75,31	0,241
120	19,25	0,160	333	75,31	0,226
160	23,01	0,144	353	75,31	0,213
200	28,03	0,140	373,2	40656***	108,9****
240	30,12	0,125	400	34,14	0,085
260	30,82	0,142	450	34,56	0,077
—	—	—	500	35,06	0,070

* $\Delta H_{пл}$; ** $\Delta S_{пл}$; *** $\Delta H_{пар}$; **** $\Delta S_{кип}$.

Чтобы найти ΔS при изменении T от 0 до 10 К, воспользуемся уравнением (2.15а):

$$\Delta S_p = \int_0^{T'} \frac{aT^3}{T} dT = \frac{aT^3}{3} \Big|_0^{T'} = \frac{C_{p,T'}}{3} = \frac{1,67}{3} = 0,56 \text{ Дж/моль·К.}$$

Последнюю формулу можно обобщить на любое другое вещество, учитывая, что при нагреве от 0 К до минимальной температуры T' , ниже которой нет экспериментальных значений теплоемкости, энтропия этого вещества увеличится на значение

$$\Delta S_{0-T'} = \frac{C_{p,T'}}{3}. \quad (2.17)$$

Поправка на неидеальность газа (пара) обусловлена тем, что используемые для расчета абсолютной энтропии значения теплоемкостей газов (или паров) взяты из экспериментальных данных, тогда, как уже было сказано выше, приводимые в таблицах значения S°_T относятся к идеальному состоянию этих газов (или паров). Эта поправка зависит от давления, под которым находится данный газ (пар), и при давлении в 1 атм в точке кипения составляет обычно 0,2—0,8 Дж/моль·К. Так, например, для водяного пара при 400 К и 1 атм она составляет всего 0,2 Дж/моль·К.

С учетом этих поправок сумма всех членов в уравнении (2.16) для водяного пара равна: $S^\circ_{H_2O, T=400 K} = 197$ Дж/моль·К. Наибольший прирост энтропии наблюдается обычно в процессе кипения (испарения) жидкости, почему энтропия газов (паров) значительно выше энтропии жидких и твердых тел. Обычно при ком-

натной температуре $S_T^\circ \approx 40-50$; $S_{*}^\circ \approx 80-160$ и $S_r^\circ \approx 120-240$ Дж/моль·К.

Для жидкостей, не сильно ассоциированных, Трутон обнаружил, что при нормальной температуре кипения (когда $P_{\text{пар}} = 1$ атм) увеличение энтропии примерно одинаково для разных жидкостей в процессе кипения и равно:

$$\Delta S_{\text{кип}} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{\Delta T_{\text{кип}}} = 88 - 92 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \quad (2.18)$$

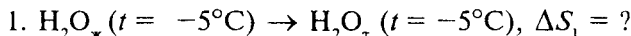
Эта закономерность вошла в литературу под названием правила Трутона.

§ 7. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ

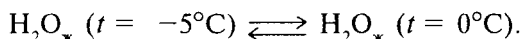
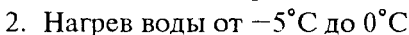
Изменение энтропии в любом неравновесном процессе можно вычислить, заменяя его некоторой совокупностью равновесных процессов, происходящих между теми же начальными и конечными состояниями.

Пример 2.6. Вычислить изменение энтропии при неравновесном переходе в лед 1 моля переохлажденной воды при -5°C , если $\Delta H_{\text{пл}} = 6008$ Дж/моль·К при 0°C .

Решение. Для расчета заменим неравновесный процесс

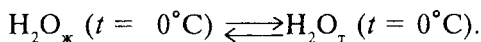
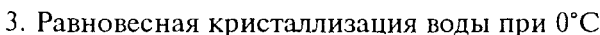


следующим сочетанием равновесных процессов:



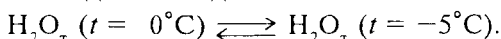
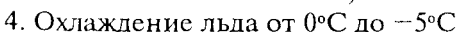
Изменение энтропии на этом участке равно (см. уравнение 2.156)

$$\Delta S_2 = \int_{268,2}^{273,2} \frac{C_{p,j}}{T} dT = 76,00 \ln \frac{273,2}{268,2} = 1,40 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$



Согласно уравнению (2.9) находим:

$$\Delta S_3 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = -\frac{6008}{273,2} = -21,99 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$



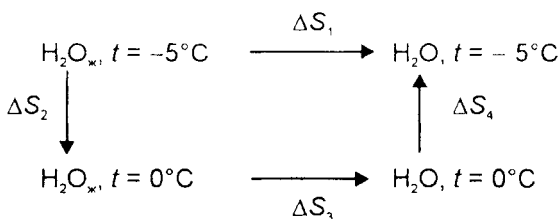


Рис.10. Цикл для расчета изменения энтропии в неравновесном процессе

Согласно уравнению (2.146) имеем:

$$\Delta S_4 = \int_{273,2}^{268,2} \frac{C_{p,T}}{T} dT = 37,66 \ln \frac{268,2}{273,2} = -0,70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Совокупность равновесных и неравновесного процессов представим в виде цикла (рис.10), с помощью которого легко вычислить изменение энтропии в неравновесном процессе:

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = -21,29 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Вычислим теперь значение приведенной теплоты Q/T при непосредственном неравновесном переходе переохлажденной воды в лед. Для этого вычислим по формуле Кирхгофа (уравнение 1.48) значение теплоты кристаллизации при -5°C :

$$Q_{268,2} = Q_{273,2} + \Delta C_p (268,2 - 273,2) = -6008 + (37,66 - 76,00) \cdot (-5) = -6008 + 191,7 = -5816,3 \text{ Дж/моль}.$$

Приведенная теплота в этом неравновесном процессе будет равна: $Q/T = -5816,3/268,2 = -21,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, т.е. меньше, чем в равновесном процессе, в котором приведенная теплота равна изменению энтропии:

$$(Q/T)_{\text{равн}} = \Delta S = -21,29 \text{ Дж/моль}.$$

§ 8. ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

При теплообмене согласно уравнению (2.5) $dS \geq \delta Q/T$, а в отсутствие теплообмена (в изолированной системе) согласно уравнению (2.6) $dS \geq 0$. Следовательно, увеличение энтропии связано как с теплообменом, так и с протеканием неравновесных процессов в системе, например при освобождении пружины. В этом

случае упорядоченная механическая (или какая-либо другая) энергия превращается в неупорядоченную тепловую энергию хаотического движения молекул.

С ростом неупорядоченности состояния системы растет энтропия и как мера неупорядоченности зависит от микроскопических характеристик составляющих систему частиц.

Если система находится в равновесии, ее макросостояние, определяемое температурой, давлением и объемом (или числом частиц), не меняется, а молекулярные характеристики (координаты и импульсы) и микросостояния могут меняться непрерывно. Обычно одному макросостоянию отвечает бесчисленное множество микросостояний.

Термодинамическая вероятность макросостояния системы W пропорциональна числу микросостояний G , соответствующих данному макросостоянию:

$$W = \text{const} \cdot G. \quad (2.19)$$

Полагая $\text{const} = 1$, мы принимаем

$$W = G \gg 1. \quad (2.20)$$

Согласно Больцману система развивается в направлении увеличения термодинамической вероятности. Но в этом направлении изменяется и энтропия. Следовательно, энтропия связана каким-то образом с последней величиной, т.е.

$$S = f(W). \quad (2.21)$$

Найдем теперь вид этой функции. Так, для двух независимых систем общая вероятность равна произведению вероятностей макросостояний этих систем:

$$W = W_1 W_2, \quad (2.22)$$

тогда как общая энтропия этих систем будет равна сумме составляющих (в силу аддитивности функций состояния), т.е.

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2). \quad (2.23)$$

Следовательно,

$$f(W) = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2). \quad (2.24)$$

Дифференцируя последнее равенство сначала по W_1 , а затем по W_2 , получим:

$$f'(W_1 W_2) + W_1 W_2 f''(W_1 W_2) = 0.$$

Запишем это выражение в виде:

$$f'(W) + W f''(W) = 0,$$

откуда

$$1 + W \frac{f''(W)}{f'(W)} = 0,$$

или

$$\frac{f''(W)}{f'(W)} dW = -\frac{dW}{W}. \quad (2.25)$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения дает следующее выражение:

$$\ln f'(W) = -\ln W + \text{const} = \ln \frac{k}{W},$$

где $\text{const} = \ln k$.

Иначе можно записать так:

$$f'(W) = \frac{k}{W}, \quad \text{или} \quad f'(W)dW = \frac{k}{W} dW.$$

После интегрирования последнего выражения найдем связь между энтропией и термодинамической вероятностью:

$$f(W) = k \ln W + \text{const} \quad (2.26)$$

или

$$S = f(W) = k \ln W. \quad (2.27)$$

В соответствии с уравнением (2.21) видно, что постоянная в уравнении (2.26) равна нулю.

Уравнение (2.27) лежит в основе статистической термодинамики и носит название уравнения Больцмана. Выберем теперь значение коэффициента k таким образом, чтобы энтропия из уравнения (2.27) совпала с энтропией, определяемой из соотношений второго закона термодинамики. Рассмотрим для этого изотермический процесс расширения 1 моля идеального газа от объема V_1 до объема V_2 .

Из уравнения (2.10) для 1 моля газа запишем:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

С другой стороны, вероятности нахождения 1 молекулы в объемах V_2 и V_1 относятся как сами объемы. Для N_A молекул (находящихся в 1 моле вещества) вероятности нахождения N_A молекул в объемах V_2 и V_1 будут соотноситься как

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \quad (2.28)$$

Изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.29)$$

где N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

Сопоставляя уравнения (2.29) и (2.10), находим, что

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

Найденный таким образом коэффициент k получил название постоянной Больцмана.

Определенная нами энтропия является мерой неупорядоченности системы. Она же является и мерой неопределенности наших знаний о внутренней структуре системы. Так, для кристаллической системы при $T = 0$ К, когда каждая частица занимает определенное фиксированное положение, вероятность такого состояния равна единице, а энтропия, в соответствии с уравнением (2.27), станет равной нулю. Получаем подтверждение постулату Планка. В этом случае мы знаем все геометрические и механические элементы тела и его составляющих.

Нулевой энтропии отвечает полная информация. Высокой энтропии соответствует ничтожно малая информация, так как имеется большое число микросостояний, о которых мы мало что знаем.

§ 9. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

В изолированных системах энтропия только увеличивается и при равновесии достигает максимума. Поэтому она может быть использована в качестве критерия протекания самопроизвольных процессов в таких системах. Однако на практике большинство процессов происходит в неизолированных системах, вследствие чего для них надо выбрать свои критерии направления самопроизвольных процессов и достижения равновесия в системах.

Возможность протекания самопроизвольных процессов связана с работой, которую они могут произвести. Однако поскольку работа зависит от вида пути процесса, ее нельзя в общем случае выбрать в качестве критерия. В то же время, если рассматривать только изотермические процессы, то оказывается, что при равновесном их протекании максимальная работа определяется изменением некоторой функции состояния так же, как теплота изобарных и изохорных процессов определяется изменением энтальпии и внутренней энергии процессов:

$$Q_r = \Delta H \text{ и } Q_v = \Delta U.$$

Из уравнения (2.5а) получим: $\delta A \leq TdS - dU$. Допустим, что в системе наряду с механической работой имеют место другие виды работ A' , которые будут полезными. В этом случае

$$\delta A = \delta A_{\text{мех}} - \delta A' = pdV - \delta A'. \quad (2.30)$$

При постоянных температуре и объеме из уравнений (2.5а) и (2.30) немеханическая работа, совершаемая системой,

$$-A'_v \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1),$$

откуда

$$-A'_v \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \quad (2.31)$$

Обозначим через F функцию состояния:

$$F \equiv U - TS, \quad (2.32)$$

называемую свободной энергией или энергией (функцией) Гельмгольца. В общем случае ее изменение равно:

$$dF = dU - d(TS), \quad (2.33)$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS), \quad (2.34)$$

где знак “ Δ ” относится к конечному изменению некоторой величины.

В любом изотермическом процессе

$$dF = dU - TdS, \quad (2.35)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.36)$$

От способа проведения процесса не зависит изменение свободной энергии как функции состояния, а зависит лишь величина произведенной работы. Так, в равновесном изохорно-изотермическом процессе совершаемая системой немеханическая работа будет максимальной согласно определению и равна убыли свободной энергии (энергии Гельмгольца):

$$-(A'_m)_v = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (2.37)$$

или

$$(A'_m)_v = \Delta F. \quad (2.37a)$$

В неравновесном изохорно-изотермическом процессе произведенная системой немеханическая работа будет меньше убыли свободной энергии:

$$-A'_V < -\Delta F. \quad (2.376)$$

Из уравнения (2.32) следует, что

$$U \equiv F + TS,$$

т.е. внутренняя энергия включает в себя наряду со свободной энергией F еще некоторую несвободную энергию TS , которую называют связанной. Свободная энергия представляет собой часть внутренней (полной) энергии системы, которая при равновесном изохорно-изотермическом процессе возникает за счет внешних немеханических форм работы. Свободная энергия как функция состояния определяет направление протекания самопроизвольных изотермических процессов и глубину их протекания.

§ 10. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Допустим, что в системе имеют место и механическая работа расширения $p dV$, и совокупность элементарных немеханических полезных работ $\delta A'$, равная, например, такой сумме:

$$\delta A' = \varepsilon dq + \sigma d\Omega + \sum \mu_i dn_i + \dots, \quad (2.38)$$

где ε — потенциал; q — заряд; σ — поверхностное натяжение; Ω — площадь поверхности; μ_i — химический потенциал; n_i — число молей i -го компонента в системе и т.д.

Из уравнений (2.5а) и (2.30) находим в этом случае

$$-\delta A' \leq TdS - dU - pdV, \quad (2.39)$$

откуда для изобарно-изотермических процессов получаем:

$$-A'_p \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1) \quad (2.40)$$

или

$$-A'_p \leq (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2). \quad (2.41)$$

Введем новую функцию состояния:

$$G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS \equiv F + pV, \quad (2.42)$$

названную свободной энергией при постоянном давлении (свободной энтальпией) или энергией (функцией) Гиббса. В общем случае

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) , \quad (2.43)$$

$$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) . \quad (2.44)$$

Для всякого изобарно-изотермического процесса

$$dG = dU - TdS + pdV , \quad (2.45)$$

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V . \quad (2.46)$$

Из уравнений (2.41) и (2.46) следует, что для равновесного изобарно-изотермического процесса совершаемая системой максимально полезная работа равна убыли энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} -(A'_M)_p &= (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2) = G_1 - G_2 = \\ &= -\Delta G, \end{aligned} \quad (2.47)$$

или $(A'_M)_p = \Delta G . \quad (2.47a)$

Для аналогичного неравновесного процесса работа меньше убыли энергии Гиббса:

$$-A'_M < -\Delta G. \quad (2.47b)$$

Из уравнений (2.42) можно получить для любого процесса:

$$dG = dH - d(TS) \quad (2.48)$$

и для любого изотермического процесса

$$dG = dH - TdS , \quad (2.49)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (2.50)$$

Последнее уравнение является наиболее часто используемым в химической термодинамике, например, при расчетах химических, фазовых и адсорбционных равновесий и т.п.

Аналогично можно показать, что в общем случае

$$dG = dF + d(pV) , \quad (2.51)$$

а в любом изобарном процессе

$$dS = dF + pdV , \quad (2.52)$$

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (2.53)$$

Из уравнений (2.37), (2.47) и (2.53) следует, что

$$(A'_M)_p = (A'_M)_V + p\Delta V. \quad (2.54)$$

Поскольку большинство геологических (да и промышленных) процессов происходит при заданных (часто постоянных) значениях температуры и давления, для определения направления самопроизвольных процессов и глубины их протекания чаще других используется величина изменения энергии Гиббса.

§11. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Если в системе производится только работа против сил внешнего давления, то $\delta A = pdV$, и из уравнения (2.5a) в общем случае (для равновесных и неравновесных процессов) найдем:

$$dU \leq TdS - pdV, \text{ т.е. } U = f(S, V). \quad (2.55)$$

Учитывая, что в соответствии с уравнением (1.7a)

$$dH = dU + pdV + Vdp,$$

получим в общем случае

$$dH \leq TdS + Vdp, \text{ т.е. } H = f(S, p). \quad (2.56)$$

Полные дифференциалы dF и dG определяются соотношениями (2.33) и (2.43):

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Поставив в эти соотношения значение dU из уравнения (2.55), получим:

$$dF \leq -SdT - pdV, \text{ т.е. } F = f(T, V), \quad (2.57)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp, \text{ т.е. } G = f(T, p). \quad (2.58)$$

Здесь, как и раньше, знак равенства относится к равновесным, а знак неравенства — к неравновесным процессам. Приведенные выше функции U , H , F и G являются характеристическими, поскольку по величине их изменения можно охарактеризовать состояние системы, определить, установилось ли в системе равновесие или в ней протекают самопроизвольные процессы.

Параметры состояния, функцией которых является та или иная характеристическая функция, называются ее естественными переменными. Как будет показано ниже, с помощью характеристических функций, их естественных переменных, первых и вторых производных функций по их естественным переменным можно определить другие характеристические функции, а также многие другие термодинамические свойства системы, такие, как энтропия, теплоемкость, давление, объем,

температура, коэффициенты термического расширения и изотермического сжатия и т.п.

§ 12. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Вспомним, что в изолированных системах при протекании самопроизвольных процессов возрастает энтропия, т.е.

$$dS_{U,V} > 0. \quad (2.59)$$

Из уравнений (2.55) — (2.58) следует, что в неизолированных системах самопроизвольные процессы сопровождаются уменьшением характеристических функций U , H , F и G при соответствующих двух постоянных параметрах состояния системы. Действительно, условием протекания самопроизвольных процессов будет неравенства:

$$dU_{S,V} < 0, \quad dH_{S,p} < 0, \quad (2.60)$$

$$dF_{T,V} < 0, \quad dG_{T,p} < 0. \quad (2.60a)$$

§ 13. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Пределом протекания процессов в изолированной системе является достижение максимального значения энтропии (при равновесии):

$$dS_{U,V} = 0, \quad d^2S_{U,V} < 0, \quad (2.61)$$

а в неизолированных системах — достижение минимума характеристических функций:

$$\begin{aligned} dU_{S,V} &= 0, & d^2U_{S,V} &> 0, \\ dH_{S,p} &= 0, & d^2H_{S,p} &> 0, \\ dF_{T,V} &= 0, & d^2F_{T,V} &> 0, \\ dG_{T,p} &= 0, & d^2G_{T,p} &> 0. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Как уже было сказано ранее, наиболее часто для характеристических процессов и состояния систем в природе и технике используются изменения энергии Гиббса ΔG и энергии Гельмгольца ΔF .

§ 14. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Попробуем найти зависимость максимально полезных работ от тепловых эффектов процессов:

$$\left(A'_M\right)_V = f(Q_V) \quad \text{и} \quad \left(A'_p\right)_M = f(Q_p),$$

т.е. попытаемся определить направление самопроизвольных изотермических процессов по величинам их тепловых эффектов. С этой целью вспомним, что при постоянной температуре

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В то же время из уравнения (2.58) для равновесных процессов получим:

$$dG = -SdT + Vdp,$$

откуда

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad (2.63)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (2.64)$$

Подставив из последнего соотношения значение ΔS в уравнение (2.50), получим уравнение:

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

Аналогично можно показать, что

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

Следует заметить, что, хотя мы рассматриваем изотермические процессы, для определения ΔS необходимо вычислить температурный коэффициент G или F вблизи температуры T для начального (1) и конечного (2) состояний системы.

Подставляя в уравнения (2.65), (2.66) значения $(A'_m)_p$ и $(A'_m)_V$ из уравнений (2.47а) и (2.37а), получим соответствующие уравнения для максимально полезных работ при постоянном давлении и объеме:

$$(A'_m)_p = Q_p + T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p, \quad (2.67)$$

$$(A'_m)_V = Q_V + T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_V. \quad (2.68)$$

Соотношения (2.65) — (2.68) получили название уравнений Гиббса—Гельмгольца.

§ 15. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗОВ

Из уравнений (2.57), (2.58) при постоянной температуре имеем:

$$\begin{aligned}dF &= -pdV, \\dG &= Vdp.\end{aligned}$$

Для идеального газа можно вычислить значения F и G , если воспользоваться уравнением Клапейрона—Менделеева. Действительно, для 1 моля идеального газа

$$dG = RT \frac{dp}{p}, \quad G = RT \ln p + G^\circ(T), \quad (2.69)$$

где $G^\circ(T) = G$ при $p = 1$ атм. При изменении давления от p_1 до p_2 изменение энергии Гиббса будет равно:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.69a)$$

Аналогично

$$dF = -RT \frac{dV}{V}, \quad F = -RT \ln V + \varphi(T), \quad (2.70)$$

где $\varphi(T) = F$ при $V = 1$ для 1 моля газа. Из уравнения (2.70) и уравнения Клапейрона—Менделеева имеем для 1 моля газа:

$$F = -RT \ln \frac{RT}{p} + \varphi(T) = RT \ln p - RT \ln RT + \varphi(T).$$

Объединяя при $T = \text{const}$: $\varphi(T) - RT \ln RT$ в одну постоянную $F^\circ(T)$, находим:

$$F = RT \ln p + F^\circ(T), \quad (2.71)$$

где $F^\circ(T) = F$ при $p = 1$ атм для 1 моля газа.

При изотермическом изменении давления от p_1 до p_2 получим изменение энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \Delta G_T. \quad (2.72)$$

Из уравнений (2.69), (2.71) видно, что свободная энергия веществ тем выше, чем больше давление газа или пара над веществом.

§ 16. ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ В НЕКОТОРЫХ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ

1. **Фазовые переходы.** Рассмотрим в качестве примера равновесное образование водяного пара.

Пример 2.7. Вычислить значения ΔG и ΔF в процессе равновесного парообразования 1 моля водяного пара при $p = 0,15$ атм,

если при этом давлении $t_{\text{крит}} = 53,6^\circ\text{C}$, $V_{\text{н}} = 10,209 \text{ м}^3/\text{кг}$ и $V_{\text{ж}} = 1,0137 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Решение. Из уравнения (2.58) находим:

$$\Delta G = \int_1^2 dG = \int_1^2 (Vdp - SdT) = 0,$$

поскольку $p, T = \text{const}$ из условия задачи.

Из уравнения (2.57):

$$\Delta F = - \int_1^2 pdV = -0,15 (10,209 - 0,00101) \text{ м}^3 \cdot \text{атм}/\text{кг}$$

или $\Delta F = -0,15 \cdot 10,208 \text{ л} \cdot \text{атм}/\text{г} = -18 \cdot 0,15 \cdot 10,208 \text{ л} \cdot \text{атм}/\text{моль}$.
Поскольку $1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 24,2 \text{ кал}$, а $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$, то $\Delta F = -2,7 \cdot 10,208 \cdot 24,2 \text{ кал}/\text{моль} = -666 \cdot 4,184 = -2787 \text{ Дж}/\text{моль Н}_2\text{О}$.

2. Изотермическое сжатие газов. Предположим, что при не очень высоких давлениях реальные газы подчиняются законам идеальных газов, для которых просто по уравнениям (2.69а) и (2.72) вычислить изменения ΔG и ΔF .

Пример 2.8. Вычислить ΔG и ΔF при сжатии 1 моля CO_2 от $p_1 = 0,05$ до $p_2 = 0,1 \text{ атм}$ при 500°C .

Решение. Из уравнений (2.69а) и (2.72) находим:

$$\Delta G = \Delta F = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 773 \ln 2 = 4454 \text{ Дж}/\text{моль}.$$

3. Химические реакции и полиморфные превращения веществ.

Любой фазовый переход при равновесии между фазами не сопровождается изменением энергии Гиббса. Однако если он происходит не в условиях равновесия, то $\Delta G \neq 0$ и по знаку при значении ΔG можно судить о том, в каком направлении он будет идти самопроизвольно.

Пример 2.9. Вычислить величины ΔG и ΔF в процессе полиморфного превращения: $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ при 25°C , если при этой температуре и 1 атм значения энтропии ромбической и моноклинной серы равны $31,88 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ и $32,55 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$, а стандартные теплоты сгорания их равны, соответственно, -296813 и $-297148 \text{ Дж}/\text{моль}$. В первом приближении можно пренебречь различием в плотностях обеих модификаций серы при этих условиях. Какой вывод можно сделать об устойчивости модификаций серы?

Решение. Из уравнения (2.50) имеем:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta_c H_{S_p}^{\circ} - \Delta_c H_{S_A}^{\circ} - 298(S_{S_m} - S_{S_p}),$$

или $\Delta G = -296813 + 297148 - 298(32,55 - 31,88) = 335 - 200 = 115$ Дж/моль. Из уравнения (2.53) получим:

$$\Delta F = \Delta G - p\Delta V \approx \Delta G = 115 \text{ Дж/моль.}$$

Поскольку $\Delta G = \Delta F > 0$, процесс пойдет самопроизвольно справа налево, т.е. при стандартных условиях (25°C и 1 атм) более устойчивой модификацией будет ромбическая сера.

Расчет изменения ΔG и ΔF в неравновесных процессах (как и расчет других функций состояния, включая и энтропию) производится, как обычно, путем замены неравновесного процесса серией равновесных процессов, происходящих между теми же начальными и конечными состояниями.

4. Изобарный нагрев веществ. Чтобы определить изменение энергии Гиббса при нагреве некоторого вещества от температуры T_1 до температуры T_2 , воспользуемся уравнениями (2.50), (1.496) и (2.15а). В этом случае при давлении $p = 1$ атм найдем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T_2}^{\circ} - \Delta G_{T_1}^{\circ} &= \Delta_f H_{T_2}^{\circ} - \Delta_f H_{T_1}^{\circ} - (T_2 S_{T_2}^{\circ} - T_1 S_{T_1}^{\circ}) = \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - (T_2 - T_1) S_{T_1}^{\circ} - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (2.73)$$

В небольшом интервале температур, когда можно принять теплоемкости постоянными, уравнение (2.73) упростится до вида

$$\Delta G_{T_2}^{\circ} - \Delta G_{T_1}^{\circ} = (C_p - S_{T_1}^{\circ})(T_2 - T_1) - T_2 C_p \ln(T_2/T_1). \quad (2.73a)$$

Пример 2.10. Вычислить изменение ΔG° при изобарном нагреве 1 моля NH_3 от 300 до 400 К при $p = 1$ атм, если для него стандартная энтропия $S_{298}^{\circ} = 192,5$ Дж/моль·К, а средняя теплоемкость в этом интервале температур $C_p = 35,65$ Дж/моль·К.

Решение. В соответствии с уравнением (2.73а):

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= (C_p - S_{298}^{\circ})(400 - 300) - 400 \cdot C_p \ln(400/300) = \\ &= (35,65 - 192,5)(400 - 300) - 400 \cdot 35,65 \ln(400/300) = -17,47 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

§ 17. ЛЕТУЧЕСТЬ ГАЗА. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Для реальных газов интеграл вида

$$G = \int V dp + \text{const}$$

можно найти, если воспользоваться уравнением состояния реальных газов. Однако даже при использовании наиболее распространенного уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.74)$$

получаются чрезвычайно сложные соотношения при вычислении разных термодинамических свойств реальных газов.

Гораздо проще другой путь вычисления таких свойств реальных газов, предложенный в 1901 г. Дж. Льюисом. Им была введена в термодинамику некоторая функция f от давления и температуры газа, названная им летучестью. Летучесть газа связана с различными термодинамическими свойствами данного газа так же, как давление идеального газа связано с этими же свойствами. Так, для реальных газов

$$G = RT \ln f + \varphi(T), \quad (2.75)$$

где $\varphi(T) = f(p, T)$. Для не слишком высоких давлений достаточно точным является соотношение $f/p = p/p_{\text{ид}}$, откуда

$$f = p^2 / p_{\text{ид}}. \quad (2.75a)$$

Здесь p — действительное давление газа, $p_{\text{ид}}$ — давление газа, вычисляемое по уравнению Клапейрона—Менделеева при данных T и V . Отношение летучести газа к его реальному давлению

$$\gamma = f/p \quad (2.76)$$

называется коэффициентом активности и рассчитывается различными способами. Одним из наиболее используемых методов расчета является метод диаграмм Ньютона—Доджа, основанный на применении к различным реальным газам закона о соответственных состояниях (рис.11).

Согласно этому закону при одинаковых значениях приведенных температур ($\tau = T/T_{\text{кр}}$) и давлений ($\pi = p/p_{\text{кр}}$) многие свойства разных газов (включая и коэффициенты активности) становятся одинаковыми.

На рис.11 изображена схематическая зависимость коэффициентов активности от приведенного давления при разных значениях приведенных температур. Правда, в последнее время было показано, что в зависимости от природы сил взаимодействия между частицами в различных газах их лучше объединить в несколько различных групп по величине так называемых “критических коэффициентов сжимаемости” $z_{\text{кр}}$, равных

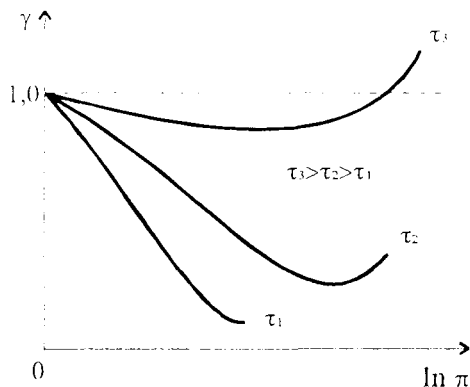


Рис. 11. Зависимость коэффициентов активности реальных газов от их приведенных давлений и температур

$$z_{кр} = \frac{p_{кр} \underline{V}_{кр}}{RT_{кр}}, \quad (2.77)$$

где $\underline{V}_{кр}$ — мольный критический объем газа. Ясно, что для идеальных газов $z_{кр} = 1$, а для реальных газов он оказывается меньше 1. Например, для CO_2 опытное значение $z_{кр} = 0,29$, тогда как даже уравнение Ван-дер-Ваальса дает гораздо большую величину: $z_{кр} = 0,37$. Лучшее согласие с опытным значением $z_{кр}$ для CO_2 (и других газов) дает уравнение Бертло (1903) вида

$$\left(p + \frac{a'}{TV^2} \right) (\underline{V} - b') = RT, \quad (2.78)$$

которое с успехом используется в вычислении поправок на неидеальность газов и паров при расчетах абсолютных энтропий веществ.

§ 18. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Общие соотношения (2.55) — (2.58) выведены для систем, сохраняющих постоянную массу, например для 1 моля вещества. Если же в системе происходит переход вещества из одной части ее в другую, удобнее рассматривать отдельные части как самостоятельные системы, масса которых меняется вследствие протекания в них химических или физических процессов. В этом случае изменение любой термодинамической функции будет зависеть не только от переменных p , V , T и S , но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее.

Если система содержит n_1, n_2, \dots, n_k молей соответствующих веществ, то любую экстенсивную функцию состояния, напри-

мер G , следует считать в общем случае еще и функцией количества вещества в системе:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (2.79)$$

откуда

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{dG}{dp}\right)_{T,n} dp + \sum \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i. \quad (2.80)$$

Введение некоторого количества dn_i молей i -го компонента при постоянном количестве других компонентов и постоянных T и p будет увеличивать значение энергии Гиббса G на величину

$$dG_i = \mu_i dn_i, \quad (2.81)$$

где μ_i — коэффициент пропорциональности. Аналогичные изменения будут вызваны прибавлением других компонентов. Общее изменение dG можно представить соотношением:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + Vdp - SdT, \quad (2.82)$$

или

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.83)$$

которое получило название фундаментального уравнения Гиббса.

Из уравнений (2.80) и (2.83) следует, что

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,p,n_j}, \quad (2.84)$$

т.е. коэффициент пропорциональности в уравнении (2.81), получивший название химического потенциала (Дж. Гиббс, 1875), равен приращению энергии Гиббса (или любой другой характеристической функции) при увеличении массы данного вещества на 1 моль, если массы всех остальных веществ¹, температура и давление (или другие естественные переменные для других функций) остаются постоянными.

Химический потенциал называют еще парциальной мольной энергией Гиббса, поскольку последняя берется при постоянных p и T (как и другие парциальные величины по определению), и обозначают как

$$\mu_i = \bar{G}_i. \quad (2.85)$$

¹ Это записывается обычно в виде индекса n_j (см., например, уравнение (2.84)).

В соответствии с этим уравнением и соотношением (2.69) можно записать:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (2.86)$$

где $\mu_i^\circ = f(T)$. Следовательно, химический потенциал любого из компонентов смеси пропорционален парциальному давлению газа или пара над этим компонентом. Для реальных газов справедливым будет соотношение:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i. \quad (2.87)$$

В равновесии, когда, например, $dG = 0$ при $p, T = \text{const}$, должно соблюдаться следующее условие:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (2.88)$$

Условием протекания самопроизвольных процессов при $p, T = \text{const}$ может служить неравенство:

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (2.89)$$

§ 19. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА РАВНОВЕСИЕ

Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, изменяющих какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет эффект внешнего воздействия. Это положение называется принципом смещения равновесий, или принципом Ле-Шателье — Брауна (1884—1887). Внешнее воздействие обычно осуществляется путем подвода или отвода тепла, тех или иных веществ, сжатия или расширения системы. Эффектами воздействия будут изменения температуры, концентрации или давления соответственно.

С помощью принципа Ле-Шателье — Брауна можно установить, в каком направлении сместится равновесие под влиянием внешних сил, но нельзя определить, насколько сместится равновесие. На этот вопрос можно получить ответ только при изучении химического равновесия.

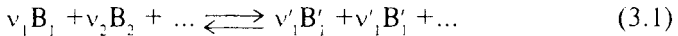
ГЛАВА 3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

§ 1. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Н.Н.Бекетов в 1856 г. впервые показал, что “действие газа пропорционально давлению или массе”. Два года спустя К.Гульдберг и П.Вааге сформулировали закон действующих масс,

согласно которому “химическое действие зависит от концентрации реагирующих веществ”.

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию, протекающую при постоянных температуре и давлении:



В закрытой системе (при постоянстве ее массы) исчезновение dn_1 молей вещества B_1 , dn_2 — вещества B_2 и т.д. и появление dn'_1 молей вещества B'_1 , dn'_2 молей вещества B'_2 и т.д. происходит пропорционально их стехиометрическим коэффициентам v_1 , v_2 , ... и v'_1 , v'_2 , ... соответственно.

Установим связь dn_j с v_j в виде соотношений:

$$\begin{aligned} dn_1 &= v_1 d\xi, & dn_2 &= v_2 d\xi, \\ dn'_1 &= v'_1 d\xi, & dn'_2 &= v'_2 d\xi, \end{aligned} \quad (3.2)$$

откуда получим, что

$$d\xi = \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots \quad (3.3)$$

Величина ξ , определяющая “пробег” реакции, была названа химической переменной. Так, при условии $d\xi = 0$ все $dn_j = 0$, а при $\Delta\xi = 1$ все $\Delta n_j = v_j$.

Изменение свободной энергии системы в соответствии с уравнениями (2.82) и (3.2) равняется (при $T, p = \text{const}$):

$$dG_{T,p} = \sum (v'_j \mu'_j) d\xi - \sum (v_j \mu_j) d\xi = \sum (v_i \mu_i) d\xi. \quad (3.4)$$

В выражении $\sum (v_i \mu_i)$ стехиометрические коэффициенты исходных веществ берут с отрицательным знаком.

Разделив обе части выражения (3.4) на $d\xi$, получим изменение энергии Гиббса при $\Delta\xi = 1$ (когда все вещества прореагируют в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами) или, иными словами, получим значение свободной энергии реакции:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i. \quad (3.5)$$

Подставляя в это уравнение значение μ_i из уравнения (2.86), найдем, что

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p} &= \sum v_i \mu_i = v'_1 \mu_1^{\circ'} + v'_1 RT \ln P_1' + v'_2 \mu_2^{\circ'} + v'_2 RT \ln P_2' + \\ &+ \dots - v_1 \mu_1^{\circ} - v_1 RT \ln P_1 - v_2 \mu_2^{\circ} - v_2 RT \ln P_2 - \dots \end{aligned} \quad (3.5a)$$

Здесь P_i — парциальные неравновесные значения давлений отдельных компонентов в исходной смеси, подчиняющиеся закону Дальтона (1801):

$$\sum P_i = P. \quad (3.6)$$

В свою очередь эти парциальные давления P_i ¹ связаны с общим давлением P через соотношение

$$P_i = x_i P, \quad (3.7)$$

где x_i — мольная доля компонента в смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (3.8)$$

Здесь n_i — число молей данного компонента в смеси, состоящей из $\sum n_i$ молей всех компонентов.

Группируя подобные члены в уравнении (3.5a), получим соотношение:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_1)^{v_1} (P_2)^{v_2} \dots}{(P_1)^{v_1} (P_2)^{v_2} \dots} \right], \quad (3.9)$$

или в более компактном виде:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i P_i^{v_i}. \quad (3.10)$$

При достижении состояния равновесия:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i = 0, \quad (3.11)$$

откуда

$$\ln \prod_i \left(p_i^{v_i} \right)_{\text{равн}} = \ln \left[\frac{(p_1)^{v_1} (p_2)^{v_2} \dots}{(p_1)^{v_1} (p_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = -\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^\circ. \quad (3.11a)$$

При постоянной температуре

$$-\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^\circ = \text{const},$$

поэтому левая часть уравнения (3.11) тоже постоянная.

Обозначим эту постоянную через $\ln K_p$ и перепишем уравнение (3.11a) в виде:

¹ При не очень низких давлениях вместо парциальных давлений P_i надо использовать парциальные летучести f_i .

$$\ln \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} = \ln \left[\frac{(p'_1)^{v_1} (p'_2)^{v_2} \dots}{(p_1)^{v_1} (p_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = \ln K_p, \quad (3.12)$$

откуда

$$K_p = \left[\frac{(p'_1)^{v_1} (p'_2)^{v_2} \dots}{(p_1)^{v_1} (p_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (3.13)$$

Постоянная K_p называется константой равновесия. Ее величина характеризует равновесие системы, возникающее при протекании в ней равновесных химических реакций. Она зависит только от температуры и не зависит от давления (при не очень высоких давлениях).

Соотношение (3.13), связывающее парциальные равновесные давления компонентов в выражении константы равновесия K_p , носит название закона действующих масс. Этот закон показывает, что величина константы равновесия не зависит от того, какие компоненты применяются в качестве исходных веществ и в каких относительных количествах они введены в реакцию. Однако нельзя изменить концентрацию ни одного из компонентов без того, чтобы это не повлекло за собой такого изменения концентраций всех остальных компонентов, которое приводит к прежнему численному значению константы равновесия при данных условиях.

§ 2. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Подставив в уравнение (3.10) значение $\sum v_i \mu_i^0$ из уравнений (3.11a) — (3.12), найдем для не очень высоких давлений соотношение

$$\Delta G_T = RT \ln \prod_i P_i^{v_i} - RT \ln K_p, \quad (3.14)$$

характеризующее протекание изобарно-изотермических процессов. Для других изотермических процессов можно получить аналогичное соотношение

$$\Delta G_T = RT \ln \prod_i c_i^{v_i} - RT \ln K_c, \quad (3.15)$$

где величины c_i — начальные неравновесные концентрации реагентов, выраженные в молях на литр раствора (смеси).

Уравнения (3.14) и (3.15) называются уравнениями изотермы химической реакции. Если из каких-либо косвенных данных вычислить значения свободных энергий некоторой реакции (ΔG_T или $\Delta G'_T$), то для заданного состава исходной смеси реагентов с помощью уравнений изотермы реакции можно определить, в каком направлении и до какого предела реакция может идти в данных условиях. Очевидно, чем выше абсолютные значения ΔG_T или $\Delta G'_T$, тем дальше от равновесия находится система.

§ 3. СТАНДАРТНЫЕ СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИЙ

Если в течение всего процесса парциальное давление каждого компонента равно 1 атм или концентрация каждого из реагентов равна 1 моль/л, то уравнения (3.14) и (3.15) примут вид:

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad (3.16)$$

$$\Delta G_T^{\bullet} = -RT \ln K_p. \quad (3.17)$$

Значения ΔG_T° и ΔG_T^{\bullet} , относящиеся к таким условиям, называются стандартными свободными энергиями реакций. Соотношения (3.16) и (3.17) позволяют вычислять значения K_p и K_c из термодинамических данных без экспериментального изучения равновесий. Действительно, поскольку для изотермических процессов

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

то для стандартных условий

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}. \quad (3.18)$$

Из уравнений (3.16) и (3.18) получаем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_T^{\circ}}{R}. \quad (3.18a)$$

Как показано ниже, с помощью таблиц стандартных величин и степенных рядов теплоемкостей, необходимых для вычисления значений ΔH_T° и ΔS_T° в интервале температур от 298 до T К (см. уравнения 1.31, 1.49а, 2.14а), можно определять направление и глубину протекания самопроизвольных процессов.

§ 4. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВОВ

В учении о химическом равновесии часто конечной задачей расчета является вычисление равновесного выхода одного (или нескольких) продукта реакции. При этом под равновесным выходом (или просто выходом) продукта принято понимать моль-

ную долю (%) этого вещества (продукта) в образующейся смеси веществ при установлении в ней равновесия.

Для расчета равновесных выходов продуктов реакции необходимо из вычисленных каким-то образом значений констант равновесия K_p и K_c (при определенных условиях) получить константу равновесия, связывающую мольные доли (x_i) компонентов реакции:

$$K_x = \left[\frac{(x_1')^{v_1'} (x_2')^{v_2'} \dots}{(x_1)^{v_1} (x_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (3.19)$$

Известно, что

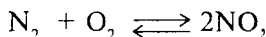
$$p_i = x_i P,$$

где P — общее давление (теперь уже в равновесной) смеси. Поэтому из уравнений (3.13), (3.19) получим:

$$K_x = K_p P^{-\Delta v}, \quad (3.20)$$

где $\Delta v = \sum v_i' - \sum v_i$ — изменение числа молей газов (или паров) в результате реакции вида (3.1). Из соотношения (3.20) видно, что константа K_x зависит не только от температуры (через зависимости K_p от T и в меньшей мере P от T), но и от общего давления в системе.

Лишь для реакций, протекающих без изменения числа молей газа ($\Delta v = 0$), например для реакции



значение $K_x = K_p$ и не зависит от давления, как и K_p (при не очень высоких давлениях).

Из соотношения (3.20) можно получить еще одно условие, при котором $K_x = K_p$, а именно при $P = 1$ атм. Последнее имеет место при проведении реакций в открытых системах при постоянном давлении (1 атм), например в потоке газов.

Для реальных газов при высоких давлениях (сотни и тысячи атмосфер) соотношение (3.16) теряет силу, а справедливым становится равенство

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_f, \quad (3.21)$$

где

$$K_f = \left[\frac{(f_1')^{v_1'} (f_2')^{v_2'} \dots}{(f_1)^{v_1} (f_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (3.22)$$

есть константа равновесия, выраженная через летучести реальных газов. Однако вследствие того, что

$$f_i = \gamma_i p_i, \quad (3.22a)$$

из уравнений (3.20, 3.22, 2.76) получим:

$$K_x = \frac{K_f}{K_\gamma} P^{-\Delta\nu}. \quad (3.23)$$

В свою очередь своеобразная константа K_γ , выраженная через коэффициенты активности компонентов, по аналогии с уравнениями (3.13, 3.19, 3.22) запишется в виде:

$$K_\gamma = \left[\frac{(\gamma_1')^{v_1'} (\gamma_2')^{v_2'} \dots}{(\gamma_1)^{v_1} (\gamma_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (3.24)$$

В разбавленных растворах наиболее употребляемой константой равновесия является K_c , определяемая как

$$K_c = \left[\frac{(c_1')^{v_1'} (c_2')^{v_2'} \dots}{(c_1^0)^{v_1^0} (c_2^0)^{v_2^0} \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (3.25)$$

Учитывая, что по определению

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{V} \cdot \frac{V}{\sum n_i} = c_i \underline{V}, \quad (3.26)$$

где \underline{V} — мольный объем смеси (раствора), получим соотношение, устанавливающее связь между K_c и K_x :

$$K_x = K_c \underline{V}^{\Delta\nu}, \quad (3.27)$$

из которого видно, что $K_x = K_c$ при $\Delta\nu = 0$. С другой стороны, при $\underline{V} = 1$ л/моль также $K_x = K_c$.

В не очень разбавленных растворах вместо концентраций используются активности, введенные Льюисом для растворов по аналогии с летучестями для газов, т.е.

$$a_i = \gamma_i c_i. \quad (3.28)$$

В связи с этим уравнение (3.17) преобразуется в иное:

$$\Delta G_T^* = -RT \ln K_a, \quad (3.29)$$

$$\text{где } K_a = \left[\frac{(a_1')^{v_1} (a_2')^{v_2} \dots}{(a_1)^{v_1} (a_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (3.29a)$$

константа равновесия, выраженная через активности компонентов в растворе (смеси). В результате этого в общем случае (для концентрированных и разбавленных растворов) получаем соотношение:

$$K_x = \frac{K_a}{K_y} V^{\Delta v}. \quad (3.30)$$

Для газовых систем при не очень высоких давлениях, когда газы приближаются по свойствам к идеальным, можно найти связь между p_i и c_i :

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad (3.31)$$

и между K_p и K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}. \quad (3.32)$$

Из этого соотношения и уравнения (3.20) можно заметить, что при $\Delta v = 0$

$$K_p = K_c = K_x. \quad (3.33)$$

§ 5. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Изотопный состав ряда легких элементов, особенно кислорода, является своеобразной характеристикой горных пород. В магматических породах он определяется исходным веществом первичной магмы и последующим процессом фракционирования изотопов в ходе кристаллизационной дифференциации.

В осадочных породах он отражает состояние равновесия между продуктами выветривания, например, глинистыми материалами или химическими осадками (кальцитом) и метеорными или морскими водами.

Изотопный состав кислорода выражается обычно в виде следующего соотношения (‰):

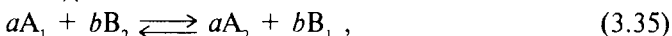
$$\delta_{18\text{O}/16\text{O}} = \left[\frac{18\text{O} / 16\text{O}_{\text{в породе}}}{18\text{O} / 16\text{O}_{\text{в стандарте}}} - 1 \right] \cdot 1000; \quad (3.34)$$

здесь для стандарта современной морской воды найдено: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,2/99,8$ и $\delta_{18\text{O}/16\text{O}} = 0$. В метеорных водах $\delta_{18\text{O}/16\text{O}}$ меняется от -10

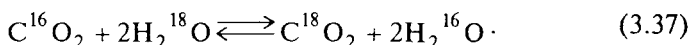
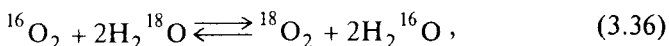
до -4% , в вулканических водах оно составляет $\sim 7\%$. В глинистых сланцах оно колеблется от 14 до 19, в мантийном субстрате — от 5,3 до 6,3%. После дифференциации базальтовой магмы оно может увеличиться до значения $> +8\%$.

Распределение изотопов сильно зависит от температуры, как любое другое равновесие. Опыты показывают, что фракционирование изотопов уменьшается с ростом температуры, и при достаточно высоких температурах оно прекращается вследствие чисто вероятностного распределения изотопов.

Рассмотрим в общем виде некоторую простую реакцию изотопного обмена вида:



в которой индекс 1 отвечает легкому, 2 — тяжелому изотопу некоторого общего для молекул А и В элемента. Примерами таких реакций изотопного обмена являются реакции обмена изотопов кислорода:



Константа равновесия любой из этих реакций может быть выражена через соотношение молекулярных сумм по состояниям Q_i , пропорциональных объемно-мольным концентрациям " c_i " веществ, так что для реакции (3.35) запишем:

$$K_c = \frac{c_{A_2}^a c_{B_1}^b}{c_{A_1}^a c_{B_2}^b} = \frac{Q_{A_2}^a Q_{B_1}^b}{Q_{A_1}^a Q_{B_2}^b} = \left(\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \right)^a \left/ \left(\frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}} \right)^b \right. . \quad (3.38)$$

Суммой по состояниям любой молекулы (или атома) называется просуммированная по всем уровням энергии величина

$$Q_i = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (3.39)$$

где ε_i — энергия определенного i -го уровня; g_i — так называемый статистический вес (или вырождение) некоторых i -х уровней, обладающих практически одинаковой энергией.

При отсутствии взаимодействия между различными видами движения можно записать для не очень высоких температур выражение:

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}}, \quad (3.40)$$

в котором индексы при сомножителях указывают на виды движения.

В этом случае при использовании так называемого правила произведения для многоатомных молекул, состоящих из n атомов, можно получить отношение сумм по состояниям для двух изотопических модификаций какой-то молекулы:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{3r/2} \frac{\prod_i^{3n-\kappa} u_{2i} e^{-u_{2i}/2}}{\prod_i^{3n-\kappa} (1 - e^{-u_{2i}})} \frac{(1 - e^{-u_{1i}})}{u_{1i} e^{-u_{1i}/2}}. \quad (3.41)$$

Здесь σ — числа симметрии, указывающие на число тождественных конфигураций при повороте молекулы на 360° (например, у молекул H_2 , $^{16}\text{O}_2$, C^{16}O_2 и т.п. $\sigma=2$, а у молекул HCl , HD , $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и т.п. $\sigma=1$); m_1 и m_2 — массы обменивающихся изотопных атомов; $\kappa=5$ у линейных и 6 — у нелинейных молекул; так что $3n-\kappa$ есть число возможных колебаний в молекуле; r — число обменивающихся изотопных атомов между молекулами. Величина u_i — приведенная частота i -го колебания, равная:

$$u_i = \frac{hc\omega_i}{kT}, \quad (3.41a)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана (см. уравнение 1.41a); c — скорость света ($2,998 \cdot 10^{10}$ см/с); ω_i — частота i -го колебания (см^{-1}).

Для двухатомных молекул отношение сумм по состояниям будет иметь вид:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{3r/2} \frac{u_2 e^{-u_2/2}}{(1 - e^{-u_2})} \frac{(1 - e^{-u_1})}{u_1 e^{-u_1/2}}. \quad (3.42)$$

Определив отношения сумм по состояниям для всех реагентов, можно затем с помощью формулы (3.38) вычислить значение константы равновесия реакции изотопного обмена при определенной температуре. Расчет равновесия реакции (3.37) показал, что, например, при 600 К для этой реакции $K_c = 1,023$, т.е. близка к единице. Такие значения констант равновесия наблюдаются при обмене изотопов практически всех элементов, кроме водорода.

§ 6. КОМБИНИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ

Если равновесие какой-то реакции экспериментально исследовать трудно или совсем невозможно, полезно применить метод комбинирования равновесий других реакций, из уравнений которых путем несложных алгебраических операций можно получить уравнение необходимой реакции. Проведя аналогичные

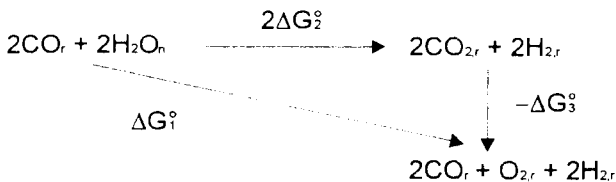


Рис.12. Цикл для определения свободной энергии диссоциации водяного пара

алгебраические действия со стандартными свободными энергиями реакций, получим искомое значение ΔG_1° или ΔG_1° данной реакции. При этом надо иметь в виду, что в разных реакциях одни и те же вещества должны вводиться в одинаковых агрегатных состояниях, полиморфных модификациях и при одинаковых условиях (температуре и давлении).

Пример 3.1. Определить ΔG_1° и K_p реакции диссоциации водяного пара:

1. $2\text{H}_2\text{O}_n \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\Delta G_1^\circ = ?$ при 1396 К и 1 атм, если известно, что для реакций:

2. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_n \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta G_2^\circ = 9581$ Дж/моль,

3. $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, $\Delta G_3^\circ = -316101$ Дж/моль

при той же температуре.

Решение. Для решения этой задачи воспользуемся циклом (рис.12).

Из рисунка видно, что

$$\Delta G_1^\circ = 2\Delta G_2^\circ - \Delta G_3^\circ = 19162 - (-316101) = 335263 \text{ Дж/моль.}$$

Согласно уравнению (3.16) получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{335263}{8,314 \cdot 1396} = -28,89,$$

откуда

$$K_{p,1396} = \left[\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}_n}^2} \right]_{\text{равн}} = 2,9 \cdot 10^{-13} \text{ атм.}$$

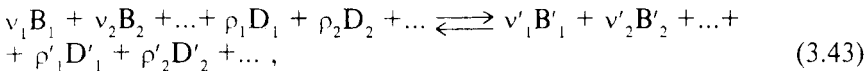
Расчеты указывают на то, что при $T = 1396$ К диссоциация водяного пара практически не происходит.

§ 7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Вывод закона действующих масс был выполнен для гомогенных систем. В случае гетерогенных систем, в которых жидкие или твердые вещества не образуют растворов друг с другом и с

газообразными веществами, химические потенциалы этих конденсированных веществ при постоянной температуре будут постоянными, как и давления насыщенных паров над каждым из таких веществ в смеси.

В этом случае уравнение реакции следует записать в виде



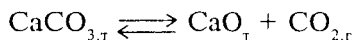
где $\rho_k D_k$ — вещества в конденсированных фазах, а $\nu_i B_i$ — в газовой фазе. При равновесии

$$K_p = \left[\frac{p_{B_1}^{\nu_1} p_{B_2}^{\nu_2} \dots p_{D_1}^{\rho_1} p_{D_2}^{\rho_2} \dots}{p_{B_1}^{\nu_1} p_{B_2}^{\nu_2} \dots p_{D_1}^{\rho_1} p_{D_2}^{\rho_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{p_{B_1}^{\nu_1} p_{B_2}^{\nu_2} \dots}{p_{B_1}^{\nu_1} p_{B_2}^{\nu_2} \dots} \right]_{\text{равн}} \cdot \text{const}, \quad (3.44)$$

где p_{D_k} и $p_{D'_k}$ — постоянные величины при определенной температуре. Разделив значение K_p на “const”, получим новую постоянную, которая будет условной константой равновесия гетерогенной реакции:

$$K'_p = \left[\frac{(p_1')^{\nu_1} (p_2')^{\nu_2} \dots}{(p_1)^{\nu_1} (p_2)^{\nu_2} \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (3.44a)$$

Пример 3.2. При диссоциации карбоната кальция



образуются газообразный оксид углерода (IV), а также твердый оксид кальция и остается какая-то часть непродиссоциированного карбоната кальция. Для этой реакции константа равновесия (диссоциации) равна:

$$K_p = \left[\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaCO}_3}} \right]_{\text{равн}} = p_{\text{CO}_2} \cdot \text{const},$$

или

$$p_{\text{CO}_2} = K'_p = f(T). \quad (3.45)$$

Отсюда следует, что для каждой температуры давление оксида углерода (IV) над карбонатом кальция при равновесии будет величиной постоянной, не зависящей от количества CaCO_3 и CaO в системе.

Это равновесное давление при диссоциации твердых тел называется давлением (или упругостью) диссоциации. Аналогичный результат получается при диссоциации других карбонатов, кристаллогидратов и т.п. Температура, при которой давление диссоциации достигает 1 атм, называется температурой разложения соединения. Очевидно, что разложение в открытом сосуде при температуре выше температуры разложения (например, выше 880°C для CaCO_3) будет происходить до полной диссоциации данного соединения.

§ 8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Продифференцируем уравнение изотермы химической реакции (уравнение 3.14)

$$\Delta G = RT \ln \prod_i P_i^{v_i} - RT \ln K_p$$

по температуре, учитывая, что все величины $P_1, P_2, \dots, P'_1, P'_2, \dots$ — парциальные неравновесные давления компонентов, не зависящие от температуры величины, поскольку они произвольно нами выбраны. В таком случае

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \prod_i P_i^{v_i} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}. \quad (3.46)$$

Подставляя затем значения ΔG и $(d\Delta G/dT)_p$ из уравнений (3.14) и (3.46) в уравнение Гиббса—Гельмгольца (уравнение 2.65):

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

найдем, что

$$RT \ln \prod_i P_i^{v_i} - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \prod_i P_i^{v_i} - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

После сокращения подобных членов получим соотношение:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.47)$$

устанавливающее связь между изменением константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции, протекающей при постоянном давлении. Такое соотношение называют уравнением изобары химической реакции. Для процессов, происходящих при постоянном объеме, можно получить уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (3.48)$$

Последние уравнения в дифференциальной форме выражают изменение константы равновесия с температурой и называются уравнениями Вант-Гоффа. Согласно этим уравнениям влияние температуры на константу равновесия определяется знаком ΔH (или ΔU): если $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), повышение температуры уменьшает величину K_p , смещая равновесие влево. Если же, наоборот, $\Delta H > 0$ (эндотермическая реакция), рост температуры приводит к увеличению K_p , т.е. смещает равновесие вправо.

§ 9. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для расчета равновесных выходов при различных температурах следует установить зависимость K_p (или K_c) от температуры в явном виде. С этой целью в уравнении (3.47) или (3.48) разделим переменные:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.49)$$

и, проинтегрировав обе части полученного уравнения, найдем, что

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \text{const.} \quad (3.50)$$

а. В первом приближении для небольшого интервала температур, когда можно принять $\Delta H_T = \text{const} = \Delta H_{298}$, получим выражение:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H_{298}}{RT} + \text{const.} \quad (3.50a)$$

Графически такая зависимость изображается прямой, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен $-\Delta H/R$ (рис.13),

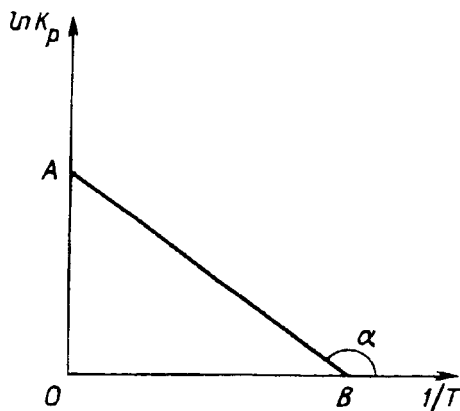


Рис. 13. Зависимость $\ln K_p$ от $1/T$

а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен постоянной интегрирования.

Здесь следует обратить внимание студентов на то, что в подобных графических расчетах тангенс угла вычисляют из отношения длин соответствующих катетов, взятых в определенных единицах измерения, но никоим образом не по углу наклона на графике, зависящему от произвольно выбранного масштаба.

б. В пределах небольшого интервала температур $T_1 - T$ можно получить после интегрирования уравнения (3.49) в определенных пределах выражение:

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,T_1} + \frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T}, \quad (3.51)$$

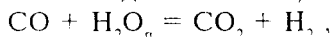
где $\Delta T = T - T_1$. Умножив левую и правую части уравнения на $-RT$, найдем зависимость стандартной свободной энергии реакции от температуры:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{T_1}^0 + \Delta T_{T_1}^T. \quad (3.52)$$

Здесь $\Delta T_{T_1}^T$ — некоторая зависящая от температуры поправка к $\Delta G_{T_1}^0$, равная в данном случае:

$$\Delta T_{T_1}^T = -\frac{\Delta H \Delta T}{T_1}. \quad (3.52a)$$

Пример 3.3. Для реакции конверсии оксида углерода (II), возможной при вулканической деятельности,



значение $K_p = 4,12$ при 800 К. Вычислить K_p при 600 К, если принять, что в этом интервале температур $\Delta H = \text{const}$. Ниже приводятся необходимые для расчета теплоты образования реагентов (кДж/моль):

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2} = -393,50; \Delta_f H_{\text{CO}} = -110,50; \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_n} = -241,84.$$

Решение. Используя следствие из закона Гесса (см. уравнение 1.24), находим тепловой эффект реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta_f H_{\text{CO}_2} - \Delta_f H_{\text{CO}} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_n} = -393,50 - (-110,50 - 241,84) = \\ &= -41,17 \text{ кДж/моль} = -41170 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Мы здесь преднамеренно переводим кДж в Дж перед расчетом K_p , чтобы не допустить обычной (для студентов) ошибки, получающейся при делении ΔH (выраженной чаще в кДж/моль) на значение R , выраженное в Дж/моль·К.

Используя теперь уравнение (3.51), получим:

$$\ln K_{p,600} = \ln K_{p,800} + \frac{(-41170)}{8,314} \cdot \frac{(-200)}{600 \cdot 800} = 1,416 + 2,063 = 3,479,$$

откуда $K_{p,600} = 32,44$.

Высокое значение K_p указывает на то, что при 600 К реакция пойдет самопроизвольно слева направо.

в. Во втором приближении расчетов K_p при определенной температуре (когда $\Delta \bar{C}_p = \text{const}$ и $\Delta H = f(T)$) необходимо сначала вычислить ΔH в интервале изменения температур, чаще всего от 298 до T К:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta \bar{C}_p (T - 298). \quad (3.53)$$

Значения ΔH_{298} и $\Delta \bar{C}_{p,298}$ можно найти в различных справочниках термодинамических величин (см., например, цитируемые в конце книги). Затем в результате интегрирования уравнения (3.49) получим выражение:

$$\begin{aligned} \ln K_{p,T} &= \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_{298}}{RT^2} dT - \\ &- \int_{298}^T \frac{298 \Delta \bar{C}_p}{RT^2} dT + \int_{298}^T \frac{T \Delta \bar{C}_p}{RT^2} dT. \end{aligned}$$

После интегрирования и приведения подобных членов имеем:

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} + \frac{1}{R} \left[\frac{(\Delta H_{298} - 298\Delta\bar{C}_p)}{298T} (T - 298) + \Delta\bar{C}_p \ln \frac{T}{298} \right]. \quad (3.54)$$

Величину $\ln K_{p,298}$ можно также получить из справочных таблиц через значения ΔG_{298}° реакции, учитывая, что из уравнения (3.16)

$$\ln K_p = -\Delta G_T^\circ / RT.$$

По аналогии с уравнением (3.52) запишем:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ + \Delta^T, \quad (3.55)$$

где

$$\Delta^T = \Delta^T_{298} = - \left[\frac{(\Delta H_{298} - 298\Delta\bar{C}_p)}{298} (T - 298) + T\Delta\bar{C}_p \ln \frac{T}{298} \right].$$

г. Наконец, в третьем приближении расчета химических равновесий при различных температурах учитывается действительная зависимость теплоемкостей всех реагентов от температуры, например, в виде степенных рядов:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2.$$

В этом случае сначала с помощью формулы Кирхгофа находим ΔH_T :

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT = \Delta H_0 + AT + BT^2 + DT^3,$$

где

$$A = \Delta a, \quad B = \Delta b/2, \quad D = \Delta d/3.$$

Здесь, как и раньше, для расчета постоянной интегрирования ΔH_0 надо знать хотя бы одно значение ΔH_T , например ΔH_{298} .

Подставляя затем значение ΔH_T в уравнение (3.49) и интегрируя его, находим:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT + \text{const}, \quad (3.56)$$

или

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} (AT + BT^2 + DT^3) + \text{const.}$$

Окончательно получим:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} (AT + BT^2 + DT^3) + \text{const.} \quad (3.56a)$$

Умножив на $(-RT)$ левую и правую части этого уравнения, находим зависимость свободной энергии реакции от температуры в виде:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - AT \ln T - BT^2 - \frac{DT^3}{2} + JT, \quad (3.57)$$

где $J = -R \cdot \text{const}$ — постоянная интегрирования.

Из уравнений (3.56) и (3.16) можно найти также, что

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT + JT. \quad (3.58)$$

Если теперь выражение (3.58) записать как определенный интеграл, получим следующее уравнение:

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta G_{T_1}^\circ}{T} = \frac{\Delta H_{T_1}}{T} - \frac{\Delta H_{T_1}}{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^T \Delta C_p dT, \quad (3.59)$$

откуда

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1} + T \frac{(\Delta G_{T_1}^\circ - \Delta H_{T_1})}{T_1} - T \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^T \Delta C_p dT. \quad (3.60)$$

Последнее уравнение идентично уравнению (3.58), когда $T_1 \rightarrow 0$ К и

$$\frac{\Delta G_{T_1}^\circ - \Delta H_{T_1}}{T_1} = J. \quad (3.61)$$

Определение J в уравнениях (3.61) и (3.57) возможно только при использовании тепловой теоремы Нернста.

§ 10. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

В.Нернст (1906) предположил, что вблизи абсолютного нуля производная максимальной работы по температуре в конденсированных системах равна нулю, т.е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A_m}{\partial T} \right)_V = 0, \text{ или } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A_m}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (3.62)$$

В соответствии с этой гипотезой Нернста из уравнений (2.65) — (2.68) должно следовать, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta F = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta U, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H. \quad (3.63)$$

Поскольку из экспериментальных данных известно, что для всех веществ

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0, \quad (3.64)$$

то из уравнений Кирхгофа (1.45), (1.46) вытекает:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (3.65)$$

Вследствие этого, аналитическим выражением теплового закона (теоремы) Нернста будут равенства (при $T \rightarrow 0$):

$$\Delta G_0 = \Delta H_0, \quad (3.66)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Из последнего соотношения вытекает, что вблизи абсолютного нуля для любых химических или физических процессов

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0. \quad (3.67)$$

На рис.14 изображены зависимости ΔH и ΔG от температуры.

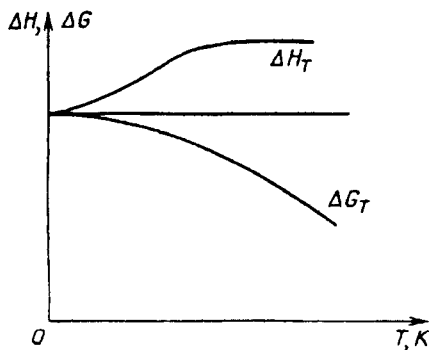


Рис. 14. Зависимость ΔH и ΔG от температуры

Применим теперь тепловую теорему Нернста к химическим равновесиям. Сопоставляя уравнения (3.63) и (3.61), сначала находим, что $J = 0$. Подставляя затем из уравнения (3.63) в уравнение (3.60) вместо ΔH_{T_1} величину ΔH_0 и вместо T_1 в нижний предел интеграла 0, получим уравнение:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (3.68)$$

которое в другом виде,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - T \Delta \Phi_T, \quad (3.69)$$

широко используется для расчета химических равновесий. В этом уравнении функция Φ_T , определяемая соотношениями:

$$\Phi_T = -\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0}{T} = -\frac{\Delta G_T^0 - \Delta U_0}{T}, \quad (3.69a)$$

называется приведенной энергией Гиббса. Ее значения широко табулируются для разных веществ подобно стандартным значениям ΔH° , ΔG° , C_p и S° .

§ 11. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В соответствии с тепловой теоремой Нернста некоторые свойства конденсированных веществ (объем, упругость, поверхностное натяжение и другие) вблизи абсолютного нуля перестают зависеть от температуры. Это означает, что в этом случае изменение температуры не приводит к работе расширения или сжатия.

Исходя из опытных данных, Нернст высказал идею, что его тепловая теорема является следствием некоторого общего закона термодинамики, независимого от ее первого и второго законов. Так, если согласно первому закону “нельзя построить машину, которая бы производила работу из ничего”, а второй закон утверждает, что “нельзя построить машину, непрерывно превращающую теплоту окружающей среды в работу”, то новый, третий закон термодинамики утверждает, что “нельзя построить машину, которая нацело отнимала бы всю теплоту тела, охлаждая его до абсолютного нуля”.

Иными словами, третий закон термодинамики отождествляется с принципом недостижимости абсолютного нуля. Чтобы прийти к этому принципу, надо к первым двум законам добавить постулат о равенстве производных:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}.$$

В то же время из третьего закона не вытекает тепловая теорема Нернста, а именно та ее часть, которая приравнивает указанные выше производные нулю. Чтобы получить и эту часть теоремы Нернста, надо к третьему закону термодинамики добавить опытные данные об уменьшении до нуля теплоемкостей конденсированных веществ вблизи абсолютного нуля.

§ 12. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ЧЕРЕЗ СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНТРОПИИ

Стандартную свободную энергию и, соответственно, значение константы равновесия любой реакции при любой температуре можно вычислить, если известны зависимость теплоемкостей всех веществ от температуры для всего интервала температур, а также значения стандартных энтропий и теплот образования всех реагентов.

В соответствии с уравнением Гиббса—Гельмгольца для любой температуры имеет место соотношение типа (2.50):

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

Однако, поскольку в некоторых справочниках приведены значения стандартных величин отдельных веществ только для 298 К (S_{298}° , $\Delta_f H_{298}^\circ$), вычислим сначала для реакции значения разностей:

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum \left(\nu_i' S_{i,298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum \left(\nu_i S_{i,298}^\circ \right)_{\text{исх}},$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \left(\nu_i' \Delta_f H_{i,298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum \left(\nu_i \Delta_f H_{i,298}^\circ \right)_{\text{исх}}.$$

Здесь индексы “прод” и “исх” относятся к продуктам реакции и исходным веществам. Определяя затем через ΔC_p разность,

$$\Delta C_p = \sum \left(\nu_i' C_{p,i}' \right)_{\text{прод}} - \sum \left(\nu_i C_{p,i} \right)_{\text{исх}},$$

в виде зависимости $\Delta C_p = f(T)$, вычислим с помощью соотношения (2.15а) и (1.48) ΔS_T° и ΔH_T° :

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT.$$

Наконец, из последних двух уравнений и соотношений (2.50) можно вычислить и значение свободной энергии реакции при некоторой температуре T :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT. \quad (3.70)$$

а. В простейшем случае, когда $\Delta C_p = 0$, во всем интервале температур от 298 К до T К получаем:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (3.71)$$

и, соответственно:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R}. \quad (3.72)$$

б. Если $\Delta C_p = \text{const}$ в этом интервале температур, то после интегрирования уравнения (3.70) имеем:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298} \left[(T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right], \quad (3.73)$$

или

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T\Delta C_{p,298} F(T/298), \quad (3.74)$$

где

$$F(T/298) = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1. \quad (3.74a)$$

Значение $F(T/298)$ было впервые вычислено Г.Улихом (1940) для разных температур и называется иногда функцией Улиха. Соответственно, значение $\ln K_{p,T}$ равно:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} + \frac{\Delta C_{p,298}}{R} F(T/298). \quad (3.75)$$

в. Наконец, если $\Delta C_p \neq \text{const}$, суммарная теплоемкость реакции представляется выражением

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2 + \Delta d'T^{-2}.$$

В этом случае уравнение (3.70) преобразуется в форму

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (3.76)$$

откуда, с учетом зависимости (1.31а), получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ = & \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \left\{ \Delta a \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT - \right. \\ & \left. - \Delta b \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT - \Delta d \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT - \Delta d' \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^{-2} dT \right\}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Двойные интегралы в этом уравнении вычислены М.Темкиным и Л.Шварцманом для различных температур и сведены в таблицы в виде коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} , так что уравнение (3.77) можно упростить до вида:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta d M_2 + \Delta d' M_{-2}). \quad (3.78)$$

Сопоставляя уравнения (3.74), (3.77) и (3.78), найдем, что

$$M_0 = F(T / 298). \quad (3.78a)$$

Вычисляемые в последнем приближении значения $\ln K_{p,T}$ могут быть представлены в виде соотношения:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} + \frac{1}{R}(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta d M_2 + \Delta d' M_{-2}). \quad (3.79)$$

§ 13. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Давление — второй интенсивный параметр, оказывающий большое влияние на химические и особенно геохимические равновесия, имеющие место в недрах Земли при очень высоких давлениях. В соответствии с соотношением (2.58) при постоянной температуре для одного вещества при изменении давления имеем:

$$dG = Vdp, \quad G_T^p = G_T^\circ + \int_1^p Vdp, \quad (3.80)$$

где $G_T^\circ = G_T^p$ при $p = 1$ атм, а для любой реакции будет иметь место соотношение:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^\circ + \int_1^p \Delta V dp. \quad (3.80a)$$

При не очень высоких давлениях, когда газы можно считать идеальными, изменение объема в реакции будет равно:

$$\Delta V = \Delta nRT/p, \quad (3.81)$$

а при величине пробега реакции $\Delta \xi = 1$ получаем, что $\Delta n = \Delta \nu$, соответственно,

$$\Delta V = \Delta \nu RT/p. \quad (3.81a)$$

Из уравнений (3.80a), (3.81a) находим:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^o + \Delta \nu RT \ln p \quad (3.82)$$

или

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^o + \Delta^p, \quad (3.82a)$$

где $\Delta^p = \Delta \nu RT \ln p$.

Очевидно, при высоких температурах и давлениях эта поправка будет очень большой. Так, например, для реакции между идеальными газами при 1000 К и 10000 атм (10 килобар) и $\Delta \nu = 1$ она составит: $\Delta^p = \Delta \nu RT \ln p = 8,314 \cdot 1000 \ln 10000 = 76,6$ кДж/моль. Естественно, что при $\Delta \nu = 0$ поправка также равна нулю: $\Delta^p = 0$.

В реакции между конденсированными веществами (без участия газов) при изменении давления от 1 до p атм

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^o + \frac{\Delta V(p-1)}{9,87} \quad (\text{Дж/моль}), \quad (3.83)$$

где $\{V\}^1 = \text{см}^3/\text{моль}$, $\{p\} = \text{атм}$ и $1 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} = 1/9,87$ Дж. Если $p \gg 1$, можно без особой ошибки считать, что

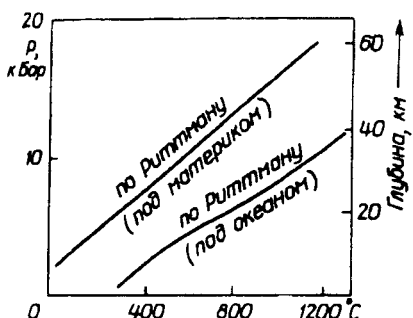
$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^o + \frac{p\Delta V}{9,87} \quad (\text{Дж/моль}). \quad (3.83a)$$

Влияние давления на химические равновесия определяется знаком величины ΔV . Если $\Delta V > 0$ ($\Delta \nu > 0$), то $\Delta G_T^p > \Delta G_T^o$ и равновесие при повышении давления смещается влево. Если же $\Delta V < 0$ ($\Delta \nu < 0$), то $G_T^p < G_T^o$ и с ростом давления равновесие сместится вправо.

А.Ле Шателье (1884) установил, а К.Браун (1887) теоретически обосновал принцип подвижного равновесия, согласно которому "изменение каких-либо параметров (T , p , V) в равновесной системе вызывает в ней процессы, противодействующие производимому извне изменению". Так, повышение температуры вызывает реакции, идущие с поглощением тепла, повышение давления — с уменьшением объема.

¹ Фигурными скобками обозначена размерность величин V и p .

Рис.15. Геотермические градиенты в земной коре ($p = 1$ атм, $t_{\text{поверхн}} = -85^\circ\text{C}$, поверхность Земли, Антарктида; $p = 20$ кбар (~ 20000 атм), $t = 1500-1600^\circ\text{C}$, магма)



§ 14. ОДНОВРЕМЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА РАВНОВЕСИЕ

Внутри Земли существует тесная связь между температурой и давлением (рис.15).

Поэтому, в общем случае, для расчета влияния температуры и давления на равновесие надо использовать соотношение:

$$G_T^p = \Delta G_{298}^\circ + \Delta T + \Delta p \quad (3.84)$$

Пример 3.4. Оценить возможность образования брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$:

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2,\text{т}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{п}} = \text{Mg}(\text{OH})_{2,\text{т}} + \text{CaCO}_{3,\text{т}} + \text{CO}_{2,\text{г}}$
 при 550°C и 1500 атм, если известны значения стандартных свободных энергий образования всех реагентов при 298 К и поправки ΔT и Δp при образовании всех реагентов из простых веществ.

Вещество	Свободная энергия и поправки, кДж/моль		
	$\Delta_f G_{298}^\circ$	ΔT	Δp
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2,\text{т}}$	-2164,8	-142,7	+9,6
$\text{H}_2\text{O}_{\text{п}}$	-228,4	-60,2	+45,2
$\text{Mg}(\text{OH})_{2,\text{т}}$	-844,9	-62,3	0,0
$\text{CaCO}_{3,\text{т}}$	-1128,8	-79,5	+5,4
$\text{CO}_{2,\text{г}}$	-394,6	-125,5	+52,3
	+35,9	-64,4	+2,9

Общее изменение ΔG_T^p в соответствии с уравнением (3.84) в этой реакции равно: $\Delta G_T^p = -25,6$ кДж/моль, что указывает на возможность образования в этих условиях брусита из доломита.

§ 15. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ РЕАКЦИЙ

В настоящее время к числу наиболее известных относятся два метода определения ΔG_T° и ΔG_T^* из экспериментальных дан-

ных. Первым является метод, основанный на прямом изучении равновесия и вычислении констант равновесия (и свободных энергий реакций) из состава равновесной смеси.

Второй метод основан на измерении (там, где это возможно) электродвижущих сил обратимых гальванических элементов (электрохимических цепей), работа которых равна по определению:

$$A_m = -zFE^\circ = \Delta G^\circ, \quad (3.85)$$

где z — валентность (заряд) иона, окисляющегося или восстанавливающегося при работе элемента; F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль (кулон на моль), E° — электродвижущая сила элемента (В).

В последние годы чаще употребляются расчетные методы определения ΔG_T° и ΔG_T^* по стандартным теплотам образования и энтропиям (или приведенным энергиям Гиббса) компонентов реакции (см. уравнения (3.69), (3.78)), а также методы расчета, основанные на применении для этой цели соотношений статистической термодинамики.

§ 16. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ ВЫХОДОВ

В состоянии равновесия соотношение между парциальными давлениями (или концентрациями) каких-либо двух или нескольких (но не всех) веществ может быть различным, в зависимости от исходного состава системы. Однако соотношение между этими величинами всех реагентов, отвечающее равенству, например, вида (3.13):

$$K_p = \left[\frac{(p_1')^{v_1} (p_2')^{v_2} \dots}{(p_1)^{v_1} (p_2)^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}},$$

имеет строго определенное значение для заданной температуры.

Определив предварительно каким-то способом численное значение K_p , можно затем из этого значения вычислить парциальное давление любого компонента в смеси при равновесии, а затем из уравнения (3.7) равновесный выход этого компонента (мольная доля, %).

Чаще поступают, однако, иначе: вычисляют сначала из значения K_p величину K_x (по уравнению (3.20)), а затем с помощью уравнения (3.19) определяют $100 x_i$, т.е. все тот же равновесный выход продукта.

Зная константу равновесия K_x , можно затем двумя различными способами, приводящими к одному и тому же результату, вычислять равновесный выход продукта: а) через мольные доли реагентов; б) через их степени диссоциации.

Пример 3.5. Вычислить выход оксида азота (IV) при диссоциации диоксида азота (IV): $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, при 336 К и 1 атм, если $K_{p,336} = 1,27$. Определить, насколько изменится выход NO_2 при повышении давления до 1000 атм, если при этих значениях давления и температуры величина $K_x = 0,056$.

Решение. Для расчета выхода NO_2 запишем сначала выражение K_x через молярные доли реагентов. Предполагая, что в равновесной смеси имеется $1 - x$ молей N_2O_4 и x молей NO_2 , получим при $P = 1$ атм:

$$K_x = \frac{x^2}{1-x} = K_p = 1,27. \quad (3.86)$$

Решая это квадратное уравнение относительно x , найдем: $x = 0,659$, откуда равновесный выход NO_2 равен: $100x = 65,9$ % (молярная или объемная доля, %).

В другом способе расчета равновесных выходов используем степени диссоциации в качестве исходных величин. Если исходить из 1 моля N_2O_4 , в равновесной смеси будут находиться: $1 - \alpha$ молей N_2O_4 и 2α молей NO_2 , а общее число молей реагентов в смеси составит: $\sum n_i = 1 + \alpha$. Молярные доли реагентов при равновесии будут равны:

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}, \quad \text{так что } \sum x_i = 1.$$

В этом случае K_x , вычисляемая через степень диссоциации, примет вид:

$$K_x = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}. \quad (3.87)$$

Подставляя в это уравнение значение $K_x = 1,27$ при $P = 1$ атм,

находим, что $\alpha = 0,491$, $x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0,659$ и, как и ранее,

$$100 x_{NO_2} = 65,9 \text{ \%}.$$

При $P = 1000$ атм имеем: $K_f = K_p(P \rightarrow 0) = 1,27$,

$$K_x = \frac{K_f}{K_p} \cdot P^{-\Delta\nu} = \frac{1,27}{0,056} \cdot 1000^{-1} = 0,0227.$$

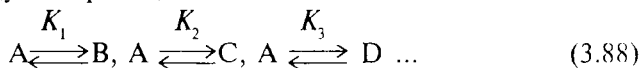
Из уравнения (3.86)

$$K_x = \frac{x^2}{1-x} = 0,0227$$

находим, что $x = 0,1398$. Следовательно, равновесный выход NO_2 при 1000 атм уменьшится до значения: $100x = 13,98 \%$.

§ 17. ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА СЛОЖНЫХ РАВНОВЕСИЙ

В практике часто встречаются более сложные случаи, когда из одного и того же вещества могут параллельно образовываться два и более продуктов реакции:



или, когда из продукта реакции как промежуточного вещества образуются другие вещества, например, в последовательной реакции



Рассмотрим сначала случай одновременного протекания в системе ряда параллельных реакций. Запишем их в виде одной сложной реакции:



Если теперь молярные доли реагентов этой реакции обозначить как

$$x_A = 1 - \sum y_i, \quad x_B = y_1, \quad x_C = y_2, \quad x_D = y_3,$$

то соответствующие константы равновесия K_i окажутся равными:

$$K_1 = \frac{y_1}{1 - \sum y_i}; \quad K_2 = \frac{y_2}{1 - \sum y_i} \quad \text{и} \quad K_3 = \frac{y_3}{1 - \sum y_i}. \quad (3.91)$$

Суммируя эти константы, найдем, что

$$\sum K_i = \frac{\sum y_i}{1 - \sum y_i},$$

откуда

$$\sum y_i = \frac{\sum K_i}{1 + \sum K_i}. \quad (3.92)$$

Таким образом, мольные доли продуктов реакций легко вычислить по формулам типа:

$$y_i = K_i(1 - \sum y_i) = \frac{K_i}{1 + \sum K_i}. \quad (3.93)$$

Мольная доля исходного вещества А в равновесной смеси будет равна:

$$x_A = 1 - \sum y_i = \frac{1}{1 + \sum K_i}. \quad (3.94)$$

В случае последовательных реакций типа (3.89) обозначим мольные доли реагентов в равновесной смеси как

$$x_A = 1 - y, \quad x_B = y - z, \quad x_C = z, \quad (3.95)$$

так что снова, как и ранее, $\sum x_i = 1$. По определению значения K_x для 1-й и 2-й стадий реакции запишутся в виде:

$$K_1 = \frac{y - z}{1 - y}, \quad K_2 = \frac{z}{y - z}. \quad (3.96)$$

Решая эти два уравнения совместно, найдем:

$$z_1 = y(K_1 + 1) - K_1, \quad z_2 = \frac{K_2 y}{K_2 + 1}. \quad (3.97)$$

Поскольку в равновесии $z_1 = z_2$, получим:

$$y(K_1 + 1) - K_1 = \frac{K_2 y}{K_2 + 1},$$

или

$$y(K_1 + 1)(K_2 + 1) - K_1(K_2 + 1) = K_2 y,$$

откуда

$$y = \frac{K_1(K_2 + 1)}{(K_1 + 1)(K_2 + 1) - K_2} = \frac{K_1(K_2 + 1)}{K_1(K_2 + 1) + 1}. \quad (3.98)$$

Следовательно, мольная доля вещества А в реакционной смеси составит при равновесии:

$$x_A = 1 - y = \frac{1}{K_1(K_2 + 1) + 1}. \quad (3.99)$$

Мольная доля вещества С оказывается равной:

$$x_C = z = y(K_1 + 1) - K_1 = K_1 \left[\frac{(K_1 + 1)(K_2 + 1)}{K_1(K_2 + 1) + 1} - 1 \right]. \quad (3.100)$$

Наконец, мольную долю вещества В можно определить, если из уравнения (3.98) вычесть уравнение (3.100):

$$x_B = y - z = y - yK_1 - y + K_1 = K_1(1 - y), \quad (3.101)$$

или, с учетом уравнения (3.99),

$$x_B = y - z = \frac{K_1}{K_1(K_2 + 1) + 1}. \quad (3.102)$$

§ 18. РАСЧЕТ СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Рассмотрим несколько характерных случаев, которые могут встречаться в геологической практике. Поскольку карбонатные породы часто образуются благодаря осаждению из водной среды, то по составу слагающих их минералов можно судить об условиях отложения и последующего изменения этих пород.

В качестве примера проанализируем равновесие природной воды с кальцитом при 25°C и 1 атм при произвольно выбранном значении рН ($-\lg a_{H^+}$), хотя подобные расчеты могут быть выполнены и при определении растворимости других карбонатов и при других значениях температуры и давления.

Для насыщенного водного раствора $CaCO_3$ при постоянных p и T характерны следующие шесть переменных (активностей):

$$a_{Ca^{2+}}, a_{CO_3^{2-}}, a_{HCO_3^-}, a_{H^+}, a_{OH^-} \text{ и } a_{H_2CO_3^*},$$

между которыми при 25°C и 1 атм имеют место следующие уравнения связей:

$$m_{Ca^{2+}} m_{CO_3^{2-}} = \frac{L_{CaCO_3}}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} = \frac{10^{-8,3}}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}}, \quad (3.103)$$

$$\frac{a_{H^+} m_{HCO_3^-}}{m_{H_2CO_3^*}} = \frac{K_{H_2CO_3}}{\gamma_{HCO_3^-}} = \frac{10^{-6,4}}{\gamma_{HCO_3^-}}, \quad (3.104)$$

$$\frac{a_{H^+} m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}} = \frac{K_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} \gamma_{HCO_3^-} = \frac{10^{-10,3}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} \gamma_{HCO_3^-}, \quad (3.105)$$

$$a_{H^+} m_{OH^-} = \frac{K_W}{\gamma_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{\gamma_{OH^-}}. \quad (3.106)$$

В этих уравнениях L_{CaCO_3} — произведение растворимости; K_w — ионное произведение воды; остальные величины — константы диссоциации (равновесия). Все константы выражены через активности ионов и молекул.

Общая концентрация карбоната, определяемая из опытных данных

$$m_{H_2CO_3} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} = \text{const}, \quad (3.107)$$

величина постоянная, как и значение рН, поскольку

$$a_{H^+} = \text{const}. \quad (3.108)$$

Для расчета системы из шести уравнений необходимо предварительно вычислить на основе опытных данных ионную силу раствора:

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (3.109)$$

где z_i — заряд ионов, m_i — их моляльности. После этого с помощью уравнения Дебая—Гюккеля и правила Мак-Иннесса (см. гл. 1, разд. III) определить коэффициенты активности отдельных ионов.

Пример 3.6. Определить, находится ли природная вода озера Эри (Калифорния) в равновесии с кальцитом. Химический состав этой воды при 25°C приведен ниже (в г/млн):

рН	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	CO ₃	SO ₄	Cl	F	NO ₃	B
7,5	79	261	2110	4,0	84	0	508	3790	0,1	1,2	1,1

Вычисленная из этих данных ионная сила природной воды оказалась равной: $J = 0,140$, а моляльности ионов, соответственно:

$$m_{Ca^{2+}} = 0,002 (= 10^{-2,7}), \quad m_{HCO_3^-} = 0,0014 (= 10^{-2,85}).$$

Коэффициенты активности отдельных ионов при данной ионной силе составляют:

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,35 (= 10^{-0,46}); \quad \gamma_{CO_3^{2-}} = 0,35; \quad \gamma_{HCO_3^-} = 0,76 (= 10^{-0,12}).$$

Подставим полученные соответствующие значения m_i и γ_i в уравнение (3.103):

$$\frac{10^{-7,5} \cdot m_{CO_3^{2-}}}{10^{-2,85}} = \frac{10^{-10,3} \cdot 10^{-0,12}}{10^{-0,46}},$$

откуда $m_{CO_3^{2-}} = 10^{-5,3}$. Из уравнения (3.103) после подстановки в него необходимых значений m_i и γ_i получим:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^{-5,3} = \frac{10^{-8,3}}{10^{-0,46} \cdot 10^{-0,46}}, \text{ или } m_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-2,1}.$$

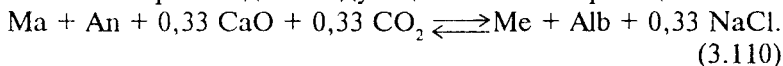
Поскольку опытное значение $m_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-2,7}$ оказалось меньше равновесного, ясно, что вода озера несколько недонасыщена кальцитом.

Совокупность минералов в земной коре, находящихся в равновесии при определенных условиях, называют парагенезисом минералов. Более общим является понятие минеральной фации как совокупности парагенезисов, образованных при определенных температуре, давлении (глубинности) и активностях компонентов в рудах или растворах.

Анализ парагенезисов и фаций позволяет воссоздать геологические и физико-химические условия формирования горных пород и руд.

Рассмотрим в качестве примера минеральную ассоциацию, содержащую одновременно плагиоклазы (изоморфные ряды альбита, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, и анортита, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) и скаполиты¹ (изоморфные ряды мариалита, $\text{Na}_8[\text{Cl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_6]$, и мейонита $\text{Ca}_8[(\text{CO}_3)_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_6]$).

Исследования ряда ученых (Д.С.Коржинского, Г.Барта, А.А.Маракушева, Д.Шоу и др.) показали, что между скаполитом и плагиоклазом происходит следующая обменная реакция:



Константа равновесия такой реакции вычисляется по формуле:

$$K_a^o = \frac{a_{\text{Me}} a_{\text{Alb}} a_{\text{NaCl}}^{0,33}}{a_{\text{Ma}} a_{\text{An}} a_{\text{CaO}}^{0,33} p_{\text{CO}_2}^{0,33}}. \quad (3.111)$$

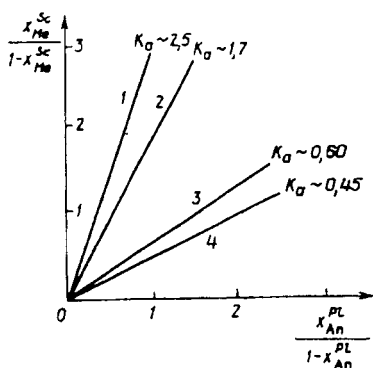
Если принять с некоторым приближением активности твердых фаз равными их мольным долям, получим после некоторого преобразования:

$$K_a = K_a^o \frac{a_{\text{CaO}}^{0,33} p_{\text{CO}_2}^{0,33}}{a_{\text{NaCl}}^{0,33}} = \frac{x_{\text{Me}}^{\text{Sc}}}{1 - x_{\text{Me}}^{\text{Sc}}} : \frac{x_{\text{An}}^{\text{Pl}}}{1 - x_{\text{An}}^{\text{Pl}}}, \quad (3.112)$$

где $x_{\text{Me}}^{\text{Sc}}$ и $x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$ — соответственно мольные доли мейонита в скаполите и анортита в плагиоклазе. Из этого уравнения ясно, что равновесие в системе скаполит — плагиоклаз зависит от темпера-

¹ Изоморфизм у скаполитов, как и у плагиоклазов: $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$.

Рис.16. Корреляция составов сосуществующих скаполитов и плагиоклазов из различных скарнов



туры (через K_a), от давления p_{CO_2} (от глубинности) и от активности CaO и NaCl.

На рис.16 изображена диаграмма корреляции составов сосуществующих скаполитов и плагиоклазов из различных по глубинам минеральных ассоциаций.

На рисунке прямые относятся: 1 — к скарнам¹ Гава (Средняя Азия); 2 — к контактово-инфильтрационным скарнам Средней Азии; 3 — к данным А.А.Маракушева; 4 — к данным Д.Шоу (по данным В.А.Жарикова. Проблемы метасоматизма. М., 1970, с.227—232).

Более глубинные скарны (1 и 2) характеризуются более основным составом скаполита по сравнению с плагиоклазом ($K_a > 1$). На относительно малых глубинах вследствие низкого давления CO_2 скаполиты оказываются более кислыми, чем сосуществующие с ними плагиоклазы ($K_a < 1$).

ГЛАВА 4. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Раствор — гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов. Компонент — составная часть раствора, которая может быть выделена из раствора в индивидуальном состоянии, т.е. в виде чистого вещества. Так, компонентами в растворе NaCl будут вода и хлористый натрий, хотя, как известно, в этом растворе молекулы NaCl полностью диссоциированы и существуют в виде гидратированных ионов $Na^+ \cdot aq$ и $Cl^- \cdot aq$.

¹ Под скарнами понимают метасоматические породы, развитые в контактах силикатных и карбонатных пород и вне их. Метасоматозом (по Коржинскому) называют всякое замещение горных пород с изменением их химического состава.

Примерами растворов могут служить природные воды, сырая нефть, металлические сплавы, воздух и т.п. В жидком растворе растворителем обычно называют наибольшую составную жидкую часть, а растворенными веществами — наименьшие жидкие составные части раствора. Если же один из компонентов раствора — жидкое вещество, а другие — твердые или газообразные, то растворителем называют обычно жидкое вещество, независимо от количества присутствующих других веществ.

Растворы делятся на истинные (молекулярные смеси компонентов), коллоидные (микрорегетерогенные) и тонкие механические взвеси (суспензии и эмульсии), которые гетерогенны. Физическая химия изучает термодинамические и другие свойства истинных растворов. Коллоидные растворы и тонкие механические взвеси являются предметом исследования коллоидной химии.

Свойства растворителя обычно обозначаются индексом (1), а свойства растворенных веществ — индексами (2), (3) и т.д.

§ 2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Так как количество каждого компонента может быть представлено в различных единицах измерения, то и состав раствора можно выразить несколькими общепринятыми способами.

1. Мольные доли:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + n_{i+1} + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (4.1)$$

где n_i — число молей i -го компонента в растворе.

2. Массовые доли:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i}, \quad (4.2)$$

где W_i — масса i -го вещества в растворе (в граммах или килограммах).

3. Мольно-объемная концентрация (молярность):

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (4.3)$$

где V — объем раствора (в литрах).

4. Мольно-массовая концентрация (моляльность):

$$m_i = \frac{n_i}{W_1} \cdot 1000, \quad (4.4)$$

равная числу молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 граммов растворителя.

Можно всегда перейти от одного способа выражения состава к другому, если наряду с молекулярными массами всех компонентов известны их плотности, а также плотность раствора ρ .

Пример 4.1. Установить связь между мольно-объемной концентрацией c_2 (моль/л) 3-молярного раствора NaCl в воде и его мольной долей в растворе, если плотность этого раствора при 20°C равна 1,16.

Решение. Вычислим сначала число молей растворителя в растворе:

$$n_1 = \frac{1000\rho - W_2}{M_1} = \frac{1000\rho - n_2 M_2}{M_1}.$$

Подставляя в это соотношение значение $\rho = 1,16$, $n_2 = 3,0$, $M_2 = 58,5$ и $M_1 = 18,0$, получим:

$$n_1 = \frac{1160 - 3 \cdot 58,5}{18} = 54,69$$

и соответственно $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{3,0}{54,69 + 3,0} = 0,052$.

Из расчета видно, что в относительно концентрированном растворе, содержащем 3,0 моля (175,5 г) NaCl в 1 л водного раствора, мольная доля соли невелика. С этой точки зрения понятие “концентрированные или разбавленные растворы” чаще относится к значениям c_i и m_i растворенных веществ, чем к их мольным (x_i) или массовым (w_i) долям.

§ 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая во всех точках одинаковые значения экстенсивных параметров, которые скачком изменяются на границе раздела фаз. **Фазовым переходом** называют обычно переход одной фазы в другую. **Фазовыми равновесиями** называют равновесия в гетерогенных системах, в которых имеют место только фазовые переходы и отсутствуют химические взаимодействия между компонентами.

Если из одной фазы (I) в другую (II) перейдет dn_i молей i -го компонента (конденсация пара или кристаллизация осадка), то свободная энергия I фазы изменится (уменьшится) на величину

$$dG^I = -\mu_i^I dn_i,$$

а свободная энергия II фазы увеличится на

$$dG^{II} = \mu_i^{II} dn_i.$$

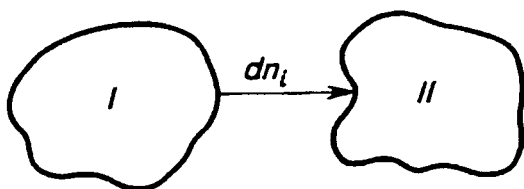


Рис. 17. Схема фазового перехода

Общее изменение свободной энергии dG в системе будет равно:

$$dG = dG^I + dG^{II} = (\mu_i^{II} - \mu_i^I)dn_i. \quad (4.5)$$

На рис. 17 изображен схематически переход i -го компонента из одной фазы в другую.

Если переход происходит в условиях равновесия (при p , $T = \text{const}$), то $dG = 0$ и, следовательно,

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (4.6)$$

Этот вывод распространяется на любой компонент и на любую фазу системы. Отсюда следует, что при равновесии между различными фазами химический потенциал любого компонента должен быть одинаковым во всех фазах системы. Если же химический потенциал некоторого вещества в одной фазе (или в одном растворе) будет больше, чем в другой фазе (растворе), то вещество будет самопроизвольно переходить из первой фазы (раствора) в другую. Например, вещество будет самопроизвольно переходить из пересыщенного раствора в ненасыщенный, поскольку химический потенциал в первом растворе будет больше, чем во втором.

Из соотношений

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$$

и

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i \quad (4.7)$$

следует, что при равновесии парциальное давление (или летучесть) насыщенного пара каждого компонента должно быть одинаковым для всех фаз. Очевидно, что любой компонент будет самопроизвольно переходить из одной фазы в другую, если при этом его парциальное давление насыщенного пара будет уменьшаться.

§ 4. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА—КЛАУЗИУСА

В однокомпонентных системах условием равновесия является равенство свободных энергий сосуществующих фаз в расчете на одно и то же количество вещества (моль, кг, ...). Следовательно, для двух фаз, находящихся в равновесии при некоторых значениях p и T ,

$$G^I = G^{II}. \quad (4.8)$$

Если теперь систему перевести в другое равновесное состояние, изменив, например, p и T до значений $p+dp$ и $T+dT$, то в каждой из фаз изменится значение свободной энергии до величин G^I+dG^I и $G^{II}+dG^{II}$. Для нового состояния равновесия получим:

$$G^I+dG^I = G^{II}+dG^{II}. \quad (4.9)$$

Из уравнений (4.8) и (4.9) видно, что

$$dG^I = dG^{II}, \quad (4.10)$$

откуда с учетом уравнения (2.58) имеем:

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT,$$

или

$$(V^{II} - V^I) dp = (S^{II} - S^I) dT.$$

Последнее уравнение можно переписать в виде:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{равн}} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I}. \quad (4.11)$$

Для изотермических процессов, какими являются фазовые переходы (испарение, сублимация, плавление и др.), при равновесии между фазами изменение энтропии равно:

$$S^{II} - S^I = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (4.12)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и $T_{\text{ф.п.}}$ — теплота и температура фазового перехода.

Из соотношений (4.11), (4.12) получаем уравнение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V}, \quad (4.13)$$

называемое уравнением Клапейрона—Клаузиуса (здесь $\Delta V = V^{II} - V^I$). Оно устанавливает связь между изменением давления с температурой, теплотой фазового перехода и изменением объема вещества в результате фазового перехода.

Для процессов плавления и полиморфного превращения это уравнение обычно используется в иной форме вида:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{ф.п.}} \Delta V}{\Delta H_{\text{ф.п.}}}. \quad (4.14)$$

Поскольку при плавлении $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$, знак dT/dp зависит от знака ΔV . Так, если $\Delta V = V_{\text{ж}}^{II} - V_{\text{т}}^I > 0$ (как это наблюдается для

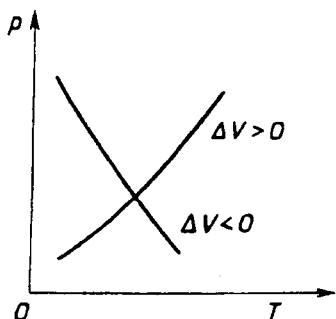


Рис.18. Наклон кривых $p = f(T)$ в зависимости от знака ΔV

большинства веществ), $dT/dp > 0$, что соответствует наклону кривой $p = f(T)$ для этого фазового перехода вправо (рис.18).

Если же $\Delta V = V_{\text{ж}}^{\text{II}} - V_{\text{т}}^{\text{I}} < 0$ (что наблюдается у немногих веществ, к которым относятся вода, висмут, галлий и чугун), $dT/dp < 0$ и кривая $p = f(T)$ будет наклонена влево.

Для расчета теплоты плавления (или полиморфного превращения) обычно экспериментально определяют разность мольных объемов двух фаз (ΔV) при температуре фазового перехода и исследуют зависимость температуры фазового перехода от давления. После этого с помощью уравнения (4.14), преобразованного в виде

$$\Delta H_{\text{ф.п}} = \frac{T_{\text{ф.п}} \Delta V}{dT/dp}, \quad (4.15)$$

определяют теплоту фазового перехода.

§ 5. ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ (СУБЛИМАЦИИ)

Для процесса парообразования (сублимации) запишем уравнение (4.13) в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}, \quad (4.16)$$

где $V_{\text{к}} = V_{\text{ж}}$ (или $V_{\text{т}}$). При температуре, гораздо ниже критической (при $T_{\text{кр}} : V_{\text{ж}} = V_{\text{п}}$), можно пренебречь объемом жидкой фазы по сравнению с объемом (того же весового количества) пара, вследствие чего из уравнения (4.16) получим соотношение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{TV_{\text{п}}} \quad (4.16a)$$

Если $p = 1$ атм, например при не очень высоких температурах, к парам можно (без особых ошибок) применить законы идеальных газов и исключить из уравнения (4.16a) объем пара:

$$V_p = RT / p .$$

В результате уравнение (4.16a) примет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} p . \quad (4.16b)$$

Окончательно для процесса парообразования запишем другую (дифференциальную) форму уравнения Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} . \quad (4.17)$$

Последнее уравнение можно проинтегрировать, если известна зависимость $\Delta H_{\text{пар}}$ от температуры. Для не очень большого интервала температур можно принять $\Delta H_{\text{пар}}$ постоянной. Тогда после разделения переменных в уравнении (4.17) получим сначала выражение

$$d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} dT , \quad (4.17a)$$

из которого в результате интегрирования получают интегральную форму уравнения Клапейрона—Клаузиуса:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT} + \text{const} . \quad (4.18)$$

Это уравнение устанавливает в явном виде связь теплоты парообразования вещества с зависимостью его давления насыщенного пара от температуры.

Графически зависимость $\ln p$ от $1/T$ изобразится прямой линией (рис.19), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен $-\Delta H/R$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, — постоянной интегрирования.

Чтобы правильно провести прямую АВ через опытные точки и затем, как можно точнее, определить величину $\Delta H_{\text{пар}}$, необходимо с помощью метода наименьших квадратов определить коэффициенты в уравнении:

$$\ln p = a + \frac{b}{T} . \quad (4.18a)$$

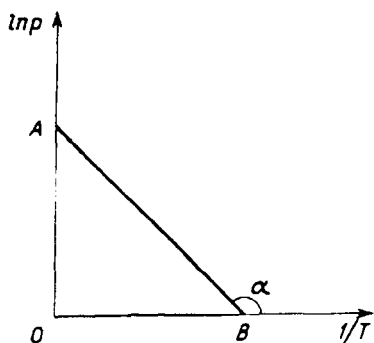


Рис.19. Зависимость $\ln p$ от $1/T$ для насыщенного пара некоторого вещества

Согласно теории ошибок в уравнении

$$y = a + bx, \quad (4.19)$$

в котором $y = \ln p$, $x = 1/T$, надо взять те коэффициенты "a" и "b", при которых сумма квадратов разностей между вычисленными значениями ($a + bx$) и опытными значениями функции "y" будет наименьшей. Следовательно, выражение

$$\sum [y_i - (a + bx_i)]^2 = f(a, b) \quad (4.20)$$

будет минимальным.

Известно, что функция многих переменных минимальна, если ее частные производные по этим переменным равны нулю. Поэтому

$$\left[\frac{\partial f(a, b)}{\partial a} \right]_b = \sum 2(y_i - a - bx_i)(-1) = 0,$$

$$\left[\frac{\partial f(a, b)}{\partial b} \right]_a = \sum 2(y_i - a - bx_i)(-x_i) = 0. \quad (4.20a)$$

Если выполнено n измерений, получаем систему из двух уравнений первой степени с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \sum y_i - na - b \sum x_i = 0, \\ \sum y_i x_i - a \sum x_i - b \sum x_i^2 = 0, \end{cases}$$

из которой определяем значения a и b . Действительно, умножая первое уравнение на $\sum x_i$, а второе — на n и вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$b = \frac{\sum y_i \sum x_i - n \sum y_i x_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2}. \quad (4.21)$$

Из первого уравнения имеем:

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad (4.22)$$

Определив из таблиц опытных данных приводимые в этих двух уравнениях суммы, найдем численные значения коэффициентов a и b и зависимость $y = f(x)$ в явном виде. Зная a и b , можно затем вычислить $\Delta H_{\text{пар}} = -Rb$, а из уравнения (4.18a) и температуру кипения (при $p = 1$ атм) вещества.

Вышеприведенная схема расчетов коэффициентов линейного алгебраического уравнения методом наименьших квадратов дана здесь в качестве иллюстрации при использовании этого метода. Сам же метод заложен в настоящее время в программное обеспечение практически всех выпускаемых (больших и малых) ЭВМ, и пользователю ЭВМ достаточно ввести исходные данные в виде $\ln p$ и $1/T$ или иногда даже в виде p (мм рт. ст.) и $t^\circ\text{C}$, чтобы получить значения коэффициентов a и b , $\Delta H_{\text{пар}}$ (а иногда и $T_{\text{кип}}$) вместе с их ошибками определения.

Если уравнение (4.17a) проинтегрировать в определенных пределах от T_1 до T_2 , получим выражение

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta H_{\text{пар}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (4.23)$$

которое часто в виде соотношения

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.24)$$

используется для вычисления теплоты парообразования веществ при ограниченном числе экспериментальных данных.

§ 6. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

В многокомпонентных системах, какими являются, в частности, растворы, парциальные мольные величины (теплоемкость, объем, энтропия и химический потенциал) играют такую же роль, что и мольные величины чистых веществ в однокомпонентных системах.

Как уже упоминалось, парциальной мольной величиной любого свойства y_i вещества В называется приращение величины Y при увеличении массы вещества В в смеси на 1 моль, если массы всех остальных веществ, температура и давление в системе остаются постоянными, т.е. аналитически это выразится формулой:

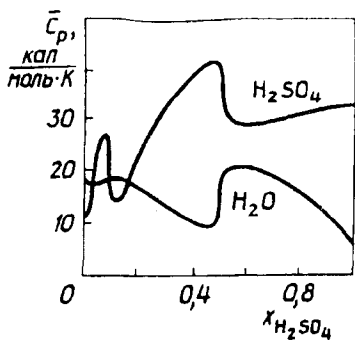


Рис.20. Парциальные молярные теплоемкости H_2O и H_2SO_4 в растворе

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (4.25)$$

Однако, в отличие от самих экстенсивных свойств веществ (пропорциональных массе), парциальные молярные величины не зависят от общего количества (массы) вещества, но меняются при изменении состава и иногда даже уменьшаются при добавлении вещества в систему, т.е. становятся отрицательными величинами. Например, парциальные молярные теплоемкости в растворах,

$$\bar{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (4.25a)$$

часто меняются, на первый взгляд, весьма странным образом (рис.20), объяснение которому можно дать, используя свойства уравнения Гиббса—Дюгема (см. ниже § 7).

Парциальный молярный объем, по определению равный

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (4.256)$$

может быть и отрицательной величиной, например, для сульфата магния в разбавленном водном растворе. Парциальные молярные величины определяют из опытных данных разными способами. Наиболее применимым является графический метод пересечений, позволяющий в бинарных растворах одновременно определять парциальные молярные величины обоих компонентов. Рассмотрим применение этого способа к расчету парциальных молярных объемов компонентов раствора.

Если известно изменение общего объема бинарного раствора с изменением состава (рис.21), то можно при любом составе раствора методом пересечений определить парциальные молярные объемы его компонентов \bar{V}_1 и \bar{V}_2 . С этой целью проведем к

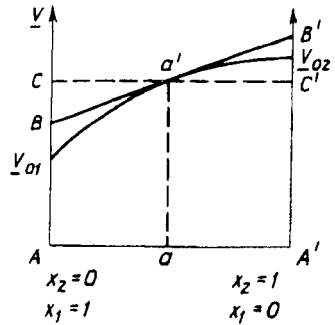


Рис.21. Графическое определение парциальных мольных объемов методом пересечений

опытной выпуклой кривой зависимости общего мольного объема \underline{V} от состава касательную BB' в точке a' и найдем отрезки, отсекаемые ею на осях мольных объемов (ординат).

Как будет доказано ниже, парциальные мольные объемы компонентов раствора и будут равны этим отсекаемым отрезкам:

$$\bar{v}_1 = \overline{AB}, \quad \bar{v}_2 = \overline{A'B'}. \quad (4.26)$$

Допустим, что $\bar{v}_1 = \overline{AB}$, тогда из графика видно:

$$\overline{AB} = \overline{AC} - \overline{BC} = \underline{V} - x_2 \frac{dV}{dx_2} = \bar{v}_1. \quad (4.27)$$

Если мы докажем, что

$$x_2 \frac{dV}{dx_2} = \underline{V} - \bar{v}_1, \quad (4.28)$$

то, следовательно, будут доказаны и равенства (4.26).

Известно, что

$$\underline{V} = \frac{V}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (4.29)$$

Если добавлять в раствор растворитель, не меняя количества растворенного вещества, то после дифференцирования уравнений (4.29) получим:

$$d\underline{V} = \frac{dV}{n_1 + n_2} - V \frac{dn_1}{(n_1 + n_2)^2}, \quad (4.30)$$

$$dx_2 = -\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} dn_1. \quad (4.31)$$

Разделим уравнение (4.30) на (4.31):

$$\frac{dV}{dx_2} = -\frac{dV}{dn_1} \frac{n_1 + n_2}{n_2} + \frac{V}{n_2}. \quad (4.32)$$

Далее, умножая полученное соотношение на $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, находим

$$x_2 \frac{dV}{dx_2} = -\frac{dV}{dn_1} \frac{V}{n_1 + n_2} = -\bar{V}_1 + \underline{V}. \quad (4.33)$$

Таким образом, соотношения (4.28) и (4.26) доказаны.

§ 7. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ДЮГЕМА

В химической термодинамике одной из важнейших величин является химический потенциал, как парциальная мольная энергия Гиббса, определяемая по уравнению

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}. \quad (4.34)$$

При постоянных T и p известно выражение (2.83):

$$dG = \sum \mu_i dn_i,$$

которое можно проинтегрировать, если дана зависимость μ_i от n_i во всем интервале изменения количества i -го компонента в смеси или если это изменение происходит при постоянном составе системы, когда все μ_i остаются неизменными.

В последнем случае после интегрирования соотношения (2.83) имеем уравнение

$$G = \sum \mu_i n_i, \quad (4.35)$$

дифференцирование которого приводит к выражению

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (4.36)$$

Сопоставляя выражения (2.83) и (4.36), находим:

$$\sum n_i d\mu_i = 0. \quad (4.37)$$

Разделив все слагаемые суммы на $\sum n_i$, получим другое уравнение

$$\sum x_i d\mu_i = 0, \quad (4.38)$$

которое для бинарного раствора (смеси) приобретает вид:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (4.39)$$

Последнее уравнение часто применяют для расчета $d\mu_2$ по известным значениям x_1 , x_2 и $d\mu_1$:

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 . \quad (4.40)$$

Уравнения (4.37) — (4.40) получили название уравнений Гиббса—Дюгема и широко используются в термодинамике растворов.

Применим последнее уравнение к пару, находящемуся в равновесии с раствором. В соответствии с уравнением (4.6)

$$\mu_i^* = \mu_i^n = \mu_i^o + RT \ln f_i , \quad (4.41)$$

а с учетом уравнения (4.40) запишем:

$$d \ln f_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln f_1 . \quad (4.42)$$

Если пар находится при не очень высокой температуре, когда его давление невелико, к нему применяют законы идеальных газов и вместо уравнения (4.42) используют уравнение вида:

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln p_1 . \quad (4.43)$$

Уравнения (4.42), (4.43) получили название уравнений Дюгема—Маргулеса. Они, как и уравнения Гиббса—Дюгема, активно применяются в термодинамике растворов.

§ 8. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОН РАУЛЯ

В 1886 г. Ф. Раулем, на основе многочисленных экспериментов, был установлен закон, согласно которому для идеальных растворов “относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе”.

В соответствии с этой формулировкой для бинарного раствора имеем:

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x , \quad (4.44)$$

где x — мольная доля растворенного вещества в растворе; p_1^o — давление насыщенного пара над чистым растворителем; p_1 — давление насыщенного пара растворителя над раствором при некоторой температуре.

Вычтем из единицы левую и правую части уравнения (4.44), получим выражения:

$$\frac{p_1}{p_1^o} = 1 - x, \quad p_1 = p_1^o(1 - x), \quad (4.45)$$

где $(1-x)$ — мольная доля растворителя в растворе.

При достаточно высоких температурах, когда давление паров над раствором велико, вместо давления целесообразно пользоваться летучестями, так что закон Рауля будет иметь следующее аналитическое выражение:

$$\frac{f_1^\circ - f_1}{f_1^\circ} = x, \quad (4.46)$$

откуда

$$f_1 = f_1^\circ(1-x). \quad (4.47)$$

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях и температурах, называются идеальными (или совершенными). К ним относятся смеси изотопных веществ, изомеров и веществ, близких по химическому составу и свойствам. Образование идеальных растворов из отдельных компонентов не сопровождается ни изменением объема, ни тепловыми эффектами.

§ 9. ОБЪЕДИНЕННЫЙ ЗАКОН РАУЛЯ—ГЕНРИ

Можно показать, что соотношения, аналогичные уравнениям (4.45) и (4.47), должны соблюдаться и для растворенного вещества в случае идеальных растворов.

Для этой цели запишем сначала уравнение Дюгема—Маргулеса в виде:

$$d \ln f_2 = -\frac{1-x}{x} d \ln f_1 \quad (4.48)$$

и определим с помощью закона Рауля величину $d \ln f_1$. Из уравнения (4.47) видно, что $df_1 = -f_1^\circ dx$, откуда

$$d \ln f_1 = \frac{df_1}{f_1} = -\frac{f_1^\circ dx}{f_1^\circ(1-x)} = -\frac{dx}{(1-x)}. \quad (4.49)$$

Сопоставляя уравнения (4.48) и (4.49), находим:

$$d \ln f_2 = \frac{dx}{x},$$

откуда после интегрирования получим:

$$\ln f_2 = \ln x + \ln k,$$

или

$$f_2 = kx. \quad (4.50)$$

При невысоких температурах, когда давление пара над раствором невелико, можно пользоваться парциальными давлениями вместо летучестей, и уравнение (4.50) примет вид:

$$p_2 = kx . \quad (4.50a)$$

Это уравнение представляет собой одно из аналитических выражений закона Генри (1803), согласно которому “весовое количество газа, растворенного в некоторой жидкости, пропорционально его давлению над раствором”.

Из уравнений (4.50), (4.50a) следует, что при $x = 1$

$$k = f_2^{\circ}, \quad (4.50б)$$

а при не очень высоких температурах

$$k = p_2^{\circ}. \quad (4.50в)$$

Если соотношения (4.50б) и (4.50в) оказываются справедливыми во всей области изменения концентраций растворенного вещества, то уравнения (4.50), (4.50a) приобретают вид:

$$f_2 = f_2^{\circ} x, \quad (4.51)$$

$$p_2 = p_2^{\circ} x. \quad (4.52)$$

Эти уравнения вместе с уравнениями (4.45) и (4.47) являются аналитическими выражениями объединенного закона Рауля—Генри.

В общем случае для многокомпонентного идеального раствора при невысоких температурах (давлениях) получим соотношение:

$$p_i = p_i^{\circ} x_i, \quad (4.53)$$

общее для растворителя и растворенных веществ.

Графически зависимость парциальных давлений (p_1 и p_2) и общего давления (P) пара над раствором от состава раствора изобразится в виде прямых линий (рис. 22).

Общее давление пара над раствором будет равно:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} (1-x) + p_2^{\circ} x = p_1^{\circ} - (p_1^{\circ} - p_2^{\circ})x, \quad (4.54)$$

т.е. оно также линейно меняется при изменении состава раствора.

§ 10. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ

Диаграммой состояния называется график, выражающий зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Такими диаграммами состояния являются прямые, изображающие на рис. 22 зависимость давления паров над раствором от состава раствора. Если известны значения p_1° и p_2° , то, задаваясь составом жидкой фазы (x), можно вычислить состав паровой фазы (y) и получить для определенной температуры зависимость

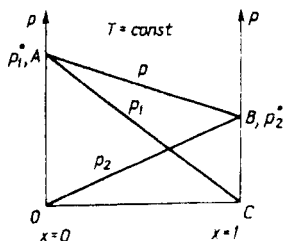


Рис. 22. Зависимость давления паров от состава раствора

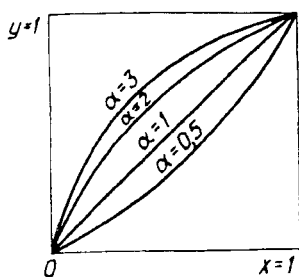


Рис. 23. Зависимость состава пара от состава раствора

у от x , а также зависимость парциальных и общего давлений паров от состава пара.

В общем случае состав идеального раствора отличен от состава его насыщенного пара. В соответствии с законом Дальтона имеем:

$$p_2 = Py, \quad \text{или} \quad y = p_2/P.$$

Подставляя в последнее соотношение из уравнений (4.52) и (4.54) значения p_2 и P , получим:

$$y = \frac{p_2^\circ x}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)x} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (4.55)$$

где $\alpha = p_2^\circ/p_1^\circ$ — относительная летучесть второго компонента. Лишь в одном случае, когда $p_1^\circ = p_2^\circ$ ($\alpha = 1$), $y = x$ для всех составов идеальных растворов. Для остальных случаев (когда $\alpha \neq 1$) $y \neq x$ (рис. 23).

Рассмотрим теперь зависимость общего давления от состава пара. С этой целью сначала запишем отношение:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{p_2/P}{p_1/P} = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ} \frac{x}{1-x}. \quad (4.56)$$

Из уравнения (4.54) имеем:

$$x = \frac{P - p_1^\circ}{p_2^\circ - p_1^\circ}, \quad 1-x = \frac{p_2^\circ - P}{p_2^\circ - p_1^\circ}, \quad (4.57)$$

откуда

$$\frac{x}{1-x} = \frac{P - p_1^\circ}{p_2^\circ - P}. \quad (4.58)$$

Сопоставляя отношения (4.56) и (4.58), получим:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{p_2^\circ}{p_1^\circ} \frac{P - p_1^\circ}{p_2^\circ - P}. \quad (4.59)$$

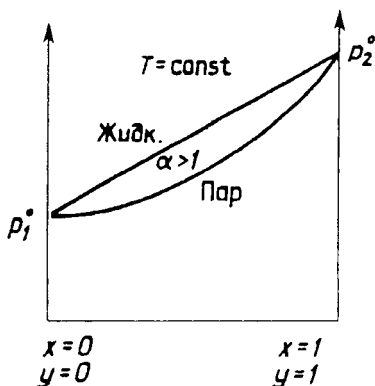
Решая это уравнение относительно P , найдем:

$$p_1^\circ p_2^\circ y - p_1^\circ P y = p_2^\circ P - p_1^\circ p_2^\circ - p_2^\circ P y + p_1^\circ p_2^\circ y,$$

или, после приведения подобных членов,

$$P \left[(p_1^\circ - p_2^\circ) y + p_2^\circ \right] = p_1^\circ p_2^\circ.$$

Рис.24. Зависимость общего давления пара от состава идеального раствора (прямая линия) и от состава пара (выпуклая вниз кривая)



Окончательно получим следующую зависимость P от y :

$$P = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 + y(p_1^0 - p_2^0)} = \frac{p_2^0}{\alpha + (1 - \alpha)y}, \quad (4.60)$$

т.е. получим уравнение гиперболы (рис.24).

Из рисунка видно, что вся диаграмма состояния бинарного идеального раствора изображается в виде плосковыпуклой линзы, а для реальных растворов (как увидим позже) в виде двояковыпуклой линзы. Очевидно, что при $\alpha = 1$ ($p_1^0 = p_2^0$) на всем протяжении составов $P = p_2^0$ ($= p_1^0$) и не будет зависеть от состава.

§ 11. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ

Допустим, что известны давления насыщенных паров над чистыми веществами и зависимость общего давления пара от состава раствора при нескольких температурах, а также температуры (точки) кипения чистых жидкостей (рис.25). В этом случае можно построить диаграмму состояния, выражающую зависимость температуры кипения от состава раствора и пара. Такая диаграм-

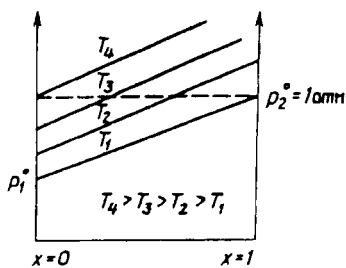


Рис.25. Зависимость общего давления пара от состава идеальных растворов при разных температурах

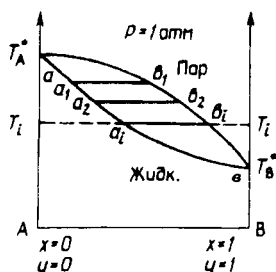


Рис.26. Зависимость температуры кипения от состава раствора и пара

ма в виде двояковыпуклой линзы изображена на рис. 26, на котором T_A° и T_B° означают температуры кипения чистых жидкостей.

Кривая $aa_1a_2\dots b$ является кривой кипения; под ней располагается область существования жидкой фазы. Кривая $ab_1b_2\dots b$ является кривой конденсации; над ней расположена область перегретого пара. Между обеими кривыми находится область сосуществования равновесных жидкости и пара, которую обычно называют гетерогенной. Всякая смесь в этой области, отвечающая какой-либо температуре, распадается на две фазы: жидкую и паробразную.

Состав фаз при любой температуре определяется пересечением изотермы $T_i - T_i$ с кривыми кипения и конденсации в точках a_i и b_i , а соотношение между количествами фаз, сосуществующих в равновесии, вычисляется по правилу рычага.

§ 12. ПРАВИЛО РЫЧАГА

Пусть раствор нагрет до температуры T_1 ($p = \text{const}$). Это состояние изобразится на диаграмме “температура кипения — состав раствора” фигуративной точкой¹ c (рис. 27). Раствор в этой точке (при T_1 и x) распадается на пар (отвечающий точке b) состава x_n и жидкость (отвечающую точке a) состава $x_{\text{ж}}$. Как видно из обозначения, мы использовали одну и ту же букву для мольной доли вещества В в жидкой фазе и паре.

Если исходное количество раствора — n молей, то количество компонента В в нем будет равно $n x$ молей. Количество образовавшегося пара обозначим через n_n молей, жидкости — через $(n - n_n)$ молей. В образовавшемся паре и оставшейся жидкости содержатся, соответственно, $n_n x_n$ и $(n - n_n) x_{\text{ж}}$ молей компонента В.

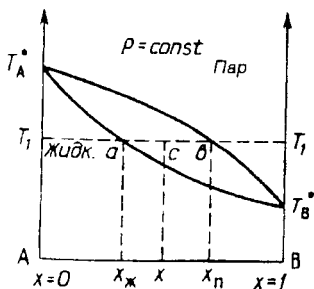


Рис. 27. Диаграмма состояния бинарного раствора при применении к ней правила рычага

¹ Фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме состояния некоторой системы, определяющая ее состав и свойства (температуру кипения, давление насыщенного пара и т.п.).

Так как количество этого компонента должно оставаться постоянным при испарении, то согласно уравнению материального баланса запишем:

$$nx = n_{\text{п}}x_{\text{п}} + (n - n_{\text{п}})x_{\text{ж}}, \quad (4.61)$$

откуда

$$n(x - x_{\text{ж}}) = n_{\text{п}}(x_{\text{п}} - x_{\text{ж}}). \quad (4.61a)$$

Из последнего соотношения следует

$$\frac{n_{\text{п}}}{n} = \frac{x - x_{\text{ж}}}{x_{\text{п}} - x_{\text{ж}}}, \quad (4.62)$$

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n} = 1 - \frac{n_{\text{п}}}{n} = \frac{x_{\text{п}} - x}{x_{\text{п}} - x_{\text{ж}}}. \quad (4.62a)$$

Разделив соотношение (4.62) на (4.62a), получим уравнение:

$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{x - x_{\text{ж}}}{x_{\text{п}} - x}, \quad (4.63)$$

являющееся аналитическим выражением правила рычага, согласно которому “количества фаз, сосуществующих в равновесии, обратно пропорциональны длинам плеч рычага”. Правило рычага применяется при расчете систем, включающих конденсированные фазы, причем их состав можно выразить не только в мольных, но и в массовых долях, когда количества фаз измеряются в массовых единицах.

§ 13. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ—ГЕНРИ. ФОРМУЛА ВАН-ЛААРА

В подавляющем большинстве реальные растворы дают отклонения от закона идеальных растворов. Отношение p_i/p_i° (или f_i/f_i°) для реальных растворов равно уже не мольной доле, а некоторой функции от температуры и состава раствора:

$$a_i = f(T, x_i), \quad (4.64)$$

которую Дж.Льюис (1903) назвал термодинамической активностью (или просто активностью) i -го компонента в смеси (растворе). В связи с этим для реальных растворов будут иметь место два равенства:

$$p_i / p_i^\circ = a_i, \quad (4.65)$$

если пары подчиняются законам идеальных газов, и

$$f_i / f_i^\circ = a_i, \quad (4.66)$$

если пары — реальные газы.

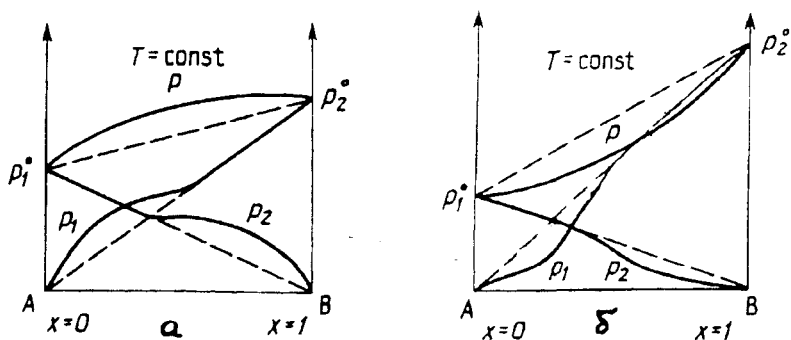


Рис.28. Диаграмма состояния реальных растворов: а — с положительными отклонениями; б — с отрицательными отклонениями

Активность связана с мольной долей (молярностью и моляльностью) так же, как летучесть — с давлением реального газа:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad a_i = \gamma'_i m_i, \quad a_i = f_i c_i. \quad (4.67)$$

В этих соотношениях величина a_i одна и та же для i -го компонента, значения коэффициентов активности различны и зависят от используемых единиц измерения концентраций растворов. Естественно, зная связь между этими единицами измерения концентрации (x_i , m_i и c_i), нетрудно установить связь между различными видами коэффициентов активности данного компонента при одном и том же составе раствора. Иногда им дают различные названия; так, γ_i называют рациональным, γ'_i — практическим и f_i — мольным коэффициентами активности.

Коэффициенты активности указывают на величину отклонения реальных растворов от законов идеальных растворов и вычисляются обычно из опытных данных по отклонениям давлений паров отдельных компонентов над реальными растворами от линейных зависимостей их (от состава жидкой фазы), отвечающих закону Рауля — Генри.

Отклонения бывают положительные ($\gamma_i > 1$, Рис.28,а) и отрицательные ($\gamma_i < 1$, рис. 28,б).

На этих рисунках кривые Ap_2^0 и Bp_1^0 — реальные кривые парциальных давлений паров компонентов (2) и (1), сплошные кривые $p_1 p_2^0$ — реальные кривые общего давления пара над раствором. Пунктирные прямые отвечают таким же значениям давлений паров в идеальных растворах. Опыты показывают, что знаки отклонений часто одинаковы для давлений паров отдельных компонентов и для общего давления пара.

Причиной положительных отклонений, например, при образовании растворов ацетона или этилового спирта с водой, является увеличение числа частиц в растворе и уменьшение их размеров вследствие диссоциации комплексов (кластеров), которые могли быть в одном (или обоих) компонентах в чистом состоянии. В связи с этим такие растворы образуются с поглощением тепла и увеличением объема при их смешении:

$$\Delta H_{\text{см}} > 0, \quad \Delta V_{\text{см}} > 0 \quad (\Delta S_{\text{см}} > 0). \quad (4.68)$$

Причиной отрицательных отклонений является укрупнение частиц вследствие образования соединений (сольватов или гидратов) между молекулами растворителя и растворенных веществ. Такие растворы (кислот в воде и т.п.), дающие отрицательные отклонения, образуются из чистых компонентов с выделением теплоты и уменьшением объема при их смешении, так что

$$\Delta H_{\text{см}} < 0, \quad \Delta V_{\text{см}} < 0 \quad (\Delta S_{\text{см}} < 0). \quad (4.69)$$

Голландский физикохимик Я. Ван-Лаар (1894) вывел формулу

$$p_2 = p_2^{\circ} x e^{(1-x)^2 \frac{\Delta U^{\circ}}{RT}}, \quad (4.70)$$

определяющую величину и знаки отклонения реальных растворов от закона Рауля — Генри. В этой формуле ΔU° — так называемая энергия взаимобмена, равная приращению потенциальной энергии при образовании 1 моля смешанных пар в растворе из 0,5 моля пар одного вида и 0,5 моля пар другого вида молекул, существовавших в чистых компонентах до смешения:

$$\Delta U^{\circ} = \Delta U_{1,2}^{\circ} - 0,5U_{1,1}^{\circ} - 0,5U_{2,2}^{\circ}. \quad (4.71)$$

Если $\Delta U^{\circ} = 0$ (идеальные растворы), из формулы Ван-Лаара получается аналитическое выражение закона Рауля — Генри (см. уравнение 4.52). Если $\Delta U^{\circ} > 0$ (или $\Delta U^{\circ} < 0$), наблюдаются положительные (или отрицательные) отклонения от закона Рауля — Генри. С ростом температуры $\Delta U^{\circ}/RT$ будет стремиться к нулю, в связи с чем разбавленные реальные растворы будут подчиняться закону Рауля — Генри ($p_2 \rightarrow p_2^{\circ} \cdot x$).

§ 14. АТЕРМАЛЬНЫЕ И РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

В соответствии с уравнениями (4.7) и (4.41) для не очень высоких давлений при равновесии идеального раствора с паром получаем для любого компонента соотношения

$$\begin{aligned} \mu_{i,\text{ид}}^{\text{ж}} = \mu_{i,\text{ид}}^{\text{п}} = \mu_i^{\circ'} + RT \ln p_i = \mu_i^{\circ'} + RT \ln x_i + \\ + RT \ln p_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i, \end{aligned} \quad (4.72)$$

где

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ'} + RT \ln p_i^{\circ}.$$

Для реального раствора, в котором

$$p_i/p_i^{\circ} = a_i, \quad (4.73)$$

вместо уравнения (4.72) получим

$$\mu_i^{\star} = \mu_i^{\text{п}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (4.74)$$

Из уравнений (4.72), (4.74) находим, что

$$\mu_i - \mu_{i,\text{ид}} = RT \ln \gamma_i, \quad (4.75)$$

а с учетом уравнений (4.34) и (2.50) имеем:

$$\mu_i - \mu_{i,\text{ид}} = (\bar{G}_i - \bar{G}_{i,\text{ид}}) = (\bar{H}_i - \bar{H}_{i,\text{ид}}) - T(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,\text{ид}}). \quad (4.76)$$

Здесь, как и раньше, черточки над соответствующими величинами означают парциальные свойства веществ.

Если $\bar{H}_i - \bar{H}_{i,\text{ид}} = \Delta\bar{H}_i = 0$, но $\mu_i - \mu_{i,\text{ид}} = -T(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,\text{ид}}) \neq 0$, растворы называются атермальными. Для них в соответствии с уравнением (4.75) получим:

$$RT \ln \gamma_i = -T(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,\text{ид}}). \quad (4.77)$$

В этом случае отклонения от закона Рауля — Генри обусловлены значительными различиями молекулярных объемов компонентов (например, при образовании растворов высокомолекулярных веществ в обычных растворителях) и имеют обычно отрицательные значения.

Если же $(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,\text{ид}}) = \Delta\bar{S}_i = 0$, а $\mu_i - \mu_{i,\text{ид}} = (\bar{H}_i - \bar{H}_{i,\text{ид}}) \neq 0$, растворы называются регулярными и для них справедливо равенство:

$$RT \ln \gamma_i = (\bar{H}_i - \bar{H}_{i,\text{ид}}). \quad (4.78)$$

Для таких растворов применима теория Ван-Лаара, развитая для “изогегетических” растворов (содержащих молекулы компонентов одинакового размера). Вследствие этого коэффициенты активности компонентов в регулярных растворах могут быть выражены через энергию взаимодействия:

$$\ln \gamma_i = (1-x)^2 (\Delta U^{\circ} / RT). \quad (4.79)$$

Регулярные растворы характеризуются обычно положительными отклонениями от закона Рауля — Генри, и при достаточно больших отклонениях жидкая фаза часто распадается на два слоя.

§ 15. ЗАКОНЫ ГИББСА — КОНОВАЛОВА

Соотношения между составами равновесных растворов и их паров, а также общим давлением пара над раствором были установлены независимо друг от друга Д.П.Коноваловым и Дж.Гиббсом в 1881 г. и носят название их законов.

Первый закон Гиббса — Коновалова гласит: “пар относительно (по сравнению с раствором) богаче тем компонентом, прибавление которого к раствору повышает общее давление пара или при данном давлении пара понижает температуру кипения раствора”. Так, из рис.27 видно, что пар богаче веществом В (например, пентаном в смеси с гексаном, А) и что температура кипения раствора понижается с увеличением содержания вещества (В) в растворе.

Второй закон Гиббса — Коновалова касается более частных случаев. Из рис. 29, а, б видно, что для некоторых реальных растворов с большими отклонениями от закона Рауля — Генри на кривых общее давление — состав могут появляться минимумы или максимумы.

Очевидно, минимуму на диаграмме давление пара — состав будет отвечать максимум на диаграмме температура кипения — состав и, наоборот, максимуму на диаграмме давление пара — состав будет отвечать минимум на диаграмме температура кипения — состав.

Второй закон Гиббса — Коновалова устанавливает: “в точках экстремумов давлений пара (или температур кипения) составы пара и сосуществующей с ним в равновесии жидкости совпадают”. Смеси, у которых раствор и пар одинаковы по составу, называются азеотропными, или постоянно кипящими. Примерами азеотропных смесей с минимумами на кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96,5%), CHCl_3 и CH_3OH (40%) и др. Примерами растворов с

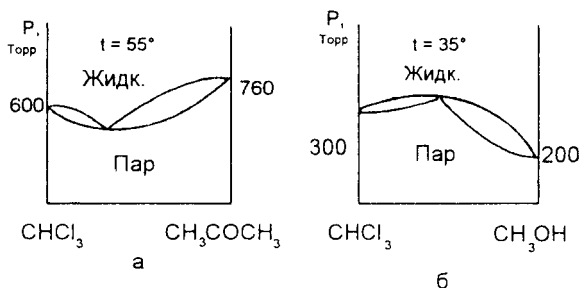


Рис.29. Образование минимума (а) и максимума (б) на диаграмме состояния: давление пара — состав раствора

максимумами на кривых кипения являются растворы, содержащие H_2O и HCl (20%), H_2O и HNO_3 (68%), CHCl_3 и CH_3COCH_3 (30%) и др. (все проценты — массовые доли). Разделить азеотропные смеси путем перегонки невозможно, поэтому их разделяют обычно или химическим путем, или экстракцией третьим компонентом.

Можно показать, что в настоящее время оба закона Гиббса — Коновалова выводятся из уравнения Дюгема — Маргулеса. Представим уравнение (4.42) в виде соотношения

$$d \ln p_1 = -\frac{x}{1-x} d \ln p_2, \quad (4.80)$$

из которого (учитывая, что $d \ln p_i = dp_i/p_i$) получим:

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \frac{p_1}{p_2} dp_2. \quad (4.80a)$$

Поскольку для пара, в соответствии с законом Дальтона, выполняются условия:

$$p_2 = Py, \quad p_1 = P(1-y), \quad (4.81)$$

то

$$p_1 / p_2 = (1-y) / y. \quad (4.81a)$$

Из соотношений (4.80a) и (4.81a) находим:

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \frac{1-y}{y} dp_2. \quad (4.82)$$

Однако для бинарного раствора

$$P = p_1 + p_2 \quad \text{и} \quad dP = dp_1 + dp_2,$$

поэтому (с учетом уравнения 4.82) имеем:

$$dP = dp_2 \left[1 - \frac{x}{1-x} \frac{1-y}{y} \right] = \frac{y-x}{y(1-x)} dp_2.$$

Разделив левую и правую части этого уравнения на dx , получим соотношение

$$\frac{dP}{dx} = \frac{y-x}{y(1-x)} \frac{dp_2}{dx}, \quad (4.83)$$

являющееся, по существу, аналитическим выражением обоих законов Гиббса — Коновалова. Действительно, если $dP/dx > 0$, т.е. прибавление второго компонента к смеси повышает общее давление пара над раствором, то $y > x$ (поскольку dp_2/dx всегда больше нуля). Следовательно, пар богаче этим компонентом, чем раствор (первый закон Гиббса — Коновалова).

Если же $dP/dx = 0$, т.е. наблюдается точка экстремума на кривой $P = f(x)$, то $y = x$, что отвечает второму закону Гиббса — Коновалова.

§ 16. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Известно, что не все жидкости могут смешиваться между собой в любых соотношениях и при значениях $\beta = \Delta U^\circ/RT > 2$ (см. уравнение 4.70) происходит расслоение жидкостей.

Существуют жидкости, практически не растворимые одна в другой (вода — ртуть, вода — керосин и т.п.) или растворимые в ограниченных пределах концентраций (вода — фенол, вода — анилин и др.). Абсолютно нерастворимых жидкостей вообще не существует.

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то при постоянной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным, не зависит от количества той или иной жидкости в смеси. Повышение температуры обычно ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей, так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей, например при 168°C для системы вода — анилин (рис.30).

Температура, выше которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется критической. Кривая ACB является кривой расслоения (ликвации), она разделяет области существования гетерогенных (внутри кривой) и гомогенных систем (вне кривой). Прямая, соединяющая точки равновесных слоев (сопряженных фаз), например прямая $a_i b_i$, называется нодой или коннодой.

Иногда встречаются системы с нижней критической точкой растворения, когда растворимость жидкостей увеличивается при понижении температуры (вода — диэтиламин), или с двумя (верхней и нижней) критическими точками растворения (вода — никотин). Однако последние два типа систем встречаются гораздо реже, чем системы с одной верхней критической точкой растворения.

Изучение расслаивания расплавов силикатов помогает выяснять причину дифференциации магмы.

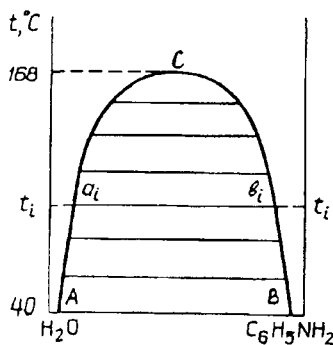


Рис.30. Взаимная растворимость воды и анилина при разных температурах

§ 17. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРНСТА — ШИЛОВА. ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ТЕРМОМЕТР БАРТА

Если в систему из двух жидкостей, смешивающихся с ограниченной растворимостью и содержащую два равновесных слоя, ввести небольшое количество третьего компонента, то последний распределится между двумя слоями. В.Нернст и Н.А.Шилов независимо друг от друга показали, что если третье вещество имеет одну и ту же молекулярную массу в обоих слоях (т.е. оно не диссоциирует или не ассоциирует в одном из них), то оно распределится в слоях так, что отношение его концентраций в обоих слоях будет постоянным при постоянной температуре. Это положение иногда называют законом распределения Нернста — Шилова.

В соответствии с этим законом справедливым будет соотношение:

$$K = \frac{c_{a_1}}{c_{b_1}} = \frac{c_{a_2}}{c_{b_2}}, \quad (4.84)$$

где c_{a_1} , c_{a_2} — концентрации третьего компонента в одном равновесном слое (a); c_{b_1} , c_{b_2} — в другом равновесном слое (b). Постоянная K называется коэффициентом распределения и зависит от природы веществ и температуры. На рис. 31 представлена полулогарифмическая зависимость коэффициента распределения от обратной температуры.

Пример 4.2. Для системы калиево-натриевый шпат — кальциево-натриевый шпат определить содержание натриевого шпата в этих слоях и коэффициент распределения.

Решение. Определим содержание натриевого шпата в слоях через его мольные доли:

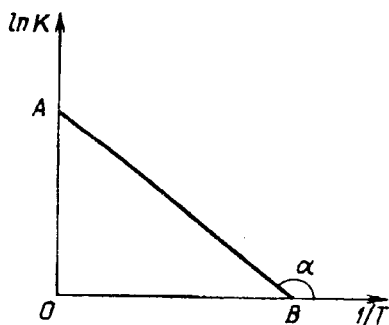


Рис. 31. Зависимость логарифма коэффициента распределения от обратной температуры

$$x_1 = \frac{n_{\text{Alb}}}{n_{\text{Alb}} + n_{\text{Or}}}, \quad x_2 = \frac{n_{\text{Alb}}}{n_{\text{Alb}} + n_{\text{An}}},$$

где Alb (альбит, или натриевый шпат) — $\alpha\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
 Or (ортоклаз, или калиевый шпат) — $\alpha\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
 An (анортит, или кальциевый шпат) — $\alpha\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Константа распределения альбита между двумя равновесными слоями будет равна:

$$K = x_1/x_2.$$

Исследуя предварительно зависимость $\ln K$ от $1/T$ для таких минеральных ассоциаций, можно затем по определенному значению K выяснить температуру образования данной ассоциации. Такие ассоциации (по Т.Барту) могут служить своеобразным геологическим термометром.

Если распределяемое вещество обладает различной молекулярной массой в разных равновесных слоях, закон распределения выразится в иной форме:

$$K = \frac{c_a^n}{c_b}, \quad (4.85)$$

где n (не равное 1) показывает, во сколько раз молекулярная масса третьего вещества в слое a меньше (при $n > 1$) или больше (при $n < 1$), чем в слое b .

§ 18. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

На растворимость газа в жидкости оказывают влияние температура, природа газа и растворителя, присутствие других веществ (солей) в растворах и давление газа.

Пример 4.3. Растворимость кислорода в чистой воде при 25°C следующим образом зависит от давления кислорода:

P_{O_2} (мм рт. ст.)	175	414	760
q (мг/л)	9,5	22,0	40,8
q / P_{O_2}	0,0543	0,0531	0,0537

Вычислить среднее значение q/P_{O_2} и коэффициент Генри.

Решение. Среднее значение q/P_{O_2} равно:

$$q / P_{\text{O}_2} = \frac{W_{\text{r}}}{V_{\text{ж}} P_{\text{O}_2}} = 0,0537 \text{ мг/л} \cdot \text{мм рт. ст.} = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} \cdot \text{атм.}$$

Коэффициент k в уравнении

$$q = k p_{\text{r}} \quad (4.86)$$

получил название коэффициента Генри в честь английского физика В.Генри, впервые систематически исследовавшего

растворимость газов в жидкостях и установившего закон Генри. В настоящее время чаще используют другую запись уравнения (4.86):

$$c = k'p, \quad (4.86a)$$

где c — объемно-мольная концентрация растворенного газа, а k' — коэффициент Генри, равный, в частности, для водного раствора кислорода при 25°C 1,3 ммоль/л·атм.

В гидрогеохимии часто используют другое уравнение, связывающее приведенный объем растворенного газа с давлением этого газа над раствором:

$$V_{\Gamma}^{\circ} / V_{\text{ж}} = \alpha p, \quad (4.87)$$

где $V_{\Gamma}^{\circ} / V_{\text{ж}}$ — приведенный к нормальным условиям (0°C и 1 атм) объем газа, растворенного в единице объема (1 л) жидкости. Коэффициент пропорциональности α в уравнении (4.87) получил название коэффициента абсорбции газа в жидкости (коэффициента Бунзена).

Нетрудно установить связь между коэффициентами Бунзена и Генри. Действительно, поскольку приведенный объем газа в единице объема раствора пропорционален его концентрации:

$$V_{\Gamma}^{\circ} / V_{\text{ж}} = 22,414c, \quad (4.88)$$

то

$$\alpha p = 22,414k'p, \text{ или } \alpha = 22,414k'. \quad (4.89)$$

Измеряя количество растворенных газов, например в природных водах, можно определить парциальные давления газов, а затем и общее давление газов над раствором.

Пример 4.4. В пресной воде, залегающей на глубине 200 м и имеющей температуру 15°C , найдены следующие газы: CH_4 , CO_2 и N_2 , растворимость которых в 1 л воды равна:

$$V_{\text{CH}_4}^{\circ} = 0,400 \text{ л}; \quad V_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0,350 \text{ л} \text{ и } V_{\text{N}_2}^{\circ} = 0,017 \text{ л}.$$

Коэффициенты абсорбции этих газов при 15°C равны:

$$\alpha_{\text{CH}_4} = 0,037; \quad \alpha_{\text{CO}_2} = 1,02 \text{ и } \alpha_{\text{N}_2} = 0,017 \text{ л}_{\Gamma}/\text{л}_{\text{ж}} \cdot \text{атм}.$$

Определить парциальные давления каждого из растворенных газов и общее давление газов над раствором.

Решение. С помощью уравнения (4.87) находим:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}^{\circ}}{\alpha_{\text{CH}_4}} = \frac{0,400}{0,037} = 10,81 \text{ атм},$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}^{\circ}}{\alpha_{\text{CO}_2}} = \frac{0,350}{1,02} = 0,34 \text{ атм,}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}^{\circ}}{\alpha_{\text{N}_2}} = \frac{0,015}{0,017} = 0,88 \text{ атм.}$$

Общее давление газов в пресной воде на глубине 200 м при 15°C по закону Дальтона будет равно:

$$P = \sum p_i = 10,81 + 0,34 + 0,88 = 12,03 \text{ атм.}$$

Повышение температуры и концентрации солей в растворе приводит к уменьшению растворимости газов. И. М. Сеченов (1892) исследовал зависимость растворимости газов в крови и нашел важное соотношение между концентрацией соли в растворе s и растворимостью газа s_0 :

$$s = s_0 e^{-kc}, \quad (4.90)$$

где s_0 — растворимость газа в чистом растворителе, k — коэффициент высаливания, зависящий от природы соли, газа, растворителя и температуры.

§ 19. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТЯХ

В растворе, насыщенном относительно твердого вещества, когда пар, жидкая и твердая фазы находятся в равновесии, должно соблюдаться условие:

$$\mu_{2,p,p} = \mu_{2,\tau}. \quad (4.91)$$

Для не очень высоких давлений, когда вместо летучести можно использовать давления паров, справедливо соотношение:

$$p_2 = p_2^s, \quad (4.92)$$

где p_2^s — давление насыщенного пара растворенного вещества над осадком в растворе, а p_2 — парциальное давление пара того же компонента над раствором.

В идеальных растворах

$$p_2 = p_2^{\circ} x,$$

откуда

$$x = p_2 / p_2^{\circ} = p_2^s / p_2^{\circ}. \quad (4.93)$$

Здесь p_2° — давление насыщенного пара над чистым расплавленным (и переохлажденным) вторым компонентом при данной температуре (рис.32).

В соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса

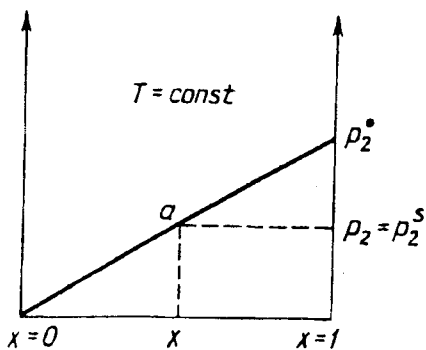


Рис. 32. Зависимость давления насыщенного пара растворенного вещества над раствором от состава раствора

$$\frac{d \ln p_2^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{нап}}}{RT^2}, \quad (4.94)$$

$$\frac{d \ln p_2^s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2} \quad (4.94a)$$

где $\Delta H_{\text{нап}}$ — теплота парообразования расплавленного второго компонента; $\Delta H_{\text{субл}}$ — теплота сублимации его при данной температуре. Разность уравнений (4.94) и (4.94a) дает выражение

$$\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{p_2^s}{p_2^{\circ}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{нап}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2},$$

или с учетом уравнения (4.93):

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (4.95)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления второго компонента.

Проинтегрируем это уравнение в пределах от T до $T_{\text{пл}}$, принимая (с некоторым приближением), что теплота плавления не зависит от температуры:

$$\ln x \Big|_T^{T_{\text{пл}}} = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT} \Big|_T^{T_{\text{пл}}}.$$

Поскольку при $T = T_{\text{пл}}$ $x = 1$, получим:

$$\ln 1 - \ln x = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right),$$

или окончательно

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}}. \quad (4.96)$$

Из этого уравнения вытекают два следствия: 1) чем выше температура, тем больше растворимость твердых веществ в жидкостях; 2) чем выше температура плавления или теплота плавления твердого вещества, тем меньше его растворимость в жидкостях.

Действительно, чем больше T , тем меньше разность $(T - T_{\text{пл}})$ и тем ближе к нулю $\ln x$, а x — к единице. Наоборот, чем больше $T_{\text{пл}}$ или $\Delta H_{\text{пл}}$, тем больше отрицательная величина произведения $\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{пл}})$, т.е. тем больше по абсолютному значению отрицательная величина $\ln x$ и тем меньше, соответственно, величина x .

В виде соотношения

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT} + \text{const} \quad (4.97)$$

уравнение было впервые выведено русским физико-химиком И.Ф.Шредером (1890) и с тех пор носит его имя, как уравнение Шредера.

Растворимость твердых тел в жидкостях зависит также от давления, и ее надо учитывать, особенно в геологии, где имеют дело с сотнями и тысячами атмосфер. Для идеальных растворов эта зависимость определяется уравнением Планка—Ван-Лаара:

$$\left(\frac{d \ln x}{dp} \right)_T = -\frac{\Delta \bar{V}_2}{RT}, \quad (4.98)$$

где $\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_{2,\text{нас}} - V_2^s$ — разность парциальных мольных объемов растворенного вещества в растворе и твердой фазе.

Приведем вывод этого уравнения с использованием летучестей при высоких давлениях вместо давлений насыщенных паров. С этой целью по аналогии с уравнением (4.92) запишем:

$$f_2^s = f_2, \quad d \ln f_2^s = d \ln f_2, \quad (4.99)$$

где $f_2 = f_{2,\text{нас}}$

Учитывая, что $f_2^s = f(T,p)$, а $f_2 = f(T,p,x)$ перепишем (4.99) как выражение полных дифференциалов при постоянной температуре:

$$\left(\frac{d \ln f_2^s}{dp} \right)_T dp = \left(\frac{d \ln f_2}{dp} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{d \ln f_2}{dx} \right)_{T,p} dx. \quad (4.99a)$$

Поскольку из соотношений (4.7) и (2.58) $G = G^{\circ} + RT \ln f$ и

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V,$$

то

$$\left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T = \frac{V}{RT}. \quad (4.99б)$$

Подставляя уравнение (4.99б) в (4.99а), найдем:

$$\frac{V_2^s}{RT} dp = \frac{\bar{V}_2}{RT} dp + \left(\frac{d \ln f_2}{dx}\right)_{T,p} dx, \quad (4.100)$$

где \bar{V}_2 — парциальный мольный объем растворенного вещества в растворе.

При $T = \text{const}$ имеем из уравнения (4.100) следующее выражение:

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_T = \frac{V_2^s - \bar{V}_2}{RT} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d \ln f_2}{dx}\right)_{T,p}}. \quad (4.100а)$$

Для идеальных растворов из уравнения (4.51):

$$f_2 = f_2^{\circ} x, \quad \ln f_2 = \ln f_2^{\circ} + \ln x,$$

откуда

$$\frac{d \ln f_2}{dx} = \frac{1}{x}. \quad (4.101)$$

С учетом (4.101) из уравнения (4.100а) находим выражение

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_T = \frac{V_2^s - \bar{V}_2}{RT} \frac{1}{x}, \quad (4.102)$$

из которого нетрудно получить уравнение Планка — Ван-Лаара:

$$\left(\frac{d \ln x}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta \bar{V}_2}{RT}.$$

§ 20. ТЕМПЕРАТУРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не отвердевает при одной температуре. Температуру начала кристаллизации раствора называют температурой затвердевания, или температурой замерзания раствора. При этой температуре кристаллы рас-

творителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Этот раствор может быть разбавленным по отношению к растворенному веществу, но он насыщен по отношению к растворителю. Поэтому парциальное давление пара растворителя над таким раствором при температуре замерзания будет равно давлению пара над твердым растворителем в чистом состоянии.

Для изучения процесса кристаллизации растворов построим диаграмму $p = f(T)$, аналогичную диаграмме рис.32, но теперь для первого компонента, т.е. для растворителя (рис.33).

Повторив ход рассуждений, как при выводе уравнения (4.96), найдем для растворителя:

$$\ln(1 - x) = \frac{\Delta H_{\text{пл}} (T - T_{\text{кр}})}{RTT_{\text{кр}}}, \quad (4.103)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления; $T_{\text{кр}}$ — температура кристаллизации растворителя. Опыты показывают, что раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Так, например, морская вода замерзает при температуре ниже 0°C .

Построим диаграмму состояния $p = f(T)$ (рис.34), на которой изобразим зависимость давления насыщенных паров: над чистым жидким растворителем (кривая AO), над чистым твердым растворителем (кривая OD) и парциального давления пара растворителя над растворами разных составов (кривые BO' и CO'').

Кривые OA' , $O'B'$ и $O'C'$ показывают ход с температурой давления паров над переохлажденным и чистым растворителем (OA') и растворами соответствующих составов ($O'B'$ и $O'C'$).

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором, если давления пара растворителя над твердой и жидкой фазами будут равны, т.е. когда кривая OD пересечет кривые

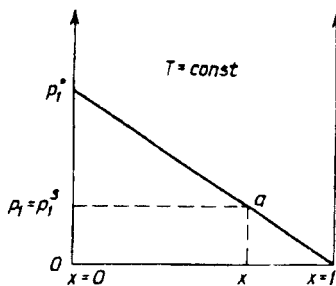


Рис.33. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором от состава раствора

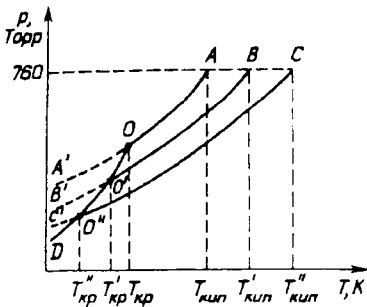


Рис.34. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры

BB' , CC' при соответствующих температурах $T'_{кр}$ и $T''_{кр}$. Температуры, отвечающие этому условию, будут ниже температуры замерзания чистого растворителя.

Обозначив через $\Delta T = T_{кр} - T$, в уравнении (4.103) получим

$$\ln(1-x) = -\frac{\Delta H_{пл}}{R} \frac{\Delta T}{TT_{кр}}. \quad (4.103a)$$

Для бесконечно разбавленных растворов ($x \rightarrow 0$) разложим логарифм в ряд:

$$\ln(1-x) = -x - \frac{(-x)^2}{2} + \frac{(-x)^3}{3}$$

и ограничимся первым членом разложения

$$\ln(1-x) \approx -x,$$

когда без особой ошибки можно принять, что»

$$T \approx T_{кр} \text{ и } TT_{кр} \approx T_{кр}^2.$$

С учетом этих приближений из уравнения (4.103a) имеем:

$$x = \frac{\Delta H_{пл}}{RT_{кр}^2} \Delta T, \quad (4.104)$$

откуда получаем важное для разбавленных растворов соотношение:

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{кр}^2}{\Delta H_{пл}} x. \quad (4.105)$$

Из этого соотношения видно, что понижение температуры замерзания (ΔT_3) растворителя пропорционально мольной доле растворенного вещества в растворе.

Для разбавленных растворов можно также принять:

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{W_1}, \quad (4.106)$$

где W_1 и M_1 — навеска и молекулярная масса растворителя. Подставив теперь из уравнения (4.106) в уравнение (4.105) значение x , получим соотношение:

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{\text{кр}}^2 M_1}{\Delta H_{\text{пл}} W_1} n_2 = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{1000}{W_1} n_2. \quad (4.107)$$

Наконец, учитывая, что из соотношения (4.4):

$$\frac{1000}{W_1} n_2 = m_2$$

есть моляльность (мольно-весовая концентрация) растворенного вещества, находим из уравнений (4.107) и (4.4):

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} \cdot \frac{M_1}{1000} m_2 = Km_2. \quad (4.108)$$

В уравнении (4.108) величина

$$K = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} \cdot \frac{M_1}{1000} \quad (4.108a)$$

есть криоскопическая константа, равная понижению температуры замерзания раствора с моляльностью растворенного вещества в нем, равной единице. Однако, поскольку для таких сравнительно концентрированных растворов (при $m = 1$) неприменим закон Рауля—Генри, значения K (и E , см. ниже) получаются путем экстраполяции этих величин к значениям m , равным нулю. Так, например, путем экстраполяции из опытных данных получено для воды: $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84$ К/моль, для бензола $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 4,9$ К/моль, а для камфоры: $K_{\text{кам}} = 40$ К/моль. Расчет по уравнению (4.108a) приводит к подобным величинам.

Аналогичное выражение можно получить и для повышения точки кипения растворов:

$$\Delta T_{\text{кр}} = Em_2, \quad (4.109)$$

где E — эбулиоскопическая константа, равная повышению температуры кипения одномоляльного раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Как и в уравнении (4.108a),

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{пар}}} \cdot \frac{M_1}{1000}. \quad (4.109a)$$

Уравнения (4.108) и (4.109) применимы к разбавленным растворам. В концентрированных растворах их можно использовать, если вместо моляльностей ввести активности растворенных компонентов. В этом случае они приобретут вид:

$$\Delta T_3 = Ka_2 = K\gamma_2 m_2, \quad \Delta T_{\text{к}} = Ea_2 = E\gamma_2 m_2. \quad (4.110)$$

Последние два уравнения (4.110) применяются обычно для определения коэффициентов активности растворенных веществ в растворах.

Из уравнений (4.108) — (4.110) видно, что понижение точки замерзания и повышение точки кипения растворов не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства называются коллигативными. К ним относятся также осмотическое давление¹, которое по Вант-Гоффу равно для разбавленных и концентрированных растворов, соответственно:

$$\pi = c_2 RT, \quad (4.111)$$

$$\pi = a_2 RT.$$

Коллигативные свойства растворов пропорциональны одно другому и используются в разбавленных растворах для определения молекулярных масс растворенных веществ, а при известных молекулярных массах — для определения степени диссоциации или ассоциации этих веществ в растворах. В концентрированных растворах они являются одними из наиболее точных величин, используемых для экспериментального определения коэффициентов активности растворенных веществ.

§ 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ

Уравнение (4.108) можно использовать для определения молекулярных масс растворенных веществ. С этой целью его можно переписать в ином виде, удобном для расчета:

$$M_2 = K \frac{1000W_2}{W_1 \Delta T_3}, \quad (4.112)$$

где W_2 — навеска; M_2 — молекулярная масса растворенного вещества.

Метод определения молекулярных масс по понижению температуры замерзания раствора называется криоскопией, а по повышению точки кипения растворов — эбулиоскопией. Оба метода широко применяются для установления молекулярных форм растворенных веществ.

Пример 4.5. Для предотвращения замерзания в зимнее время различных водных растворов, употребляемых, например, для аналитических целей, к ним добавляют обычно небольшое количество глицерина ($C_3H_8O_3$). Вычислить, сколько граммов глицерина надо прибавить к 0,5 л воды, чтобы раствор не замерзал до $-5^\circ C$.

¹ Осмотическим давлением называют давление, заставляющее переходить растворитель через полупроницаемую перегородку в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель.

Решение. Из уравнения (4.112) находим:

$$W_2 = \frac{\Delta T_3 W_1 M_2}{1000 K} = \frac{5 \cdot 500 \cdot 92}{1000 \cdot 1,84} = \frac{230}{1,84} = 125 \text{ г.}$$

Необходимо обратить внимание на то, что уравнение (4.112) нельзя применять, если растворитель образует с растворенным веществом смешанные кристаллы (твердые растворы). В этом случае понижение температуры замерзания раствора может быть меньше ожидаемого, а иногда — равно нулю или меньше нуля, т.е. может наблюдаться даже повышение температуры.

В растворах электролитов увеличение числа частиц при диссоциации приводит к большему понижению температуры, чем следует из уравнения (4.112). Поэтому для растворов электролитов это уравнение чаще используется для определения зависимости степени диссоциации растворенных веществ от концентрации растворов.

§ 22. СИММЕТРИЧНАЯ И НЕСИММЕТРИЧНАЯ СИСТЕМЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ

Известно, что для идеальных растворов химический потенциал любого компонента в растворе согласно уравнению (4.72) равен:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i.$$

В реальных растворах (по Льюису):

$$\mu_i = \mu_i^{\text{CT}} + RT \ln a_i, \quad (4.113)$$

где $a_i = \gamma_i x_i$, а величина $\mu_i^{\text{CT}}(T, p_i^{\text{CT}}, x_i)$ зависит от условий стандартизации состояния реальных растворов.

В симметричной системе стандартизации (по Гильдебранду):

$$p_i^{\text{CT}} = p_i^\circ \quad (4.114)$$

для растворителя и растворенных веществ и из уравнений (4.73) и (4.113), (4.114) получим:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^{\text{CT}} x_i} = \frac{p_i}{p_i^\circ x_i} = \frac{P y_i}{p_i^\circ x_i}. \quad (4.115)$$

Очевидно, что в этой системе стандартизации в чистых веществах, когда $x_i = 1$,

$$p_i = p_i^\circ, \quad \gamma_i = 1. \quad (4.116)$$

В несимметричной системе стандартизации принимается:

$$\gamma_1^* = 1 \quad \text{при} \quad x_1 = 1; \quad (4.116a)$$

- а) для растворителя, как в симметричной системе стандартизации, в растворах любых концентраций $\gamma_1^* = \gamma_1$;
 б) для растворенного вещества

$$\gamma_i^* = 1 \quad \text{при} \quad x_i \rightarrow 0, \quad (4.117)$$

т.е. в бесконечно разбавленных растворах. В этом случае по закону Генри, например, в бинарном растворе при $x_2 \rightarrow 0$ и $a_2 \rightarrow x_2$

$$p_2 \rightarrow p_2^* = k_{\Gamma} x_2,$$

где k_{Γ} — коэффициент Генри.

По аналогии с уравнением (4.115) найдем:

$$\gamma_2^* = \frac{a_2}{x_2} = \frac{p_2}{k_{\Gamma} x_2} = \frac{p y_2}{k_{\Gamma} x_2}. \quad (4.118)$$

Сравнивая уравнения (4.115) и (4.118), находим соотношение между коэффициентами активности растворенного вещества в симметричной и несимметричной системах стандартизации реальных растворов:

$$\gamma_2^* = \gamma_2 \frac{p_2^{\circ}}{k_{\Gamma}}. \quad (4.119)$$

ГЛАВА 5. УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ И АДсорбционных РАВНОВЕСИЯХ

§ 1. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ (ПРАВИЛА ФАЗ) ГИББСА

Рассмотрим систему, содержащую n компонентов и состоящую из k фаз, находящихся в равновесии между собой. Состав каждой из фаз определяется концентрациями $(n-1)$ компонентов, а так как число всех фаз равно k , то состав всей системы определится $k(n-1)$ концентрациями (например, мольными долями) всех компонентов. Для полного описания состояния системы необходимы еще температура и давление. т.е. всего $k(n-1) + 2$ переменных.

¹ γ_i^* относится к несимметричной системе стандартизации состояния реальных растворов.

получено Дж. Гиббсом (1876) и носит название уравнения (правила фаз) Гиббса. Его можно сформулировать следующим образом: “число степеней свободы в равновесной гетерогенной системе равно числу компонентов плюс два минус число фаз”.

Перепишем уравнение (5.4) в виде

$$k + f = n + 2, \quad (5.5)$$

тогда при $f = 0$ находим, что

$$k_{\max} = n + 2, \quad (5.6)$$

т.е. максимальное число фаз в гетерогенной системе при равновесии равно числу компонентов плюс два.

Если число внешних параметров (P, T, \dots), оказывающих влияние на равновесие, равно r , можно получить другую, более общую форму записи правила фаз Гиббса:

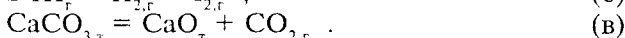
$$k + f = n + r. \quad (5.7)$$

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ

Принято подразделять системы по числу компонентов, степеней свободы или по числу фаз. Чаще всего системы классифицируют по числу компонентов на однокомпонентные (или одинарные), двухкомпонентные (двойные, или бинарные), трехкомпонентные (или тройные), четырехкомпонентные (или четверные) и т.д. К настоящему времени удалось непосредственно исследовать только первые три типа систем, четверные системы изучаются обычно косвенным путем через исследование составляющих их более простых систем.

Число компонентов определяют как наименьшее число составляющих частей системы, достаточное для образования всех ее фаз. Число компонентов не равно числу составляющих частей лишь в тех случаях, когда между последними происходят химические взаимодействия (реакции) и устанавливается равновесие. В этом случае число компонентов равно числу составляющих частей системы минус число уравнений, связывающих концентрации составляющих частей при равновесии.

Пример 5.1. Определить число компонентов в системах:



Решение. В системе (а) имеется одно уравнение, связывающее концентрации составляющих частей:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} \quad \text{или} \quad 2\mu_{\text{HI}} = \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{I}_2}.$$

Следовательно, число компонентов в этой системе равно

$$n = 3 - 1 = 2.$$

В системе (б) таких уравнений два:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2}, \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2},$$

поэтому число компонентов равно: $n = 3 - 2 = 1$.

В системе (в) также имеется только одно уравнение:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Следовательно, система будет двухкомпонентной, поскольку $n=3-1=2$.

Число степеней свободы определяется как вариантность системы, в связи с чем по этому признаку системы подразделяются на безвариантные (или нонвариантные), одновариантные (или моновариантные), двухвариантные (или бивариантные) и т.д. Многовариантными называют системы с большим числом степеней свободы ($f > 3$).

В зависимости от числа фаз системы называются однофазными, двухфазными, трехфазными и т.д.

§ 3. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Максимальное число переменных в таких системах:

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 1 = 2.$$

Следовательно, для описания таких систем достаточно плоскости с двумя осями переменных (P и T). На рис.35 в качестве примера представлена диаграмма состояния воды при не очень высоких давлениях.

Для однокомпонентной системы при $f = 0$ имеем:

$$k_{\text{max}} = n + 2 - f = 3,$$

когда система трехфазная и безвариантная. Это означает, что три фазы находятся в равновесии при строго определенных (и зависимых друг от друга) значениях переменных (температуре и давлении). Так, лед, вода и пар могут сосуществовать только при $t=0,0098^\circ\text{C}$ и $p_n=4,579$ мм рт. ст. (точка O на рис. 35).

Малейшее изменение любой из этих величин приведет к исчезновению одной или двух фаз. Например, повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара. Повышение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние жидкой воды, а понижение температуры при постоянном давлении — в состояние льда. Точка O , отвечающая равновесию между тремя фазами, называется тр о й н о й .

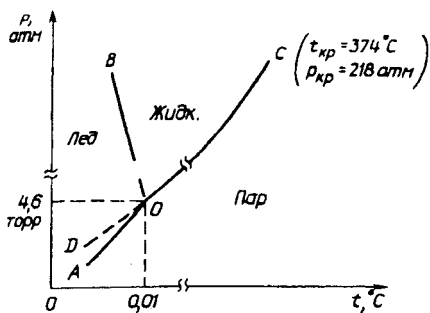


Рис. 35. Диаграмма состояния воды при невысоких давлениях

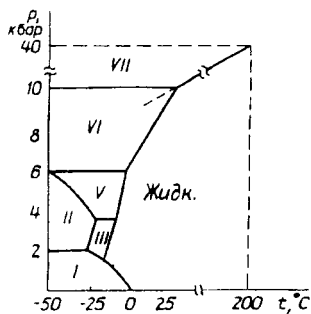


Рис. 36. Диаграмма состояния воды при высоких давлениях

Двухфазные системы представлены на плоскости линиями, разграничивающими поля диаграммы состояния. Так, кривая OC отвечает равновесным системам, состоящим из жидкости и пара, кривая OA — равновесным системам, состоящим из пара и льда, и прямая OB — равновесным системам, состоящим из льда и жидкой воды.

Число степеней свободы в таких системах равно по уравнению (5.4):

$$f = 1 + 2 - 2 = 1,$$

т.е. можно изменять одну из переменных величин (P и T), не меняя числа и вида фаз в системе. Такие системы называются двухфазными одновариантными. С изменением одной из переменных (P или T) другая не остается в системе постоянной, а изменяется в соответствии с изменением первой.

Кривые OC и OA представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой и, соответственно, над льдом от температуры, а линия OB — зависимость температуры замерзания воды (плавления льда) от давления. Для воды характерен наклон линии OB влево, что отвечает понижению температуры плавления льда при повышении давления. Это объясняется тем, что плотность воды больше плотности льда, а в соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса (уравнение 4.14) наклон кривой $p = f(T)$ определяется знаком производной:

$$dp/dT = \Delta H_{пл} / T \Delta V. \quad (5.8)$$

Поскольку при плавлении $\Delta H_{пл} > 0$ и $T > 0$, знак производной зависит от знака $\Delta V = V_{ж} - V_{т}$, который у воды отрицателен. У большинства других веществ $\Delta V > 0$ и кривая плавления наклонена вправо, т.е. по мере повышения давления температура плавления увеличивается.

Кривая OD является продолжением кривой OC и определяет давление пара над переохлажденной жидкой водой. На участке OD вода и пар находятся в “чуждой” им области — в метастабильном состоянии (в состоянии, отвечающем неустойчивому равновесию).

В метастабильном состоянии вещества обладают большим запасом свободной энергии, чем в стабильном состоянии. В связи с этим химический потенциал переохлажденной воды больше, чем химический потенциал льда, находящегося с водой в неустойчивом равновесии. Следовательно, в такой системе будет происходить самопроизвольный переход из метастабильного состояния в устойчивое.

Однофазным системам на плоской диаграмме состояния отвечают области (поля) диаграммы, заключенные между двумя кривыми двухфазных систем. Так, область AOB на рис.35 — поле льда, область BOC — жидкой воды и, наконец, область AOC — пара. Однофазные системы обладают двумя степенями свободы $f=1+2-1=2$, т.е. являются двухвариантными. В таких системах можно изменять одновременно и независимо друг от друга температуру и давление, не изменяя числа и вида фаз в системе.

При давлении около 2000 атм (~ 2 кбар) вода начинает кристаллизоваться при температуре -22°C с образованием иной модификации льда (лед III), плотность которого больше плотности жидкой воды. В этом случае линия плавления льда III с давлением наклонена вправо (рис.36).

Всего вода может давать 6 устойчивых модификаций льда: I, II, III, V, VI и VII. Лед IV является неустойчивой модификацией. При давлении около 40 кбар (~ 40000 атм) лед VII находится в равновесии с жидкой водой при температуре, равной приблизительно 200°C , т.е. является горячим.

§ 4. ЭНАНТИОТРОПНЫЕ И МОНОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Если при некоторой температуре одна кристаллическая модификация некоторого вещества самопроизвольно переходит в другую, а при другой температуре — вторая в первую, то такие превращения называются энантиотропными, или возвратными. Если же самопроизвольные превращения при всяких условиях идут только в одном направлении, говорят о монотропных, или безвозвратных, превращениях.

Условимся изображать сплошными линиями кривые давлений насыщенных паров над устойчивыми модификациями, а пунктирными — над неустойчивыми (метастабильными) фазами. Тогда диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантио-

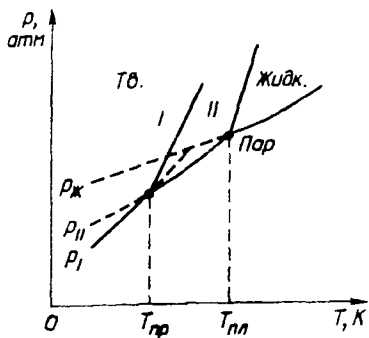


Рис. 37. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропными превращениями

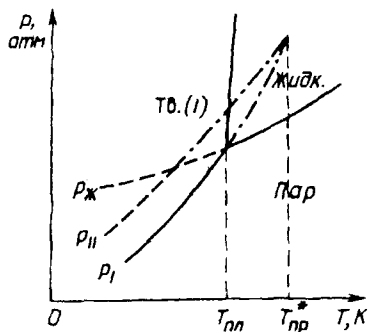


Рис. 38. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с монотропными превращениями

тропными превращениями изобразится на рис. 37, а с монотропными превращениями — на рис. 38.

Из рисунков видно, что кривые давления пара над кристаллическими модификациями I и II не продолжают выше точек их пересечения с кривыми давления пара над жидкими фазами. Это объясняется тем, что при плавлении кристаллические структуры разрушаются, т.е. они не могут быть перегреты.

С другой стороны, при полиморфных превращениях такой перегрев может наблюдаться вследствие перестройки одного типа кристаллических решеток в другой (см., например, пунктирную кривую модификации I выше точки превращения на рис.37).

Наличие в системе энантиотропных или монотропных превращений зависит от того, находится ли кривая давления пара над жидкой фазой выше действительной ($T_{пр}$ на рис. 37) или ниже мнимой ($T_{пр}^*$ на рис. 38) точки пересечения кривых давлений пара над кристаллическими модификациями (точки полиморфного превращения).

Примерами энантиотропного превращения могут служить переходы:

а) ромбическая сера (S_p) \rightleftharpoons моноклинная сера (S_m), $t_{пр}=95,5^\circ\text{C}$;

б) α -кварц \rightleftharpoons β -кварц (575°C);

в) нефелин ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) \rightleftharpoons карнегиит (1248°C) и др.

Примерами монотропных превращений могут служить переходы:

а) белый фосфор (P_6) \rightarrow красный фосфор (P_k), $t_{пр}=44^\circ\text{C}$;

б) арагонит (CaCO_3) \rightarrow кальцит (410°C);

в) энстатит (MgSiO_3) \rightarrow клиноэнстатит ($1260\text{--}1290^\circ\text{C}$) и др.

Температуры плавления и полиморфного превращения минералов используются в качестве своеобразного геологического термометра, с помощью которого можно определять температуру образования того или иного минерала или ассоциации минералов. Поскольку выше точки плавления нельзя перегреть твердую фазу, температура плавления является верхним пределом температуры кристаллизации той минеральной ассоциации, в которую входит данный минерал. С этой точки зрения температуры плавления таких минералов, как берцеллианит (Cu_2S , 440°C), буланжерит ($5\text{PbS}\cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, 495°C) и др. указывают на температуру, ниже которой происходит кристаллизация этих минералов, что вполне совпадает с представлением об их образовании из гидротермальных растворов.

§ 5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СЕРЫ И ФОСФОРА

На рис. 39 изображена диаграмма состояния серы. Кривые AO , OB и BE показывают зависимость от температуры давления насыщенных паров над ромбической (p_{S_p}), моноклинной (p_{S_m}) и жидкой (p_{S_j}) серой.

Пунктирные линии Od , aO и bdB — кривые давления пара над соответствующими неустойчивыми (метастабильными) фазами.

Из рисунка видно, что до $t = 95,5^\circ\text{C}$ устойчивой фазой является ромбическая сера, а в интервале температур от $95,5$ до 120°C при 1 атм — моноклинная сера. Сплошная прямая OC показывает изменение с давлением температуры полиморфного превращения $S_p \rightleftharpoons S_m$, а прямые BC и CD — изменение с давлением точек плавления S_m и S_p . Обе прямые наклонены вправо, поскольку $V_{ж} > V_{т}$. Точка "d" — тройная точка или точка сосуществования в неустойчивом равновесии трех метастабильных фаз S_p , S_m и

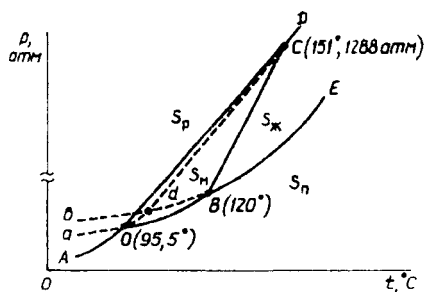


Рис. 39. Диаграмма состояния серы

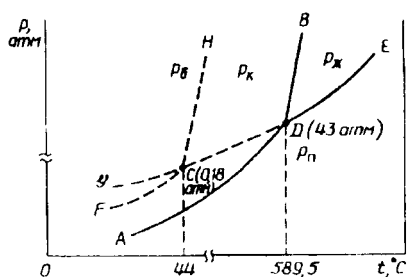


Рис. 40. Диаграмма состояния фосфора

S_p . В ней, как и в тройных точках O , C и B (точках сосуществования равновесных фаз), система безвариантна, т.е. $f = n + 2 - k = 0$.

На рис. 40 представлена диаграмма состояния фосфора. Это пример диаграммы состояния с монотропными превращениями. Белый фосфор как неустойчивая (метастабильная) модификация состояния фосфора может существовать только при низких температурах — в области левее линии HCF , поскольку при низких температурах любое состояние заторможено. В остальном отношении эта диаграмма состояния читается подобно предыдущим диаграммам воды и серы. Следует дополнительно отметить лишь одно обстоятельство: при наличии монотропных превращений неустойчивая модификация получается только при осторожной кристаллизации переохлажденной жидкой фазы.

§ 6. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Для описания свойств двухкомпонентных систем при $k = 1$ из уравнения Гиббса имеем:

$$f = n + 2 - k = 4 - 1 = 3,$$

т.е. достаточно трех переменных (P , T и x или w , где w — массовая доля компонента). Следовательно, для ее графического изображения надо использовать объемную (трехмерную) диаграмму. Однако чтобы свести ее к плоской, необходимо сократить число переменных. Поэтому при изучении конденсированных систем чаще всего строят диаграммы точка плавления — состав при определенном давлении, благодаря чему диаграмма состояния системы становится плоской.

Для построения таких диаграмм используют кривые изменения со временем различных свойств систем (температур кристаллизации, вязкости, электропроводности и пр.) при разных их составах. Так, на рис. 41, A приведены кривые изменения температур кристаллизации системы, состоящей из анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и геленита ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Такие кривые (ad , $a'd'$, ..., fc , ..., $a''c''$, ..., be) записывают обычно автоматическим гальванометром. Структура сплава изучается под микроскопом или с помощью рентгенофазового анализа.

Сравнивая кривые охлаждения, микроскопические и рентгенографические наблюдения, можно определить, где имеются чистые вещества (или химические соединения), а где твердые растворы или простые эвтектические смеси.

В случае, когда компоненты не образуют химических соединений и твердых растворов, добавки одного из компонентов всегда понижают температуру кристаллизации другого. Так, на рис. 41, B это проявляется на кривых ac и bc . Такие кривые, показывающие зависимость (ход) температуры начала кристаллизации смесей от состава, называются кривыми ликвидуса. Выше линий ac и

bc геленит и анортит могут находиться только в расплавленном (жидком) состоянии. Точка *c*, являющаяся точкой пересечения кривых ликвидуса, называется эвтектической точкой. Она отвечает определенному составу эвтектики и наименьшей температуре кристаллизации смеси, называемой в свою очередь эвтектической температурой. Эвтектика в водно-солевых системах называется криогидратом.

Линия, отвечающая температурам T_3 конца кристаллизации расплавов, называется линией солидуса. На рис. 41, *Б* она представлена изотермой *dce*, проходящей при температуре около 1400°C .

Области диаграммы *acd* и *cbe* — гетерогенны; всякий расплав (раствор), фигуративная точка (точка на диаграмме состояния) которого находится в этой области, распадается на две равновесные фазы: кристаллы одного из компонентов (минералов) и жидкий расплав (раствор) другого состава. Поле *Adcx₃* отвечает твердым смесям кристаллов геленита и эвтектики, причем сама эвтектика представляет собой тонкодисперсную смесь кристаллов геленита и анортита. Поле *x₃Beс* охватывает твердые смеси кристаллов анортита и эвтектики.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ФАЗ И СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ НА ПЛОСКОЙ ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ

При определении числа фаз и степеней свободы на плоских диаграммах состояния двойных систем надо пользоваться уравнением Гиббса в виде

$$f = n + 1 - k = 3 - k, \quad (5.9)$$

поскольку одна из переменных (давление) принята постоянной.

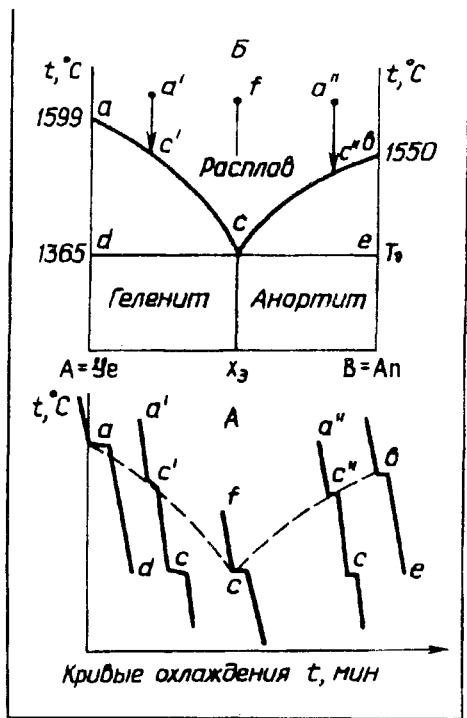


Рис. 41. Построение диаграммы состояния простой (с одной эвтектикой) двухкомпонентной системы

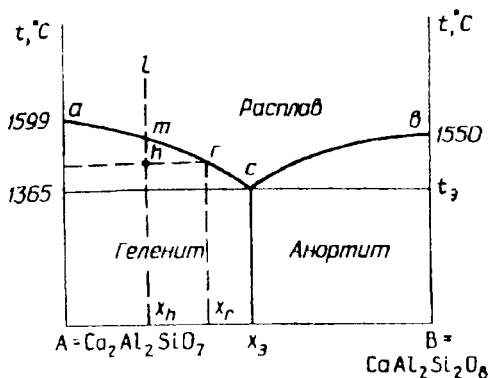


Рис.42. Диаграмма состояния системы:
геленит — анортит

Так, расплав, определяемый на диаграмме (рис. 42) фигуративной точкой l (одна фаза), будет условно двухвариантным:

$$f = 3 - 1 = 2.$$

Следовательно, в поле диаграммы acb (поле расплава) можно изменять независимо (в некоторых пределах около точки l) и температуру, и состав расплава, не меняя при этом

числа и вида фаз.

Когда температура расплава понизится до значения t_m , из жидкой фазы (расплава) начнут выделяться кристаллы геленита. Система станет двухфазной и условно одновариантной: $f = 2 + 1 - 2 = 1$. Расплав станет обогащаться анортитом, вследствие чего температура кристаллизации расплава понизится до значения t_h . Точка m , отвечающая составу жидкой фазы, в процессе кристаллизации будет двигаться сначала к точке r (при $t^{\circ}C = t_h$), а затем и к точке c , в которой начнет выделяться из расплава эвтектическая смесь кристаллов обоих минералов. Система станет условно безвариантной: $f = 2 + 1 - 3 = 0$. Температура в точке c будет оставаться постоянной, пока не затвердеет весь расплав. Абсолютная безвариантность системы может быть определена при исследовании зависимости t_3 от состава с изменением давления.

Линия mc , изображающая изменение состава жидкой фазы в процессе затвердевания расплава (раствора), носит название пути кристаллизации.

Диаграмма состояния позволяет определять не только число фаз и степеней свободы в некоторой фигуративной точке, но и состав системы и относительные количества фаз, сосуществующих в гетерогенной системе при равновесии. Так, например, в точке h системе с мольной долей анортита x_h отвечает расплав r состава x_r и кристаллы чистого геленита. Согласно правилу рычага мольные количества расплава n_r и твердой фазы n_s относятся как длины противоположных плеч рычага:

$$\frac{n_r}{n_s} = \frac{x_h}{x_r - x_h}. \quad (5.10)$$

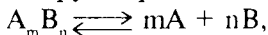
§ 8. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В ряде случаев компоненты А и В (H_2O и FeCl_3 , H_2O и Li_2CO_3 , волластонит ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и алюминат кальция ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и др.) образуют химические соединения A_mB_n , обладающие определенными температурами плавления (рис. 43).

Чистое химическое соединение (геленит) плавится в точке d , причем процесс плавления не отличается от плавления чистых компонентов А и В (волластонита и алюмината кальция).

В этом случае диаграмма состояния бинарной системы состоит как бы из двух частей: диаграммы состояния системы волластонит — геленит с эвтектикой в точке c' и диаграммы состояния геленит — алюминат кальция с эвтектикой в точке c'' . К каждой из этих диаграмм приложимо все, что было ранее сказано относительно простых (только с эвтектикой) диаграмм состояния бинарных систем, например, о диаграмме состояния геленит — анортит (рис. 41, 42).

Точки плавления химических соединений, в которых состав твердой фазы одинаков с составом расплава, называются конгруэнтными. Такой точкой будет точка d на рис. 43. Пологий максимум в этой точке указывает на то, что химическое соединение частично диссоциирует при плавлении:



так что в расплаве левее линии Dd могут появиться свободные молекулы В, а правее — молекулы А.

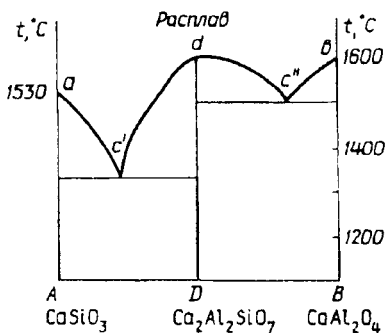


Рис.43. Диаграмма состояния системы волластонит — алюминат кальция

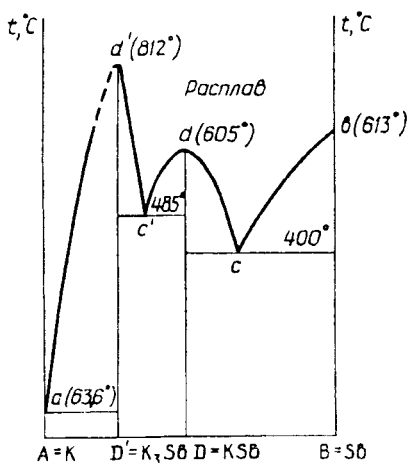


Рис.44. Диаграмма состояния системы калий — сурьма

Если соединение $A_m B_n$ не диссоциирует при плавлении, то на диаграмме состояния (рис. 44) появляется так называемая сингулярная точка d' — точка пересечения двух границ начала кристаллизации химического соединения. Наличие химических соединений в расплаве можно обнаружить по кривым вязкость — состав или электропроводность — состав расплава (раствора). Точка d на рис. 44 является верхней точкой кривых кристаллизации $c'd$ и dc и по свойствам не отличается от точки d рис. 43.

Во многих случаях химическое соединение $A_m B_n$ распадается до того, как будет достигнута его точка плавления. Плавление, при котором состав кристаллической фазы не совпадает с составом расплава, называется инконгруэнтным. Особенно часты случаи образования соединений с инконгруэнтными точками плавления у кристаллогидратов, являющихся (в отличие от криогидратов) химическими соединениями солей с водой, а также в силикатных системах, составляющих основную часть земной коры.

На рис. 45 изображена диаграмма состояния системы кальцит — нефелин с инконгруэнтной точкой плавления. Линия dd' отвечает составу образовавшегося химического соединения (канкринита).

Участок пунктирной кривой edl практически неосуществим, так как при температуре выше 1253°C из канкринита образуются две фазы: расплав состава x_e ($x_e < x_d$) и кристаллы нефелина (B). Точка e не является точкой плавления; в ней состав расплава (x_e) отличен от состава твердой фазы (x_d). Поэтому ее называют точкой превращения или перитектической точкой. В точке e система условно инвариантна, так как в ней $f = 2 + 1 - 3 = 0$.

Процесс выделения кристаллов нефелина по линии be будет завершаться при 1253°C образованием химического соедине-

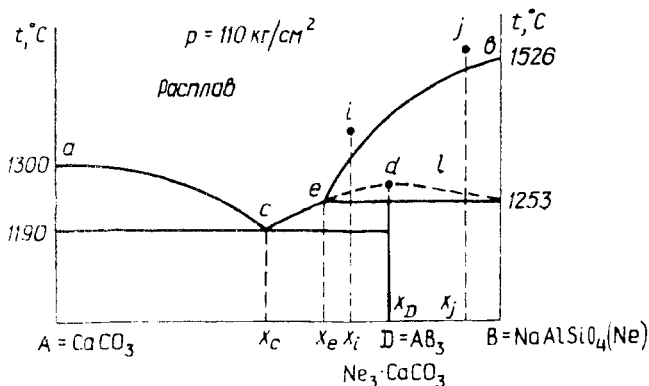


Рис. 45. Диаграмма состояния системы кальцит — нефелин

ния (канкринита) и исчезновением кристаллов нефелина, если исходный состав расплава отвечает составу x_i . Охлаждение расплава состава x_i до температуры 1190°C приводит к кристаллизации тонкой эвтектической смеси из кальцита и канкринита наряду с образовавшимися ранее крупными кристаллами канкринита.

Если же охлаждается расплав состава x_j , то образование канкринита при 1253°C будет сопровождаться уменьшением числа образовавшихся при $t > 1253^\circ\text{C}$ кристаллов нефелина за счет перехода части их в расплав благодаря выделению теплоты при образовании химического соединения. При охлаждении ниже 1253°C из расплава состава x_j наряду с кристаллами нефелина будут выделяться кристаллы химического соединения (канкринита). Относительные количества кристаллизующихся минералов вычисляются по правилу рычага.

В заключение обратим внимание на то, что если эвтектическая точка на любых диаграммах состояния является нижней точкой кривых кристаллизации двух фаз, перитектическая точка (как показано выше) является нижней точкой пересечения кривой кристаллизации be одной фазы (нефелина) и верхней точкой кривой кристаллизации ce другой фазы (канкринита на рис. 45). Конгруэнтные точки плавления химических соединений (точки d и d' на рис. 43, 44) всегда являются верхними точками пересечения кривых кристаллизации двух фаз.

§ 9. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Бинарные соединения могут образовывать твердые растворы с неограниченной (рис. 46) или ограниченной растворимостью (рис. 47, 48) в твердой фазе.

Последние диаграммы (рис. 47, 48) носят название диаграмм состояния с разрывом сплошности в твердой фазе. Они различаются между собой тем, что в первом случае в твердых растворах содержится больше близлежащего компонента, чем в расплавах, в то время как во втором случае (рис. 48) оба твердых раствора (α' и β) обогащены одним и тем же компонентом (в данном случае — силикатом кальция) по сравнению с расплавом. В остальном эти диаграммы читаются, как и прежде, в соответствии с применением к ним уравнения Гиббса в форме (5.9).

§ 10. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ ИХ СОСТАВА НА ПЛОСКОСТИ

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы нужна четырехмерная система координат для

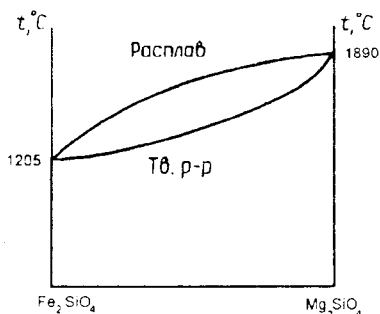


Рис.46. Диаграмма состояния системы фаялит (Fe_2SiO_4) — форстерит (Mg_2SiO_4)

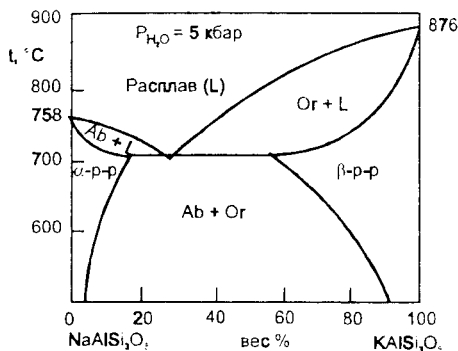


Рис.47. Диаграмма состояния системы альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) — ортоклаз (KAlSi_3O_8)

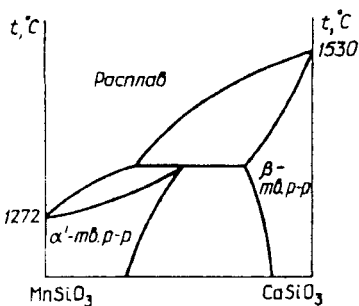


Рис.48. Диаграмма состояния системы родонит — волластонит

отображения на ней внешних условий (P и T) и состава (мольных долей x_1 и x_2 двух из трех компонентов). В случае конденсированных систем давление можно считать постоянным, пар отсутствующим и построить диаграмму состояния в виде модели в трехмерном пространстве. Состав такой системы обычно изображается на плоскости, а в направлении, перпендикулярном плоскости, откладывается температура (если давление принимается постоянным) или давление, например, при исследовании различных геологических процессов (когда температура принимается постоянной).

Для расчета числа степеней свободы на такой трехмерной диаграмме по аналогии с уравнением (5.9) применяется уравнение Гиббса вида:

$$f = n + 1 - k = 3 + 1 - k = 4 - k. \quad (5.11)$$

Если два компонента значительно отличаются по своим свойствам от третьего, можно использовать прямоугольные координаты для изображения состава тройных систем. Этот способ применяют, например, для изображения состава раствора двух

солей с общим ионом. При этом состав выражается не в мольных (или массовых) долях, как это обычно принято при построении диаграмм состояния, а числом молей (или граммов) соли, приходящихся на 100 молей (или граммов) растворителя (рис. 49).

На оси абсцисс откладывают содержание одной соли S_1 , например эпсомита, по оси ординат — содержание другой соли S_2 , например мирабилита. Начало координат отвечает чистому растворителю. Чистым солям отвечают на осях точки, бесконечно удаленные от начала координат.

На этом рисунке область диаграммы $BCAD$ отвечает ненасыщенным растворам обеих солей, область S_2BCE — растворам, пересыщенным относительно мирабилита, область S_1ACF — растворам, пересыщенным относительно эпсомита. Наконец, верхняя правая часть диаграммы, ограниченная линиями CF и CE , — пересыщенным относительно обеих солей. Линии BCF и ACE отвечают насыщенным (равновесным) растворам мирабилита и эпсомита.

Если же поведение трех компонентов не сильно различается, удобнее пользоваться равносторонним треугольником. В таком треугольнике (рис. 50) вершины отвечают чистым веществам А, В и С. На сторонах, соединяющих вершины, откладываются составы (в мольных или массовых долях) двухкомпонентных систем, образованных веществами, указанными в вершинах.

Точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Содержание каждого компонента в системе тем больше, чем ближе данная точка расположена к соответствующей вершине. Однако более удобным оказалось определение содержания компонентов не по близости точки к вершине, а по удаленности ее от стороны,

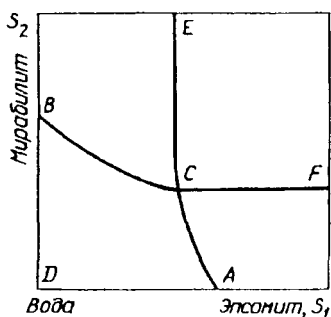


Рис. 49. Прямоугольная диаграмма состояния тройной системы вода — эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) — мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)

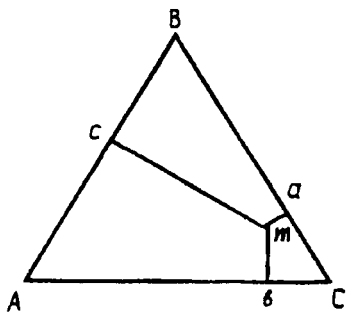


Рис. 50. Треугольная диаграмма состояния тройной системы по Гиббсу

противолежащей вершине, где содержание компонента равно нулю.

Гиббс для определения состава тройных систем предложил пользоваться перпендикулярами, опущенными на каждую сторону треугольника. Метод Гиббса основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника, есть величина постоянная и равная высоте этого треугольника.

Если разделить каждую из высот треугольника, например, на 100 частей и провести через эти деления линии, параллельные сторонам треугольника, то вся площадь треугольника окажется разбитой масштабной сеткой, по которой определяются длины перпендикуляров. Так, например, мольные или массовые доли точки m на рис. 50 соответствуют составу (%): А – 10, В – 25 и С – 65.

Розебум вместо перпендикуляров предложил пользоваться линиями, параллельными сторонам треугольника, и рассматривать отрезки этих линий, проходящих от данной точки m до пересечения с каждой стороной треугольника. Сумма этих отрезков (ma , mb , mc) есть величина постоянная, равная длине стороны треугольника.

Если стороны разделить на 100 частей каждую, то длины отрезков сразу дают содержание каждого компонента в процентах от общей суммы. Поскольку из подобия треугольников отрезки Розебума (рис. 51) пропорциональны перпендикулярам Гиббса (см. рис. 50), то состав системы в одной и той же точке внутри треугольника (точке m) по Розебуму и Гиббсу окажется одинаковым.

Большую помощь при чтении диаграмм состояния тройных систем оказывают следующие две теоремы, касающиеся равносторонних треугольников. Первая теорема гласит: “прямая, про-

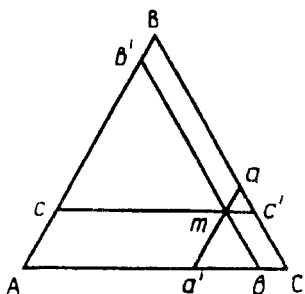


Рис. 51. Треугольная диаграмма состояния тройной системы по Розебуму

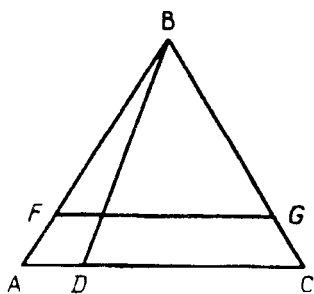


Рис. 52. Свойства равносторонних треугольников

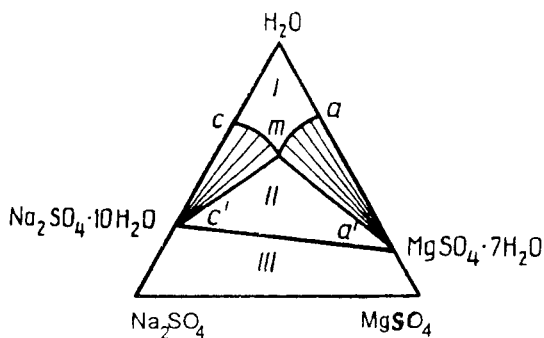


Рис. 53. Треугольная диаграмма состояния тройной системы вода — эпсомит—мирабилит

веденная из вершины треугольника на противоположную сторону, представляет состав всех смесей, в которых относительные количества двух компонентов оказываются неизменными”. Так, например, во всех точках, лежащих на линии BD (рис. 52), относительные количества компонентов A и C будут одними и теми же.

Вторая теорема читается следующим образом: “линии, параллельные одной из сторон треугольника, отвечают ряду смесей с одинаковым содержанием того компонента, который располагается в вершине против этой стороны треугольника”. Например, во всех точках на линии FG процентное содержание компонента B постоянно.

С помощью треугольных диаграмм Гиббса — Розебума исследуют диаграммы состояния многих солевых и минеральных систем, а также и жидких систем (включая расплавы), состоящих из частично смешивающихся компонентов.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы вода — эпсомит — мирабилит может быть представлена в виде треугольника, изображенного на рис. 53. Области I и II на этой диаграмме — соответственно области ненасыщенных и пересыщенных растворов относительно обеих солей, область III отвечает полностью закристаллизовавшимся системам. Линии sm и ma отвечают составам насыщенных растворов относительно мирабилита sm и эпсомита ma . В точке m раствор насыщен относительно обеих солей. Область $ss'm$ отвечает растворам, пересыщенным относительно мирабилита и насыщенным относительно эпсомита. Область $ma'a$ отвечает растворам, пересыщенным относительно эпсомита и насыщенным относительно мирабилита.

§ 11. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

На рис. 54 изображена трехмерная модель тройной системы CaSiTiO_5 (сфен, *Sph*) — CaSiO_3 (волластонит, *Wo*) — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит, *An*). Эта система является одной из наиболее простых и образует попарно три двойные e_1 , e_2 , e_3 и одну тройную E эвтектики. Состав системы и эвтектики в массовых долях (%) отображен на плоскости, температура — перпендикулярно плоскости составов.

Для наглядности такие трехмерные модели изготавливают обычно из дерева или из гипса, однако они неудобны при их изображении на плоскости страниц книг (или статей) и детальном изучении большого числа тройных систем. Поэтому для построения плоских диаграмм состояния тройных систем, включающих кроме составов и температуру, на плоскость треугольников с помощью изотерм наносят поверхности ликвидуса различных твердых фаз и характерные точки. Границы между поверхностями ликвидуса называются пограничными кривыми и их выделяют на диаграмме жирными линиями.

На рис. 55, *a* представлена проекция пространственной диаграммы состояния той же тройной системы, что и на рис. 54. Изотермы указывают на повышение температуры при переходе от пограничных кривых к точкам плавления чистых компонентов. В этом случае, как и в пространственной диаграмме рис. 54, правило фаз Гиббса применяется в виде уравнения (5.11). Так, на полях диаграммы, заключенных между пограничными кривыми, существуют двухфазные равновесия между расплавом и твердой фазой вещества, находящегося в соответствующей вершине треугольника. Вследствие этого системы в таких областях будут бивариантными: $f = 3 + 1 - 2 = 2$.

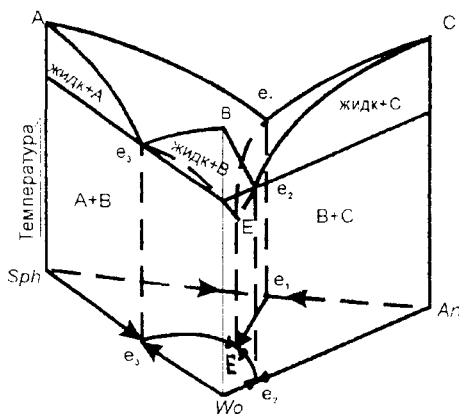


Рис.54. Трехмерная модель тройной системы сфен — волластонит — анортит в координатах температура — состав. Вверху находятся поверхности ликвидуса

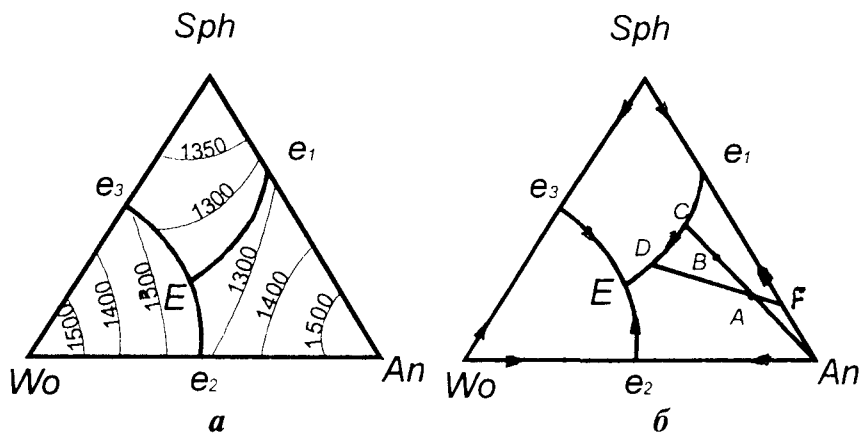


Рис. 55. Диаграмма состояния тройной системы сфен — волластонит — анортит: *a* — с изотермами, расположенными на поверхностях ликвидуса; *б* — с указанием пути кристаллизации расплава состава *A*

На пограничных кривых в равновесии находятся 3 фазы (расплав и 2 твердые фазы), в связи с чем системы на кривых будут одновариантными: $f = 3 + 1 - 3 = 1$.

Наконец, в тройной эвтектике *E*, где сосуществуют 4 фазы (расплав и 3 твердые фазы), система инвариантна: $f = 3 + 1 - 4 = 0$. В этой точке состав и температура остаются постоянными до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза.

Для упрощения диаграмм состояния часто на них изотермы не приводятся, а направления понижения температуры на пограничных кривых и сторонах треугольника обозначаются стрелками (рис. 55, б).

Посмотрим теперь, как происходит кристаллизация расплава из точки *A*, находящейся в поле первичной кристаллизации анортита. Расплав по мере кристаллизации обедняется по линии *An—A*, допустим, до точки *B*. Отношение масс образовавшихся кристаллов анортита и оставшегося расплава в точке *B* определяется по правилу рычага, а состав расплава — по положению точки в треугольнике составов.

При дальнейшем охлаждении расплав достигает пограничной кривой в точке *C*, где наряду с анортитом начнет выделяться и сфен. В этой точке присутствуют 3 фазы (система одновариантна), следовательно, дальнейшее охлаждение расплава будет происходить строго по кривой *CE*. Когда расплав достигнет точки *D*, состав кристаллизующихся фаз будет определяться точкой *F*, находящейся на прямой (ноде), проведенной из точки *D* через точку *A* и соединяющей 3 равновесные фазы.

Охлаждение будет продолжаться до тех пор, пока система не придет в точку E , отвечающую тройной эвтектике. В этой точке из расплава будут выделяться одновременно три минерала в соотношении, определяемом положением точки E в треугольнике составов.

§ 12. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОНГРУЭНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Большинство тройных систем, встречающихся в геологии, гораздо сложнее рассмотренных выше; в них часто образуются химические соединения, или твердые растворы, или те и другие.

Рассмотрим сначала тройную систему $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{MgF}_2$, образующую бинарное химическое соединение NaMgF_3 , плавящееся конгруэнтно. В этом случае диаграмма состояния тройной системы как бы разбивается линией AD на две диаграммы более простых тройных систем: $\text{LiF} - \text{MgF}_2 - \text{NaMgF}_3$ и $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{NaMgF}_3$ (рис. 56, *a*). Каждая из этих диаграмм характеризуется двумя двойными и одной тройной эвтектиками (E_1 или E_2). В результате разбиения (триангуляции) возникает новая бинарная система $\text{LiF} - \text{NaMgF}_3$.

Стрелками на рис. 56, *a* указаны направления понижения температуры. Наиболее интересной точкой на диаграмме является точка e_3 . Она отвечает температурному максимуму по отношению к точкам E_1 и E_2 и минимуму по отношению к точкам A и D .

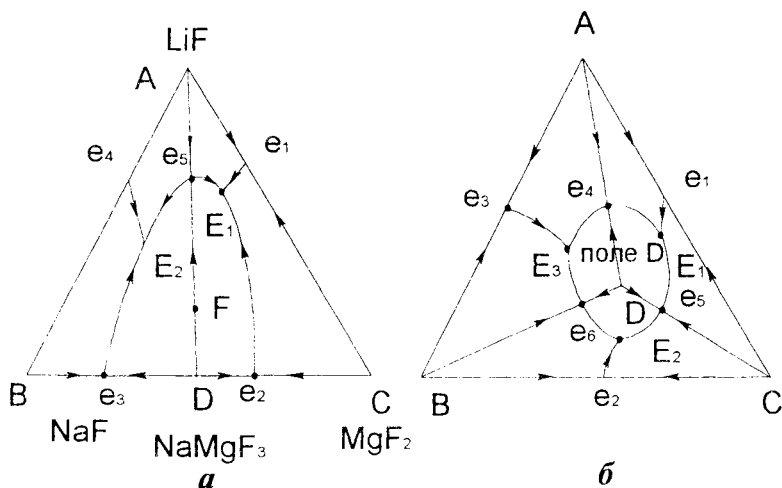


Рис. 56. Диаграмма состояния: *a* — тройной системы $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{MgF}_2$; *б* — гипотетической тройной системы с образованием тройного конгруэнтного соединения

Вследствие этого поверхность ликвидуса в этой точке напоминает седловидную точку горных хребтов, а сама точка e_5 называется седловидной, или точкой ван Рейна.

Пути кристаллизации в двух тройных подсистемах подобны рассмотренным ранее для систем с тройной эвтектикой. Исключение составляет путь кристаллизации вдоль линии AD, характеризующей собой бинарную систему LiF — NaMgF₃. Так, расплав состава F, находящийся в поле первичной кристаллизации фазы NaMgF₃, при охлаждении выделяет кристаллы NaMgF₃, а сам меняет состав, пока не достигнет точки e_5 на внутренней пограничной кривой E_1E_2 . Здесь одновременно инвариантно (как и положено для эвтектики двойной системы) кристаллизуются из расплава LiF и NaMgF₃ в соотношении, определяемом положением точки e_5 , до полного исчезновения расплава. Кажущееся, на первый взгляд, противоречие с условием (5.11) объясняется образованием в пределах тройной системы простой двойной системы с эвтектикой e_5 .

При образовании тройного конгруэнтного соединения диаграмма состояния гипотетической тройной системы ABC (не включающей в рассмотрение двойные соединения) делится нодами на три подсистемы ABD, BDC и CDA. Каждая из этих подсистем рассматривается как простая система с эвтектиками (рис. 56, б). Точка D отвечает составу тройного химического соединения и находится соответственно в поле его первичной кристаллизации. На диаграмме следует выделить 3 боковые пограничные кривые (e_1E_1 , e_2E_2 и e_3E_3) и 6 срединных пограничных линий (e_4E_1 , E_1e_5 , e_5E_2 , E_2e_6 , e_6E_3 и E_3e_4).

§ 13. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНКОНГРУЭНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На рис. 57, а изображена диаграмма состояния тройной системы из CaAl₂Si₂O₈ (анортита, *An*), KAlSi₂O₆ (лейцита, *Leu*) и SiO₂ (кремнезема), образующей бинарное соединение KAlSi₃O₈ (ортотлаз, *Or*), плавящееся инконгруэнтно. Ортотлаз по составу соответствует 20% SiO₂ и 80% KAlSi₂O₆, однако вследствие того, что он диссоциирует до достижения своей точки плавления, область его существования (поле первичной кристаллизации) находится в стороне от ноды *An — Or*.

В поле кристаллизации кремнезема наблюдается изотермическая пограничная кривая, характеризующая полиморфное превращение кристобалита (*Kr*) в тридимит (*Tr*).

Точки *p* и *P* отвечают перитектикам двойной системы (лейцит — тридимит) и тройной системы (лейцит — тридимит — анортит).

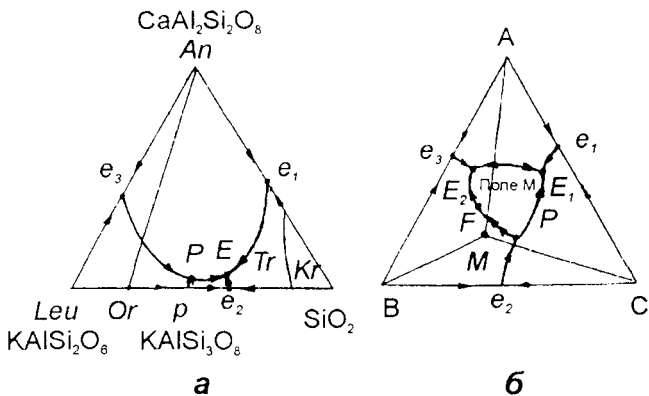


Рис.57. Диаграмма состояния: *a* — тройной системы из лейцита — анортита — кремнезема; *б* — тройной гипотетической системы с образованием тройного инконгруэнтного соединения

Пограничные кривые, вдоль которых падает температура, а процессы заканчиваются кристаллизацией двойной или тройной эвтектики, называют **котектическими**. К ним относятся кривые e_1E , e_2E , PE и e_3P и происходящие на них процессы. На диаграммах состояния их обозначают одной стрелкой. Кривые типа pP , как и точка P , и процессы кристаллизации, происходящие в них, называют **перитектическими**, или **реакционными**.

Тройное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (точка M на рис. 57, *б*), также находится вне поля его первичной кристаллизации. Перитектический процесс происходит на участке PF кривой PE_2 , на остальных пограничных кривых, как и на участке FE_2 , происходят котектические процессы.

Следует обратить внимание на то, что на этом рисунке, как и на рис. 56, *б*, исключены возможные поля первичной кристаллизации бинарных химических соединений, обычно присутствующие в реальных тройных системах с тройными химическими соединениями. Это сделано преднамеренно — в гипотетических тройных соединениях, приведенных на этих рисунках, — для упрощения анализа этих систем.

§ 14. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Твердые растворы непрерывные (с неограниченной растворимостью в твердой фазе) или с разрывом сплошности имеют

важное геологическое значение, поскольку характерны для многих групп минералов. Например, в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит, *Ab*) — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит, *An*) — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, *Di*) образуется серия непрерывных твердых растворов (плаггиоклазов, *Pl*) между анортитом и альбитом. Вследствие этого составы плаггиоклазов на диаграмме состояния изображаются не точкой, а линией с засечками, являющейся одной из сторон треугольника (рис. 58).

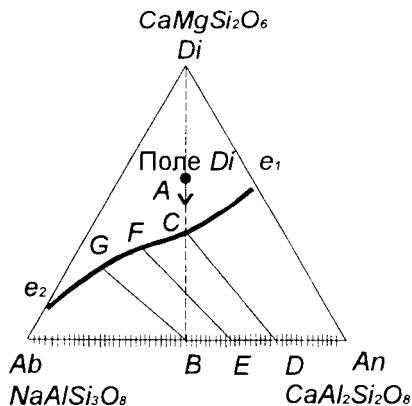


Рис. 58. Диаграмма состояния тройной системы: альбит — анортит — диопсид с образованием твердых растворов между анортитом и альбитом

Эта система фактически не является тройной, поскольку кристаллизация любого расплава приводит к образованию двух твердых фаз: диопсида и плаггиоклаза. Тройная инвариантная точка на такой диаграмме отсутствует. В равновесии с расплавом здесь сосуществуют две твердые фазы, находящиеся на пограничной кривой e_1e_2 .

Рассмотрим, как происходит охлаждение расплава, например, состава *A* в поле первичной кристаллизации диопсида. По достижении поверхности ликвидуса из расплава начнет выделяться диопсид, а состав расплава изменится по линии *AB* от точки *A* к точке *C*. Из положения соединительной линии *CD*, определяемой экспериментально, видно, что состав выделяющегося плаггиоклаза (наряду с диопсидом) отвечает точке *D*. При дальнейшем охлаждении расплава до точки *F* состав сосуществующего с ним твердого плаггиоклаза отвечает точке *E*. В точке *G* расплав исчезает, в твердой фазе останутся диопсид и плаггиоклаз состава точки *B*.

Относительные массовые количества закристаллизовавшихся плаггиоклаза и диопсида определяются по правилу рычага. Такие и более сложные диаграммы состояния широко используются для определения наиболее целесообразных путей выделения отдельных минералов или солей из расплавов или растворов.

Такие и более сложные диаграммы состояния широко используются для определения наиболее целесообразных путей выделения отдельных минералов или солей из расплавов или растворов.

Совокупность всех методов изучения фазовых равновесий называется физико-химическим анализом. В его развитии важнейшая роль принадлежит работам советского физикохимика Н.С. Курнакова и его учеников.

§ 15. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Адсорбцией вещества на поверхности раздела фаз называют и процесс концентрирования этого вещества на поверхности, и полное количество вещества в поверхностном слое. Вещество, концентрируемое на поверхности, называется адсорбатом, а вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом.

Адсорбционное равновесие при постоянной температуре можно представить, например, в виде следующего равенства:



где S — свободная поверхность; B_v — молекулы B в объеме V газа (или жидкости); B_a — адсорбционные комплексы на занятой поверхности адсорбента.

Обозначая через Θ долю занятой поверхности при мономолекулярном ее заполнении веществом B и через $(1 - \Theta)$ — долю свободной поверхности, можно записать константу адсорбционного равновесия процесса (5.12) в виде соотношения

$$K = \frac{\Theta}{p(1 - \Theta)}, \quad (5.13)$$

где p — давление газа (пара) B над поверхностью адсорбента. Это соотношение выполняется при соблюдении следующих условий: поверхность адсорбента должна быть однородна, взаимодействие адсорбат — адсорбат отсутствует, предел заполнения поверхности — мономолекулярный слой вещества B .

Из соотношения (5.13) получаются уравнения:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (5.13a)$$

$$a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp}. \quad (5.14)$$

Оба этих уравнения называются уравнениями изотермы адсорбции Ленгмюра. В уравнении (5.14) a — величина адсорбции, выражаемая обычно в граммах (или молях) адсорбата, приходящихся на 1 м^2 (или на 1 г) адсорбента; a_m — предельная адсорбция вещества B при его мономолекулярном заполнении поверхности адсорбента.

Из определения доли занятой поверхности следует:

$$\Theta = a/a_m. \quad (5.15)$$

Из уравнений (5.13а), (5.14) при низких давлениях газа (или пара) имеем уравнения, аналогичные уравнению Генри (4.86):

$$\begin{aligned}\Theta &= Kp, \\ a &= a_m Kp.\end{aligned}$$

Если же давление (или концентрация) газа (пара) велико, в знаменателе уравнений (5.13а), (5.14) можно пренебречь единицей, вследствие чего получим соотношения вида:

$$\Theta \rightarrow 1,$$

и

$$a \rightarrow a_m.$$

На рис. 59 представлена типичная зависимость Θ и a от p для однородных поверхностей адсорбентов.

При адсорбции паров на смачиваемых поверхностях с ростом относительного давления пара (p/p_s), где p_s — давление насыщенного пара при данной температуре, на поверхности адсорбента начинают образовываться полимолекулярные слои. В результате это простое уравнение Ленгмюра переходит в более сложное уравнение Брунауэра — Эммета — Теллера (уравнение БЭТ):

$$a = \frac{a_m c p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (c - 1) p / p_s]}, \quad (5.16)$$

в котором $c = K/K_L$; K_L — константа конденсации пара ($K_L = 1/p_s$). На рис. 60 изображена зависимость степени заполнения (пропорциональной величине адсорбции a) от p/p_s для случая полимолекулярной адсорбции бензола на графитированной саже.

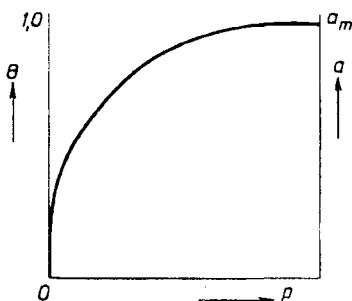


Рис.59. Изотерма адсорбции газа (пара) на однородной поверхности адсорбента (аммиак на активированном угле)

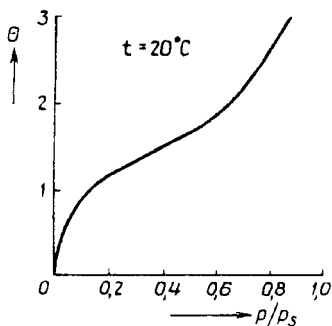


Рис.60. Изотерма адсорбции бензола на графитированной саже

§ 16. АДсорбЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Если поверхность раздела Ω , например, жидкости и пара меняется по величине и положению, фундаментальное уравнение Гиббса запишется как

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{dG}{d\Omega}\right)_{T,p,n_i} d\Omega + \sum \mu_i dn_i. \quad (5.17)$$

Величина, равная

$$\left(\frac{dG}{d\Omega}\right)_{T,p,n_i} = \sigma, \quad (5.18)$$

называется поверхностным натяжением и представляет собой работу, необходимую для образования единицы новой поверхности. В соответствии с определением поверхностное натяжение есть свободная энергия образования единицы поверхности и измеряется обычно в эрг/см² (или в Дж/м²).

При постоянных p и T уравнение (5.17) принимает вид

$$dG_{T,p} = \sigma d\Omega + \sum \mu_i dn_i. \quad (5.19)$$

Исходя из свойств энергии Гиббса как однородной функции первого порядка от факторов емкости Ω и n_i , получим после интегрирования уравнения (5.19) следующее соотношение:

$$G_{T,p} = \sigma\Omega + \sum \mu_i n_i. \quad (5.20)$$

Полный дифференциал величины $G_{T,p}$ равен:

$$dG_{T,p} = \sigma d\Omega + \Omega d\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (5.21)$$

Сопоставляя полученное уравнение с уравнением (5.19), получим уравнение Гиббса для межфазного поверхностного слоя:

$$\Omega d\sigma + \sum n_i^{(S)} d\mu_i = 0, \quad (5.22)$$

аналогичное уравнению (4.37) Гиббса — Дюгема для объемной фазы.

Разделив обе части уравнения (5.22) на площадь поверхности раздела Ω , сначала получим уравнение

$$d\sigma + \sum \frac{n_i^{(S)}}{\Omega} d\mu_i = 0, \quad (5.23)$$

из которого находим:

$$-d\sigma = \sum \frac{n_i^{(S)}}{\Omega} d\mu_i. \quad (5.23a)$$

Обозначим теперь через

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{(S)}}{\Omega} \quad (5.24)$$

избыток числа молей i -го компонента в объеме поверхностного слоя с площадью $\Omega = 1$ по сравнению с числом его молей в том же объеме. Эта величина называется гиббсовской (или просто) адсорбцией i -го компонента у данной поверхности.

При малых давлениях (концентрациях) газа или пара эта адсорбция совпадает с поверхностной адсорбцией, превышающей значительно объемную концентрацию. При больших давлениях (концентрациях) гиббсовская адсорбция Γ_i отличается от поверхностной адсорбции a_i .

Из уравнений (5.23а) и (5.24) для единицы поверхности при постоянных температуре и давлении получим уравнение

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (5.25)$$

которое в литературе называется адсорбционным уравнением Гиббса. Для двухкомпонентной системы адсорбат — адсорбент уравнение Гиббса приобретает вид

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (5.25a)$$

Если второй компонент нерастворим в первом (например, углеводород в воде), то $d\mu_1 = 0$ и уравнение Гиббса упрощается:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 RT d \ln p, \quad (5.25b)$$

откуда

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln p} = - \frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp}. \quad (5.26)$$

Из последней формулы видно, что адсорбцию некоторого компонента в нерастворяющей его жидкости можно определить по понижению поверхностного натяжения жидкости с ростом давления газа (или концентрации) этого компонента.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными, для них

$$\frac{d\sigma}{dp} < 0, \quad \Gamma_2 > 0. \quad (5.26a)$$

Уравнение (5.26) справедливо и для веществ, растворенных в жидкостях, когда при $\Gamma_1 = 0$

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}, \quad (5.27)$$

и для поверхностно-активных веществ получим соотношения:

$$\frac{d\sigma}{dc_2} < 0, \quad \Gamma_2 > 0. \quad (5.27a)$$

ГЛАВА 6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Классическая термодинамика имеет дело с равновесными процессами, когда на любой стадии процесса действующая на систему сила отличается на бесконечно малую величину от возникающей в системе противодействующей силы. Равновесные процессы характеризуются тем, что они с той же вероятностью могут пойти в обратном направлении, а из-за малой разницы в силах они протекают бесконечно медленно.

Реальные неравновесные процессы характеризуются наличием градиентов концентрации, температуры, давления и т.п. Для них невозможно непосредственно определить изменение любой характеристической функции, вследствие чего для этих целей часто пользуются циклами, составленными из неравновесного и равновесных процессов.

Неравновесные процессы протекают во времени, поэтому при их описании в качестве дополнительной переменной появляется время.

Равновесные процессы в системах идут до наступления равновесия, характеризующегося минимумами функций:

$$dU_{S,V} = 0, \quad dH_{S,p} = 0, \quad dF_{T,V} = 0, \quad dG_{T,p} = 0, \quad (6.1)$$

или в изолированных системах — максимумом энтропии:

$$dS_{U,V} = 0. \quad (6.2)$$

Неравновесные процессы идут до наступления стационарного состояния, характеризующегося для любой функции f_i постоянством во времени в определенном месте системы:

$$\left(\frac{df_i}{dt} \right)_r = 0, \quad (6.3)$$

где

$$f_i = f_i(r, t), \quad (6.3a)$$

r — пространственная координата.

В другом случае, когда $\left(\frac{df_i}{dr}\right)_t = 0$, (6.3б)

состояние системы называется однородным.

Лишь при одновременном соблюдении условий:

$$\left(\frac{df_i}{dt}\right)_r = 0, \quad \left(\frac{df_i}{dr}\right)_t = 0 \quad (6.4)$$

система достигает равновесного состояния.

§ 2. НЕКОМПЕНСИРОВАННАЯ ТЕПЛОТА

Как известно, для равновесных и неравновесных процессов в общем случае имеет силу соотношение (2.5):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Р.Клаузиус (1850) дал другую форму записи этого выражения:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}, \quad (6.5)$$

где величина $\delta Q'$ была названа им некомпенсированной теплотой.

В равновесном процессе

$$\delta Q' = 0, \quad (6.6)$$

а в неравновесном процессе

$$\delta Q' > 0, \quad (6.7)$$

так что в общем случае

$$\delta Q' \geq 0. \quad (6.8)$$

Разложим теперь, по аналогии с выражением (6.5), величину dS на составляющие части:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (6.9)$$

Здесь $d_e S$ — часть изменения энтропии, связанная с поглощением тепла извне ($e = \text{external}$), а $d_i S$ — часть dS , связанная с неравновесными процессами, происходящими внутри системы ($i = \text{internal}$). Тогда из уравнений (6.5) и (6.9) получим:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.10)$$

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T}. \quad (6.11)$$

В соответствии с уравнением (6.8) для любых процессов и любых систем (изолированных и неизолированных) имеем:

$$d_i S \geq 0, \quad (6.12)$$

где знак неравенства относится к неравновесным, а знак равенства — к равновесным процессам в системе.

Из уравнения (6.11) видно, что некомпенсированная теплота

$$\delta Q' = T d_i S \quad (6.13)$$

обязана возникновению энтропии в системе вследствие протекания внутри нее неравновесных процессов.

Для изолированной системы, по аналогии с уравнениями (2.6) и (6.12), можно записать:

$$dS_{u,v} = d_i S_{u,v}, \quad (6.14)$$

откуда, с учетом уравнения (6.13), следует, что общее изменение энтропии изолированной системы связано с некомпенсированной теплотой.

§ 3. СКОРОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭНТРОПИИ. ЛОКАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ДИССИПАЦИИ

Если энтропия $d_i S$ возникает за время dt , можно представить скорость возникновения энтропии в единице объема в единицу времени в виде соотношения

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (6.15)$$

Аналогичное выражение для скорости возникновения некомпенсированной теплоты

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{dQ'}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d_i Q}{dt} \geq 0 \quad (6.16)$$

будет называться локальной функцией диссипации (рассеяния).

В уравнении (6.16) некомпенсированная теплота обозначена знаком $\delta_i Q$, чтобы подчеркнуть ее образование внутри системы. В свою очередь величина δQ будет в дальнейшем обозначаться символом $\delta_e Q$, поскольку эта теплота обусловлена обменом системы с внешней средой. Из уравнений (6.13), (6.15) и (6.16) следует:

$$\psi = T\sigma. \quad (6.17)$$

В неравновесных процессах все виды работ уменьшаются на величину

$$\sum_{k=1}^n \Delta P_k dq_k = \delta A_{\text{равн}} - \delta A_{\text{нерав}}, \quad (6.18)$$

где P_k — факторы интенсивности; q_k — факторы емкости.

Эта “потерянная” работа в неравновесных процессах целиком превращается в некомпенсированную теплоту:

$$\sum_{k=1}^n \Delta P_k dq_k = \delta_i Q. \quad (6.19)$$

Процесс превращения упорядоченной формы энергии (работы) в неупорядоченную (теплоту) называется рассеянием энергии, или диссипацией. Поэтому некомпенсированная теплота является мерой диссипируемой энергии.

§ 4. ПОНЯТИЕ ОБ ОБОБЩЕННЫХ СИЛАХ И ПОТОКАХ. УРАВНЕНИЯ ОНЗАГЕРА

Из уравнений (6.16) и (6.19) находим (при $\Delta V = \text{const}$):

$$\psi = \sum_{k=1}^n \Delta P_k \frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt} \geq 0. \quad (6.20)$$

В этом соотношении величина

$$Y_k = \Delta P_k \quad (6.21)$$

называется обобщенной силой, а выражение

$$J_k = \frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt} \quad (6.22)$$

обобщенным потоком.

Переписывая уравнение (6.20) с учетом соотношений (6.21) и (6.22), получим основное уравнение термодинамики неравновесных процессов:

$$\psi = \sum_{k=1}^n Y_k J_k \geq 0. \quad (6.23)$$

Из этого уравнения вытекает очень важное следствие: “для протекания какого-либо неравновесного процесса в системе не требуется, чтобы каждое слагаемое суммы (6.23) было больше нуля”. Другими словами, отдельные слагаемые могут быть даже отрицательными, т.е. идти с уменьшением энтропии, что наблюдается, например, в сопряженных химических реакциях.

Чтобы определить зависимость потоков от действующих сил, надо разложить в ряд функцию

$$J_i = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \quad (6.24)$$

в окрестности точки $Y_1 = 0, Y_2 = 0, \dots, Y_n = 0$:

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} + \frac{1}{2!} \sum_k \sum_n \frac{d^2 J_i}{dY_k dY_n} Y_k Y_n + \dots \quad (6.25)$$

При равновесии $J_i(0) = 0$, поэтому для систем вблизи равновесия, когда $Y_k \rightarrow 0$, можно ограничиться первым членом разложения и получить линейное соотношение между потоком и действующими в системе силами:

$$J_i = \sum_k \frac{dJ_i}{dY_k} Y_k = \sum_k L_{ik} Y_k. \quad (6.26)$$

Это соотношение называют феноменологическим уравнением Онзагера (1931). Оно представляет собой линейный вариант термодинамики неравновесных процессов.

Коэффициенты пропорциональности L_{ik} являются по смыслу потоками, возникающими при действии единичных сил в системе и называются феноменологическими (кинетическими) коэффициентами Онзагера.

Согласно опытным наблюдениям Фурье, Фика, Ома и др. каждый поток пропорционален сопряженной с ней силе, так что уравнение (6.26) для одной силы и одного потока приобретает вид:

$$J_i = L_{ii} Y_i. \quad (6.27)$$

В этом уравнении коэффициенты L_{ii} называются собственными, или прямыми, в отличие от коэффициентов L_{ik} (при $i \neq k$), называемых взаимными, или перекрестными, коэффициентами.

§ 5. ТЕОРЕМА ВЗАИМНОСТИ ОНЗАГЕРА

Л.Онзагер доказал, что в пределах линейного приближения для большинства известных сил (α -типа) перекрестные коэффициенты должны удовлетворять условию

$$L_{ik} = L_{ki}^{-1}. \quad (6.28)$$

Это соотношение позволяет уменьшить число независимых коэффициентов Онзагера, необходимых для описания неравновесных систем.

В качестве примера рассмотрим два неравновесных процесса при наличии двух сил и двух потоков, например теплопроводность и диффузию. Для них феноменологические уравнения (6.26) можно записать следующим образом:

¹ Для редко встречающихся сил β -типа Г.Казимир нашел другое соотношение:
 $L_{ik} = -L_{ki}$. (6.28a)

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2, \\ J_2 &= L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Неравенство (6.23) в этом случае имеет вид:

$$\psi = T\sigma = L_{11} Y_1^2 + (L_{12} + L_{21}) Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2 \geq 0. \quad (6.30)$$

Оно удовлетворяется при условиях:

$$L_{11} > 0 \text{ и } L_{22} > 0, \quad (6.31)$$

поскольку $Y_1^2 > 0$ и $Y_2^2 > 0$, и

$$(L_{12} + L_{21})^2 \leq 4L_{11}L_{22}. \quad (6.32)$$

Из этих соотношений видно, что прямые коэффициенты L_{11} и L_{22} всегда положительны, а перекрестные L_{12} и L_{21} могут быть как положительными, так и отрицательными. Так, в рассматриваемом случае коэффициенты теплопроводности и диффузии всегда положительны, а сопряженные коэффициенты термодиффузии могут иметь различные знаки.

§ 6. ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ПОТОКОВ И СИЛ В РАЗЛИЧНЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Рассмотрим, как с помощью функции диссипации (уравнение 6.20) можно получить выражения для потоков и сил в различных процессах.

1. При пропускании электрического тока I через проводник сечением Ω на расстояние dx под действием напряжения U в проводнике выделится диссипируемая энергия (в виде теплоты) в количестве

$$\delta_i Q = IUdt. \quad (6.33)$$

Согласно уравнению (6.20) получим в этом случае

$$\psi_{\text{эл}} = T\sigma_{\text{эл}} = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = \frac{IUdt}{\Omega dx dt} = iE, \quad (6.34)$$

где i — плотность тока; E — напряженность поля.

Поскольку из электростатики следует, что

$$E = -\text{grad } \varphi, \quad (6.35)$$

где φ — потенциал, окончательно, с учетом уравнения (6.23), будем иметь:

$$\psi_{\text{эл}} = J_{\text{эл}} Y_{\text{эл}} = -i \cdot \text{grad } \varphi. \quad (6.36)$$

В этом выражении i — плотность тока является потоком

$$J_{\text{эл}} = i, \quad (6.37)$$

а отрицательный градиент потенциала — обобщенной силой

$$Y_{\text{эл}} = -\text{grad } \varphi . \quad (6.38)$$

Зависимость потока от действующей обобщенной силы

$$J_{\text{эл}} = L_{ii} Y_i$$

выразится в этом случае в виде закона Ома:

$$i = \mathcal{E} E , \quad (6.39)$$

из которого следует, что прямым коэффициентом Онзагера здесь является удельная электропроводность \mathcal{E} ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$)¹:

$$L_{\text{эл}} = \mathcal{E} . \quad (6.40)$$

2. Аналогичным образом для процесса теплопроводности в непрерывной системе получим:

$$\Psi_{\text{тепл}}^{\text{тепл}} = T \sigma_{\text{тепл}}^{\text{тепл}} = \frac{1}{V} T \frac{d_i S}{dt} = T \frac{d_i Q}{\Omega dt} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dx} ,$$

или

$$\Psi_{\text{тепл}}^{\text{тепл}} = T W \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) , \quad (6.41)$$

где W — плотность теплового потока.

Если теперь использовать тождество

$$\text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{\text{grad } T}{T^2} , \quad (6.41a)$$

то после подстановки замены в уравнение (6.41) найдем:

$$\Psi_{\text{тепл}} = J_{\text{тепл}} Y_{\text{тепл}} = -W \frac{\text{grad } T}{T} . \quad (6.42)$$

В этом выражении плотность теплового потока является обобщенным потоком:

$$J_{\text{тепл}} = W , \quad (6.43)$$

а отрицательная величина $(-\text{grad } T/T)$ — обобщенной (тепловой) силой:

$$Y_{\text{тепл}} = - \frac{\text{grad } T}{T} . \quad (6.44)$$

¹ См = Ом⁻¹ — сименс.

В соответствии с уравнением теплопроводности Фурье (1882)

$$W = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (6.45)$$

где λ — коэффициент теплопроводности (Дж/К·см или Дж/К·м).

Из уравнения Фурье следует, что прямым коэффициентом Онзагера в нем будет величина

$$L_{\text{тепл}} = T\lambda. \quad (6.46)$$

3. Для процесса диффузии в уравнении

$$\Psi_{\text{диф}} = T\sigma_{\text{диф}} = \sum J_k Y_k. \quad (6.47)$$

Здесь

$$\sigma_{\text{диф}} = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{\Omega dx} \frac{d(-\mu_k/T) dn_k}{dt} = \frac{dn_k}{\Omega dt} \left\{ -\frac{d(\mu_k/T)}{dx} \right\}, \quad (6.47a)$$

так как в непрерывном процессе

$$d_i S = -d(G/T) = -d(\mu_k/T) dn_k.$$

Величина

$$J_k = \frac{dn_k}{\Omega dt} \quad (6.47b)$$

есть поток k -го вещества (в молях через единицу поверхности в 1 с), а Y_k — обобщенная сила:

$$Y_k = -T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} = -\left(\operatorname{grad} \mu_k - \frac{\mu_k}{T} \operatorname{grad} T \right). \quad (6.48)$$

В случае изотермической диффузии сила Y_k будет равна:

$$Y_k = -\operatorname{grad} \mu_k, \quad (6.48a)$$

где μ_k — химический потенциал k -го компонента. Тогда

$$\Psi_{\text{диф}} = J_{\text{диф}} Y_{\text{диф}} = -\frac{dn_k}{\Omega dt} \operatorname{grad} \mu_k. \quad (6.49)$$

Поскольку из закона Фика

$$\frac{dn_k}{dt} = -D\Omega \frac{dn_k}{dx} = -D\Omega \operatorname{grad} n_k, \quad (6.50)$$

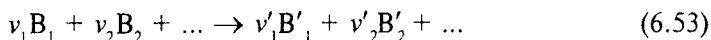
а

$$\operatorname{grad} \mu_k = RT \frac{\operatorname{grad} n_k}{n_k}, \quad (6.51)$$

получим в качестве прямого коэффициента Онзагера в законе Фика

$$L_{\text{диф}} = \frac{n_k}{RT} D. \quad (6.52)$$

4. Для химической реакции



при постоянных температуре и давлении

$$\Psi_{\text{хим}} = J_{\text{хим}} Y_{\text{хим}}. \quad (6.54)$$

Здесь

$$J_{\text{хим}} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = w \quad (6.55)$$

есть скорость химической реакции, выраженная через изменение во времени степени полноты реакции, равной

$$d\xi = \frac{dn_k}{\nu_k}. \quad (6.56)$$

Обобщенной силой химической реакции является ($Y_{\text{хим}}$) химическое сродство A , введенное Т.Де Донде (1922) через некомпенсированную теплоту Клаузиуса:

$$\delta_i Q = A d\xi \geq 0. \quad (6.57)$$

Из уравнений (6.5) и (6.16) имеем:

$$\delta Q = TdS - \delta Q' \equiv TdS - \delta_i Q. \quad (6.58)$$

С другой стороны, из аналитического выражения (1.20)

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Обобщая эти два уравнения, найдем:

$$dU = TdS - pdV - \delta Q', \quad (6.59)$$

$$dU_{s,v} = -\delta Q' \leq 0. \quad (6.60)$$

Аналогично можно получить и другие выражения, связывающие некомпенсированную теплоту с изменением характеристической функции при ее постоянных значениях естественных переменных:

$$dH_{s,p} = -\delta Q' \leq 0, \quad (6.61)$$

$$dF_{T,v} = -\delta Q' \leq 0, \quad (6.62)$$

$$dG_{T,p} = -\delta Q' \leq 0. \quad (6.63)$$

Сопоставляя уравнения (6.57) и (6.63), получим:

$$A = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T} = -\sum v_k \mu_k, \quad (6.64)$$

поскольку

$$\left(\frac{dG}{dn_k}\right)_{p,T, n_k} = \mu_k, \quad dn_k = v_k d\xi. \quad (6.65)$$

Вследствие этого можно записать, что при постоянных p и T имеет силу соотношение

$$\Psi_{\text{хим}} = -w \sum v_k \mu_k, \quad (6.66)$$

в котором обобщенным потоком является скорость химической реакции, а обобщенной силой — отрицательная сумма $-\sum v_k \mu_k$.

Однако в отличие от предыдущих случаев (1)—(3) для химической реакции не наблюдается линейной зависимости потока (скорости реакции) от обобщенной силы (средства).

Чтобы показать это, рассмотрим в качестве примера реакцию типа



Используя выражение

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad (6.68)$$

можно найти из уравнения изотермы реакции (3.15) и соотношений (2.47а), (3.5а) и (6.64) следующее уравнение:

$$A = RT \left[\ln K_c - \ln \prod_i c_i^{\Delta v_i} \right].^1 \quad (6.69)$$

Скорость реакции (6.67) по основному постулату химической кинетики (см. уравнение (2.24), разд. II) будет равна:

$$w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} - k'_1 \prod_i (c'_i)^{v'_i}. \quad (6.70)$$

¹ $\prod_i c_i^{\Delta v_i} = \prod_i (c'_i{}^{v'_i} / c_i^{v_i})$.

При равновесии $w = 0$, поэтому

$$k_i \prod_i (c_{i,\text{равн}})^{v_i} = k'_i \prod_i (c'_{i,\text{равн}})^{v_i}, \quad (6.71)$$

$$K_c = \frac{\prod_i (c'_{i,\text{равн}})^{v_i}}{\prod_i (c_{i,\text{равн}})^{v_i}} = \frac{k_1}{k'_1}, \quad (6.72)$$

$$A = RT \left[\ln \frac{k_1}{k'_1} - \ln \prod_i c_i^{\Delta v_i} \right]. \quad (6.73)$$

Скорость реакции можно переписать в виде

$$w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} \left(1 - \frac{k'_1}{k_1} \prod_i c_i^{\Delta v_i} \right), \quad (6.74)$$

а поскольку из уравнения (6.73) следует, что

$$\frac{k'_1}{k_1} \prod_i c_i^{\Delta v_i} = e^{-A/RT},$$

то окончательно получим:

$$w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} \left(1 - e^{-A/RT} \right). \quad (6.75)$$

Как видно из этого уравнения, линейная связь между w и A будет наблюдаться только при небольших отклонениях от равновесия, когда $A/RT \ll 1$. В этом случае, если разложить экспоненциальное слагаемое в уравнении (6.75) в ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения, получим линейное уравнение Онзагера:

$$w_{\text{хим}} = L_{\text{хим}} A_{\text{хим}}. \quad (6.76)$$

В нем прямым коэффициентом Онзагера для химической реакции будет величина

$$L_{\text{хим}} = \frac{k_1}{RT} \prod_i c_i^{v_i}. \quad (6.77)$$

В более общем случае, когда на вещество действует несколько сил, обобщенные силы суммируются. Так, например, при действии на вещество сил неизотермической диффузии и электрического поля обобщенная сила запишется в виде:

$$Y_k = - \left(\text{grad } \mu_k - \frac{\mu_k}{T} \text{grad } T + \text{grad } \varphi \right). \quad (6.78)$$

Связь между силами и потоками в таких усложненных случаях (но при линейных соотношениях между ними) будет выражена феноменологическими уравнениями вида (6.29).

§ 7. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОНЗАГЕРА В ГИДРОГЕОХИМИИ

Рассмотрим, как с помощью соотношений Онзагера типа (6.26) можно решить различные проблемы геологии и гидрогеохимии.

Пример 6.1. Определить содержание кислорода в морской воде Тихого океана на глубине от 0 до 5000 м, если температура воды меняется от 26 до 0°C и среднее значение ионной силы растворенных веществ в этой морской воде равно 0,7.

Решение. Учет потоков тепла J_q и вещества J_m приводит к следующим соотношениям Онзагера:

$$J_q = L_{11} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_z} \right) + L_{12} \left(\frac{\mu_{O_2}^{(n)}}{T_n} - \frac{\mu_{O_2}^{(z)}}{T_z} \right), \quad (6.79)$$

$$J_m = L_{21} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_z} \right) + L_{22} \left(\frac{\mu_{O_2}^{(n)}}{T_n} - \frac{\mu_{O_2}^{(z)}}{T_z} \right), \quad (6.80)$$

где n и z означают — на поверхности океана и на глубине соответственно.

В стационарном состоянии поток вещества равен нулю: $J_m = 0$, поэтому

$$-\frac{L_{21}}{L_{22}} = \left(\frac{\mu_{O_2}^{(n)}}{T_n} - \frac{\mu_{O_2}^{(z)}}{T_z} \right) / \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_z} \right). \quad (6.81)$$

Поток энергии остается постоянной величиной. В термодинамике неравновесных процессов показано, что L_{21}/L_{22} — энергия переноса единицы массы при изменении температуры. Эта энергия сама зависит от температуры, причем в простом случае — в виде:

$$L_{21}/L_{22} = aT + b. \quad (6.82)$$

Для непрерывных систем выражение (6.81) запишется как

$$\int d \left(\frac{\mu}{T} \right) = - \int \frac{L_{21}}{L_{22}} d \left(\frac{1}{T} \right). \quad (6.83)$$

¹ Знак “минус” перед “ $1/T_z$ ” появляется вследствие того, что в уравнении $\delta_i S = \delta_i Q_n/T_n + \delta_i Q_z/T_z$; $\delta_i Q_z = -\delta_i Q_n < 0$.

Подставляя в (6.83) соотношение (6.82), получим

$$\int d\left(\frac{\mu}{T}\right) = a \int \frac{dT}{T} + b \int \frac{dT}{T^2}, \quad (6.84)$$

или после его интегрирования — выражение:

$$\frac{\mu_z}{T_z} - \frac{\mu_n}{T_n} = a \ln \frac{T_z}{T_n} - b \left(\frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_n} \right). \quad (6.85)$$

Поскольку

$$\mu_i^* = \mu_i^{\circ,*} + RT \ln a_i, \quad (6.86)$$

то из выражения (6.85) найдем:

$$\ln a_z = \ln a_n + \frac{\mu_n^{\circ}}{RT_n} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} + \frac{a}{R} \ln \frac{T_z}{T_n} - \frac{b}{R} \left(\frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_n} \right). \quad (6.87)$$

Учитывая гравитационную составляющую $\frac{d}{R}z$, получим общее уравнение, показывающее распределение газа по глубине океана:

$$\ln a_z = \ln a_n + \frac{\mu_n^{\circ}}{RT_n} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} + \frac{a}{R} \ln \frac{T_z}{T_n} - \frac{b}{R} \left(\frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_n} \right) + \frac{d}{R}z. \quad (6.88)$$

Здесь a , b , d — некоторые постоянные, определяемые методом регрессионного анализа из реального распределения газа по глубине океана. Например, для кислорода в районе 0—10° с.ш. Тихого океана была найдена следующая полуэмпирическая формула его распределения по глубине:

$$\ln a_z = \ln a_n + \frac{\mu_n^{\circ}}{RT_n} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} - 23,56 \ln \frac{T_z}{T_n} - 1689 \left(\frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_n} \right) + 1,5 \cdot 10^{-4} z, \quad (6.88a)$$

из которой следует, что

$$a = -195,89; \quad b = 14043; \quad \frac{d}{R} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

Значение $\frac{\mu^{\circ}}{RT}$ для кислорода задается уравнением

$$\frac{\mu^{\circ}}{RT} = \frac{8433,572}{T} - 3,038 - 3,232 \ln T - 4,244 \cdot 10^{-4} T - \frac{1053,162 \cdot 10^3}{T^3}. \quad (6.886)$$

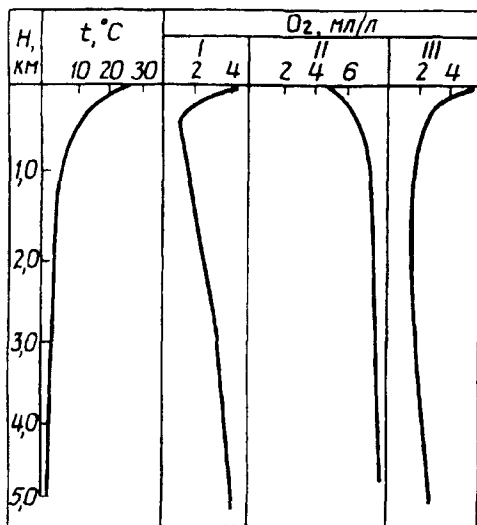


Рис.61. Содержание кислорода в Тихом океане (0—10° с.ш.) на разной глубине (z, км) по данным В.Н.Степанова (Мировой океан. М., 1974): I — реальное содержание O₂, II — расчет по закону Генри, III — расчет по уравнению (6.88a)

Рассчитанное из уравнений (6.88a), (6.88б) распределение кислорода по глубине Тихого океана в районе 0—10° с.ш. изображено на рис. 61.

Для сопоставления на рисунке показано распределение кислорода по температурной зависимости коэффициента Генри.

§ 8. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МАТЕРИАЛЬНОМ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ БАЛАНСАХ

Рассмотрим систему, в которой свойства есть непрерывные функции координат и времени. В каждой точке такой системы локальная плотность любого экстенсивного свойства ее (массы, энергии, энтропии и т.п.), например плотность массы:

$$\rho = \delta m / \delta V \quad (6.89)$$

будет величиной постоянной в данный момент времени, но будет меняться со временем.

1. **Уравнение материального баланса** Предположим, что в системе из n компонентов не происходит химической реакции. В этом случае макроскопический закон сохранения массы (уравнение материального баланса) можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho_k V_k, \quad (6.90)$$

где ρ_k — плотность массы (скалярная величина); v_k — скорость компонента k (векторная величина).

Дивергенция (расхождение) некоторого вектора v_k в поле равна производной по объему V потока поля v через замкнутую поверхность S :

$$\operatorname{div} v = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \oint v_n dS. \quad (6.91)$$

Здесь v_n — нормальная составляющая вектора v к площадке dS .

Если считать положительной нормаль, направленную вне поверхности (рис.62), то положительное значение элементарного потока сквозь площадку

$$dN = v_n dS \quad (6.92)$$

будет означать вытекание жидкости из объема V , заключенного внутри поверхности S , а отрицательное — втекание жидкости внутрь этого объема.

Полный поток сквозь всю поверхность S будет равен интегралу

$$N = \oint_S (v_n dS). \quad (6.93)$$

Разделив этот поток на объем V , ограниченный поверхностью S , получим средний поток на единицу объема:

$$\frac{N}{V} = \oint (v_n dS) / \int dV. \quad (6.94)$$

Если теперь уменьшить объем до бесконечно малой величины около некоторой точки a , получим величину, называемую дивергенцией вектора v в этой точке (см. уравнение 6.91).

В декартовых координатах

$$\operatorname{div} v = \frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz}. \quad (6.95)$$

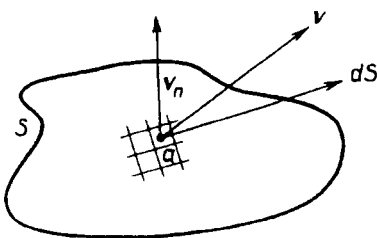


Рис.62. К определению дивергенции вектора

Если просуммировать уравнение (6.90) по всем компонентам k ($k = 1, 2, \dots, n$), получим закон сохранения полной массы (уравнение материального баланса):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho v. \quad (6.96)$$

Здесь ρ — полная плотность; v — массовая скорость (скорость центра масс), определяемые соотношениями:

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad (6.97)$$

$$\rho v = \sum_{k=1}^n \rho_k v_k. \quad (6.98)$$

В движущемся потоке общее изменение свойства, например массы в элементе объема δV вдоль движения его центра масс, можно выразить как сумму локального изменения в неподвижном элементе объема и изменения, связанного с перемещением массы вдоль линии движения:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial l} \frac{dl}{dt}. \quad (6.99)$$

Это соотношение можно переписать в виде уравнения:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \operatorname{grad} \rho. \quad (6.100)$$

Поскольку

$$\operatorname{div} \rho v = \rho \operatorname{div} v + v \operatorname{grad} \rho, \quad (6.101)$$

из уравнений (6.96) и (6.100) можно получить другие формы выражения закона сохранения полной массы:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} v, \quad (6.102)$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} v. \quad (6.103)$$

Здесь $v = 1/\rho$ — удельный объем и $\frac{dv}{dt} = \frac{d(1/\rho)}{dt} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt}$.

Обозначим концентрацию k -го компонента

$$c_k = \rho_k/\rho, \quad (6.104)$$

диффузионный поток этого компонента относительно движения центра масс

$$\mathbf{J}_k = \rho_k(v_k - v) \quad \left(\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \right), \quad (6.105)$$

тогда уравнение (6.90) запишется в форме:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k. \quad (6.106)$$

Если в системе происходят химические реакции, то в правые части уравнений (6.90) и (6.96) надо добавить слагаемые, учитывающие наличие источников, характеризующих производство k -го компонента:

$$m_k = \sum_{j=1}^r v_{kj} w_j = \sum_{j=1}^r v_{kj} \mathbf{J}_j. \quad (6.107)$$

Здесь w_j — скорость j -й химической реакции; $v_{kj} w_j$ — количество k -го компонента, образовавшегося в единицу времени в единице объема в j -й реакции.

С учетом таких источников уравнение материально-го баланса примет вид:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} \mathbf{J}_j. \quad (6.108)$$

2. Уравнение энергетического баланса. Закон сохранения полной энергии (уравнение энергетического баланса) по аналогии с уравнениями (6.96) и (6.106) запишется следующим образом:

$$\frac{d\rho\varepsilon}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_\varepsilon, \quad (6.109)$$

где ε — полная энергия, а \mathbf{J}_ε — полный поток энергии на единицу массы.

Определим полную удельную энергию ε как сумму:

$$\varepsilon = \frac{(\rho = 1)}{2} v^2 + \Psi + u = \frac{1}{2} v^2 + \Psi + u, \quad (6.110)$$

где $\frac{1}{2} v^2$ — удельная кинетическая, Ψ — удельная потенциальная и u — удельная внутренняя энергии. С макроскопической точки зрения u содержит только энергию теплового движения и вклад короткодействующих сил.

Обозначив тепловой поток символом J_q в отсутствие внешних источников, получим выражение для потока энергии:

$$\mathbf{J}_\varepsilon = \rho \varepsilon \mathbf{v} + \mathbf{P} \mathbf{v} + \mathbf{J}_q, \quad (6.111)$$

где $\rho \varepsilon \mathbf{v}$ — поток энергии, обусловленный переносом массы; $\mathbf{P} \mathbf{v}$ — поток энергии, обусловленный переносом импульса; \mathbf{J}_q — тепловой поток, обусловленный градиентом температуры.

Раздел II

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Для исследования химических процессов применяют обычно два метода: термодинамический и кинетический.

Пример 1.1. Для аллотропного превращения $C_{\text{гр}} = C_{\text{алм}}$ найдено, что $\Delta G_T = 0$ при 1500°C и $P = 36000$ атм, т.е. при этих условиях возможен переход графита в алмаз. Однако скорость превращения настолько мала, что процесс практически не идет. Таким образом, относительно хорошие термодинамические выходы часто кинетически не реализуются.

Поэтому при изучении различных химических процессов в природе и технике наряду с применением основных соотношений термодинамики нужно хорошо понимать и уметь применять основные законы и уравнения химической кинетики.

§ 2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скоростью химической реакции в газах и растворах принято называть изменение количества любого из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема. В качестве изменения количества вещества в химической кинетике обычно используют изменение числа молей n . Скорость реакции при постоянных внешних условиях (p , T и др.) не остается постоянной, а изменяется со временем. По мере израсходования исходных веществ чаще всего скорость реакции уменьшается (рис. 63).

Средней скоростью \bar{w} за определенный промежуток времени $t - t_0$ для реакции



называют отношение конечного изменения количества вещества одного из реагирующих веществ в единице объема к промежутку времени:

$$\bar{w} = \pm \frac{1}{V} \frac{(n - n_0)}{t - t_0}. \quad (1.2)$$

Это выражение можно записать иначе:

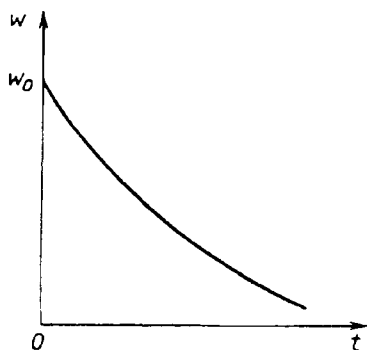


Рис.63. Изменение скорости реакции со временем

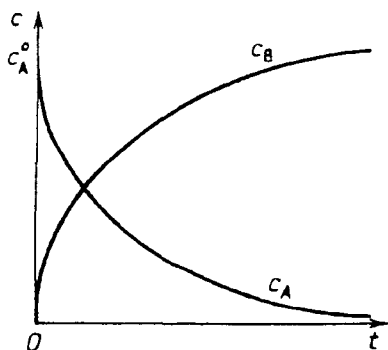


Рис.64. Изменение концентрации c_A и c_B со временем в реакции $A \rightarrow B$

$$\bar{w} = \pm \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta t}, \quad (1.3)$$

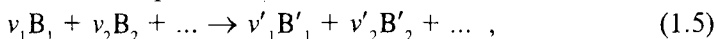
где $\Delta n = n - n_0$; $\Delta t = t - t_0$.

Если отнести изменение числа молей к бесконечно малому промежутку времени, то в пределе, когда Δt будет стремиться к нулю, получим уравнение

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \quad (1.4)$$

которое является математическим выражением для истинной скорости реакции в данный момент времени.

Скорость любой реакции, записанной в общем виде:



можно измерять как по изменению количества любого из исходных веществ, так и по изменению количества любого из продуктов реакции в единицу времени в единице объема. Поскольку скорость реакции принято считать всегда положительной величиной, то для однозначного определения ее пользуются следующим выражением:

$$w = -\frac{1}{\nu_1 V} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2 V} \frac{dn_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1 V} \frac{dn'_1}{dt} = \frac{1}{\nu'_2 V} \frac{dn'_2}{dt} = \dots, \quad (1.6)$$

где ν_1 и n_1 , ν_2 и n_2 относятся к исходным веществам B_1 , B_2 , ..., а ν'_1 и n'_1 , ν'_2 и n'_2 ... — к продуктам реакции B'_1 , B'_2 , ...

В замкнутой системе, в которой объем не меняется,

$$n_i/V = c_i,$$

так что выражения средней и истинной скоростей для реакции (1.1) приобретают вид

$$\bar{w} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

$$w = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Скорость любой реакции общего типа (уравнение 1.5) при постоянном объеме выразится следующим соотношением:

$$w = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dc_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dc'_1}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{dc'_2}{dt} = \dots \quad (1.6a)$$

На рис. 64 изображена зависимость концентраций исходного вещества А и конечного продукта реакции В от времени для односторонней реакции (1.1). Односторонними реакциями называют реакции, идущие до конца в одном направлении.

Если же объем в системе меняется, например при реакциях в потоке, то

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \neq \pm \frac{dc}{dt}, \quad (1.7)$$

поскольку

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}. \quad (1.8)$$

С учетом этого уравнения получим в общем случае определение истинной скорости реакции, пригодное для систем с постоянным и переменным объемами:

$$w = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} + \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt}. \quad (1.9)$$

Естественно, что при $V = \text{const}$ ($dV = 0$) находим: $w = \frac{dc}{dt}$.

При изложении основных положений химической кинетики мы будем в дальнейшем исследовать преимущественно реакции, происходящие без изменения объема в системе, т.е. реакции в замкнутом объеме или в потоке без изменения числа молей в реакции (когда объем также не меняется). Поэтому без систематических оговорок будем использовать для обозначения скоростей реакций выражения типа (1.6a).

§ 3. ОСНОВНОЙ ПОСТУЛАТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химической кинетикой называют учение о скоростях химических реакций, их зависимости от различных факторов и об их механизмах. Механизмом химической реакции назы-

вают обычно совокупность элементарных процессов, через которые проходит эта реакция.

Согласно основному постулату химической кинетики: “скорость химической реакции (при постоянном объеме) пропорциональна произведению текущих концентраций исходных веществ, возведенных в некоторые степени”.

Для реакции вида (1.5) аналитическим выражением этого постулата будет уравнение:

$$w = -\frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{v'_i} \frac{dc'_i}{dt} = kc_1^p c_2^q c_3^r \dots \quad (1.10)$$

Этот постулат был использован К.Гульдбергом и П.Вааге при выводе закона действующих масс, почему его иногда неправильно называют законом действующих масс. Ясно, что в форме уравнения (1.10) постулат имеет силу только для реакций, протекающих при постоянном объеме в системе.

Коэффициент пропорциональности k , называемый константой скорости реакции, есть скорость реакции при концентрациях всех исходных веществ, равных единице¹. Для каждой реакции при постоянной температуре существует одно определенное значение константы скорости.

§ 4. ПОНЯТИЕ О ПОРЯДКЕ И МОЛЕКУЛЯРНОСТИ РЕАКЦИЙ

Величины p , q , r в уравнении (1.10) называются порядками реакций по веществам, а сумма этих показателей:

$$p + q + r + \dots = n \quad (1.10a)$$

называется порядком реакции.

Порядки реакции по веществам могут принимать любые — целые и дробные, положительные и отрицательные — значения. Если сумма $p + q + r + \dots = 1$, то говорят о реакциях первого порядка. В этом случае уравнение (1.10) принимает вид:

$$w = k^1 c. \quad (1.106)$$

При условии: $p + q + r + \dots = 2$ имеют дело с реакцией второго порядка; если же $p + q + r + \dots = 3$ — налицо реакция третьего порядка. Реакции более высоких порядков обычно не встречаются. В то же время в гетерогенных и фотохимических реакциях имеют место реакции нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации исходных веществ:

¹ В связи с этим в литературе данный коэффициент иногда называется удельной скоростью реакции.

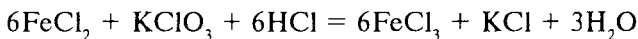
$$w = k^{(v)}, \quad (1.10в)$$

и даже дробного порядка.

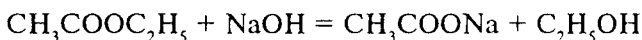
В каждом отдельном случае порядок реакции находится из опытных данных и не всегда совпадает с молекулярностью реакции ν , определяемой просто числом молекул, вступающих в реакцию. Для реакции типа (1.5) молекулярность реакции равна:

$$\nu = \sum \nu_i = \nu_1 + \nu_2 + \dots \quad (1.11)$$

В зависимости от числа ν реакции называются мономолекулярными, бимолекулярными или тримолекулярными. Например, реакция



отвечает третьему порядку, хотя в ней реагируют 13 молекул. Лишь в случае элементарных (одностадийных) реакций порядок реакции совпадает с ее молекулярностью. Например, реакции омыления сложных эфиров щелочами типа



являются бимолекулярными, подчиняющимися уравнениям реакций второго порядка.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В большинстве случаев скорость химической реакции увеличивается при повышении температуры. Я. Вант-Гофф показал, что при повышении температуры на 10° скорость гомогенных реакций увеличивается в 2—4 раза. Изменение концентраций и показателей степеней в уравнении (1.10) столь незначительно, что ими можно пренебречь по сравнению с изменением константы скорости реакции. В связи с этим температурным коэффициентом скорости реакции называют отношение констант скорости данной реакции при температурах $(T + 10)$ К и T К, т.е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (1.12)$$

Вант-Гофф нашел, что для большинства реакций $\gamma \sim 3$. Это означает, что при изменении температуры на 100° скорость реакции изменится в $3^{10} = 59049$ раз.

Для разных реакций величина γ меняется в небольших пределах, однако для большинства реакций было обнаружено, что температурный коэффициент скорости реакции уменьшается обычно с ростом температуры.

§ 6. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Более общую зависимость константы скорости от температуры дает уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (1.13)$$

где E_A — так называемая энергия активации. После интегрирования этого уравнения получают зависимость k от T в явном виде:

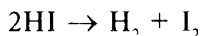
$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{const}, \quad (1.14)$$

удобную для определения E_A из опытных данных (рис.65).

Энергией активации называют обычно избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, необходимый для того, чтобы между этими веществами с заметной скоростью прошла химическая реакция. Энергия активации (как любая энергетическая величина) измеряется в Дж/моль одного из прореагировавших веществ или продуктов реакции.

Ее величина зависит от вида реагирующих веществ (молекулы, радикалы, атомы, ионы и т.п.). Так, для реакций между валентно-насыщенными молекулами энергии активации близки по величине к их энергиям диссоциации и составляют величины порядка 100 — 200 кДж/моль. Реакции между валентно-ненасыщенными атомами или радикалами происходят с энергиями активации, близкими к нулю, реакции атомов (или радикалов) с молекулами идут с промежуточными значениями энергии активации (порядка 40 — 100 кДж/моль).

Пример 1.2. Для реакции диссоциации



найлены следующие значения констант скорости при разных температурах:

T, K	647	683	716	781
k (л/моль·мин)	$5,16 \cdot 10^{-3}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$	0,15	2,38

Определить энергию активации этой реакции.

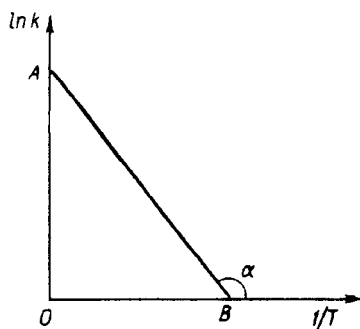


Рис.65. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

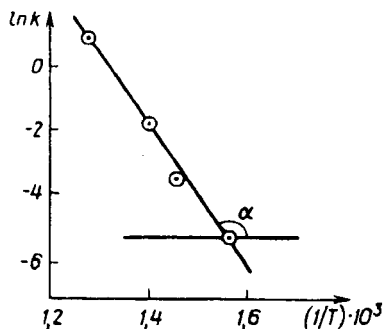


Рис.66. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

Решение. Как следует из уравнения (1.14), энергию активации можно определить: а) графически, построив зависимость $\ln k = f(1/T)$; б) с помощью практически любого компьютера (или калькулятора), использующего метод наименьших квадратов.

Для наглядности проведем расчет графическим способом. С этой целью предварительно вычислим значения $1/T$ и $\ln k$:

$(1/T) \cdot 10^3$	1,575	1,464	1,398	1,280
$\ln k$	-5,267	-3,484	-1,898	0,868

и построим зависимость $\ln k = f(1/T)$ (рис.66).

Из рисунка 66 находим:

$$\begin{aligned}
 E_A &= -R \operatorname{tg} \alpha = -8,314 \frac{(0,868 + 5,267)10^3}{1,280 - 1,575} = \\
 &= 8,314 \frac{6135}{0,295} = 172,9 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned}$$

Если уравнение (1.13) проинтегрировать в небольших пределах от T_1 до T_2 , когда можно принять, что $E_A = \text{const}$, получим выражение:

$$\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}, \quad (1.15)$$

удобное для вычисления значений констант скорости при некоторых температурах T_2 , если известны значения k_{T_1} и E_A для этой реакции.

Если же из уравнения (1.15) получить выражение

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (1.16)$$

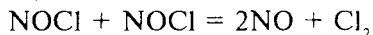
его можно использовать для аналитического определения энергии активации, особенно при небольшом числе экспериментальных данных.

Энергия активации имеет большое значение при анализе геохимических процессов. Так, чем ниже значение энергии активации реакции разложения в ряду подобных минералов, например карбонатов, тем больше возможность перехода катионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} под влиянием гидротермальных растворов в подвижное равновесие и тем больше возможность отложения их в виде изоморфных сфалеритов (ZnS , FeS , MnS). Ниже приводятся значения энергии активации процессов разложения некоторых карбонатов:

$MeCO_3$	Na_2CO_3	$MnCO_3$	$ZnCO_3$
E_A , кДж/моль	255	94	67

§ 7. ПОНЯТИЕ ОБ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Каждая химическая реакция между одинаковыми или различными веществами начинается, естественно, со столкновения двух частиц. Однако, как показывают опыты, число прореагировавших частиц (молекул, ионов и т.п.) при не очень высоких температурах на много порядков ниже числа сталкивающихся частиц. Так, например, в реакции



при 529 К и 1 атм образуется примерно $2 \cdot 10^6$ моля NO в 1 см^3 в 1 с. Расчет полного числа столкновений при этих условиях приводит к значениям порядка 10^5 молей $NOCl/\text{см}^3 \cdot \text{с}$.

Таким образом, если обозначить буквой z число общих столкновений, а символом z_a — число активных столкновений, приводящих к реакции, получим для указанной реакции, что

$$z_a/z = 10^{-11},$$

т.е. активным столкновением будет только одно из 10^{11} общих столкновений.

Расхождения между значениями z_a и z и привели Аррениуса к выводу о том, что в реакцию могут вступать только молекулы, обладающие определенным избытком энергии (энергии активации).

Теория столкновений приводит к следующему соотношению между z_a и z :

$$z_a = z e^{-E_a/RT} = AT^{1/2} n^2 e^{-E_a/RT}, \quad (1.17)$$

в котором учтена зависимость z от T ($z = AT^{1/2} n^2$). Здесь n — число молекул в 1 см^3 ; E_a — так называемая “классическая” энергия активации, равная разности между потенциальными энергиями активных и исходных молекул:

$$E_a = U_a - U_{\text{исх}}. \quad (1.18)$$

Сопоставляя уравнения (1.14) и (1.17) (с учетом того, что $z_a = kn^2$), находим:

$$k = AT^{1/2} e^{-E_a/RT} = \text{const} \cdot e^{-E_A/RT}. \quad (1.19)$$

После логарифмирования и дифференцирования по температуре этого уравнения найдем:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + \frac{RT}{2}}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (1.19a)$$

откуда получим связь “классической” с опытной (аррениусовской) энергией активации:

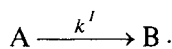
$$E_a = E_A - \frac{RT}{2}. \quad (1.20)$$

ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 1. ОДНОСТОРОННИЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Исследуем сначала закономерности, относящиеся к скоростям односторонних реакций разных порядков, причем для простоты будем рассматривать реакции, происходящие независимо одна от другой. Кроме того, примем температуру и объем системы в течение всей реакции неизменными.

Начнем исследование с простейших односторонних реакций первого порядка типа (1.1):



С этой целью перепишем уравнение (1.10) в виде

$$-\frac{dc}{dt} = k'c, \quad (2.1)$$

в котором c — текущая (в данный момент времени) концентрация вещества А в системе.

Разделив переменные в этом уравнении:

$$-\frac{dc}{c} = k' dt,$$

и интегрируя полученное соотношение, найдем:

$$\ln c = -k't + \text{const.} \quad (2.2)$$

Постоянную интегрирования находим из условия: $t = 0$, $c = c_0$, тогда

$$\ln c_0 = \text{const.}, \quad (2.3)$$

откуда

$$\ln c = -k't + \ln c_0.$$

Окончательно получаем выражение

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (2.4)$$

необходимое для вычисления константы скорости односторонней реакции первого порядка.

Из уравнения (2.4) видно, что размерность константы скорости реакции первого порядка выражается через обратное время:

$$\dim\{k'\} = (c^{-1}, \text{мин}^{-1}, \dots, \text{год}^{-1}). \quad (2.5)$$

С другой стороны, поскольку в уравнение (2.4) входит отношение концентраций, значение k не изменится, если это отношение заменить отношением других величин, пропорциональных концентрациям, например, отношением числа молей, молекул, миллилитров, миллиметров ртутного столба и т.п. Тогда получим в общем случае:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}, \quad (2.6)$$

где n — число молей; N — число молекул вещества А, вступающих в реакцию (1.1).

Из уравнения (2.6) можно вычислить концентрации (количества) веществ А и В, остающихся (А) и образующихся (В) к определенному моменту времени. Действительно, после потенцирования этого уравнения находим:

$$c = c_0 e^{-k't}, \quad (2.7)$$

$$c_0 - c = c_0 (1 - e^{-k't}). \quad (2.8)$$

Здесь c — текущая концентрация вещества А, а $(c_0 - c)$ — концентрация вещества В, равная концентрации прореагировавшего вещества А.

На рис.67 изображены экспоненциальные зависимости c и $c_0 - c$ от времени.

В точке пересечения кривых $(c_0 - c) = c$, следовательно, в этой точке $c = c_0/2$. Время, в течение которого прореагирует поло-

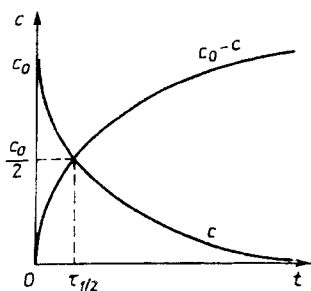


Рис.67. Зависимость c и $c_0 - c$ от времени в односторонней реакции первого порядка

вина исходного вещества А, называют временем полупревращения, а в случае реакций первого порядка — периодом полураспада (по аналогии с распадом радиоактивных веществ, подчиняющихся реакциям первого порядка).

Полагая в уравнении (2.4) $t = \tau_{1/2}$ и $c = c_0/2$, находим:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k' = 0,693/k', \quad (2.9)$$

откуда

$$k' = 0,693/\tau_{1/2}, \quad (2.9a)$$

т.е. константа скорости реакции первого порядка обратно пропорциональна периоду полураспада.

Из уравнения (2.9) видно, что в реакциях первого порядка (и только в них) период полураспада (время полупревращения) не зависит от концентрации исходного вещества.

Пример 2.1. За 14 дней активность ^{210}Po уменьшилась на 6,85%. Определить значения k' , $\tau_{1/2}$ и t (время), в течение которого полоний распадается на 90%.

Решение. Из условий задачи $N_1 = 0,9315N_0$, поэтому из уравнения (2.6)

$$k' = \frac{1}{t_1} \ln \frac{N_0}{N_1} = \frac{1}{14} \ln \frac{N_0}{0,9315N_0} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ дней}^{-1},$$

а из уравнения (2.9) следует, что

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k'} = \frac{0,693 \cdot 10^3}{5,07} = 137 \text{ дней.}$$

Если теперь записать уравнение (2.6) относительно t , получим выражение

$$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{N_0}{N}.$$

Из условия задачи при $t_2 = ?$ $N_2 = 0,10N_0$, поэтому

$$t_2 = \frac{1}{k'} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{10^3}{5,07} \ln \frac{N_0}{0,10N_0} = 454 \text{ дня.}$$

К числу односторонних реакций первого порядка относятся уже упоминавшиеся реакции радиоактивного распада, реакции разложения сложных веществ (карбонатов, кристаллогидратов и т.п.) при их нагревании, реакции изомеризации и т.п.

§ 2. ОДНОСТОРОННИЕ РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

О скорости реакции второго порядка можно судить по уменьшению концентрации одного из исходных веществ. В простейшем случае, когда концентрации обоих исходных веществ А и В в реакции



равны, согласно основному постулату химической кинетики запишем:

$$w = -\frac{dc}{dt} = k'' c^2. \quad (2.11)$$

После разделения переменных

$$-\frac{dc}{c^2} = k'' dt \quad (2.11a)$$

и интегрирования полученного дифференциального уравнения (2.11a) получим:

$$\frac{1}{c} = k'' t + \text{const.}$$

Постоянная интегрирования определяется из условия: $t = 0$, $c = c_0$, тогда

$$\frac{1}{c} = k'' t + \frac{1}{c_0},$$

или

$$k'' = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \frac{(c_0 - c)}{c_0 c}. \quad (2.12)$$

Если вместо текущей концентрации исходного вещества c использовать в уравнении (2.12) ее убыль $c = c_0 - c_x$, можно прийти к уравнению вида:

$$k'' = \frac{1}{t} \frac{c_x}{c_0 (c_0 - c_x)}. \quad (2.13)$$

Решая уравнение (2.12) относительно c и $c_0 - c$, получим:

$$c = \frac{c_0}{1 + c_0 k'' t}, \quad (2.14)$$

$$c_x = c_0 - c = \frac{c_0^2 k'' t}{1 + c_0 k'' t}. \quad (2.15)$$

Из уравнений (2.12), (2.13) вытекает, что размерность константы скорости реакции второго порядка равна:

$$\dim\{k''\} = t^{-1} c^{-1} = t^{-1} M^{-1}. \quad (2.16)$$

Естественно, что в зависимости от используемых единиц измерения времени (секунда, минута, ... , год) и концентрации (моль/л, моль/см³, молекул/см³ и т.д.) численные значения констант скорости реакции будут различаться на много порядков. Так, например, константы скорости газовых реакций, представленные в таблицах обычно в единицах "см³/молекула·с", отличаются на 22 порядка от тех же констант скорости, выраженных в единицах "л/моль·мин". Действительно:

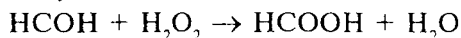
$$\begin{aligned} k\left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right) &= \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 60}{1000} k'\left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}}\right) = \\ &= 3,6 \cdot 10^{22} k'\left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}}\right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Время полупревращения любого исходного вещества (при равных начальных концентрациях) в реакциях второго порядка равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k'' c_0}, \quad (2.18)$$

откуда видно, что оно обратно пропорционально начальной концентрации реагирующих веществ.

Пример 2.2. Формальдегид окисляется перекисью водорода в муравьиную кислоту:



по уравнению реакций второго порядка. Если смешать равные объемы молярных растворов $\text{Н}_2\text{О}_2$ и НСОН , то через 2 ч при 60°C концентрация НСООН станет равной 0,215 моль/л. Вычислить значения k'' и $\tau_{1/2}$.

Решение. Из условия задачи $c_x = 0,215$ и $c_0 - c_x = 0,285$ моль/л. Из уравнения (2.13) находим:

$$k'' = \frac{1}{t} \frac{c_x}{c_0(c_0 - c_x)} = \frac{1}{2} \frac{0,215}{0,500 \cdot 0,285} = 0,75 \text{ л/моль} \cdot \text{ч}$$

или, поскольку для реакций в растворах k'' чаще измеряется в “л/моль·мин”, найдем:

$$k'' = \frac{0,75}{60} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Из уравнения (2.18) получим:

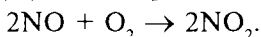
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k'' c_0} = \frac{10^2}{1,25 \cdot 0,500} = 160 \text{ мин.}$$

Если начальные концентрации исходных веществ А и В различны и равны, соответственно, c_A и c_B , то для расчета констант скорости реакций второго порядка в этом случае применяют уравнение

$$k'' = \frac{1}{t(c_A - c_B)} \ln \frac{c_B(c_A - c_x)}{c_A(c_B - c_x)}. \quad (2.19)$$

Реакций второго порядка известно очень много. Это — реакции образования и диссоциации йодистого водорода, реакции омыления сложных эфиров щелочами, реакции этерификации и т.п.

Реакции третьего порядка встречаются чрезвычайно редко. Наиболее типичными из них являются реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом или галогенами, например:

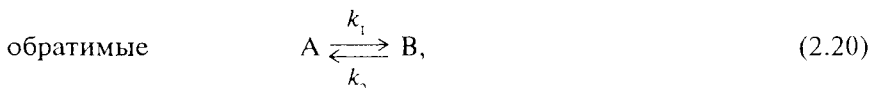


Поэтому часто ограничиваются рассмотрением реакций первого и второго порядков.

§ 3. ПОНЯТИЕ О СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ. ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИЙ

В природе и технике простые (односторонние) реакции наблюдаются редко. Большинство реакций являются сложными, т.е. протекают в несколько элементарных стадий, которые идут одновременно (параллельно) или последовательно. При этом некоторые стадии проходят с участием промежуточных веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции.

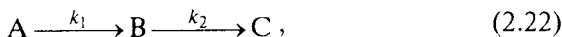
К сложным реакциям относятся:



параллельные



последовательные



сопряженные



К сложным часто относят и цепные реакции, представляющие собой периодически повторяющуюся последовательность реакций (стадий), в которых образуются свободные атомы или (и) радикалы. Сложные реакции и их отдельные стадии могут быть разных порядков.

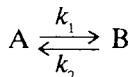
В основе кинетики сложных реакций лежит принцип независимости реакций, согласно которому “если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них происходит независимо от других, так что общее изменение в системе равно сумме этих независимых изменений”. К каждой отдельной реакции применимы в таком случае основной постулат химической кинетики и, соответственно, уравнения простых (односторонних) реакций.

Скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии, скорость же параллельных реакций определяется скоростью наиболее быстрой стадии.

Принцип независимости реакций не является таким общим, как основной постулат химической кинетики. Он неприменим, например, к сопряженным реакциям, в которых одни простые реакции существенно влияют (часто ускоряют) на протекание других реакций.

§ 4. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Если в реакции (2.20)



в начальный момент времени концентрация молекул А равнялась c_A , а концентрация молекул В — c_B , то, согласно основному постулату химической кинетики, можно записать:

$$w = -\frac{dc}{dt} = k_1(c_A - c_x) - k_2(c_B - c_x). \quad (2.24)$$

Преобразуем правую часть этого уравнения, учитывая, что

$$-dc = -d(c_0 - c_x) = dc_x.$$

Тогда

$$\frac{dc_x}{dt} = (k_1c_A - k_2c_B) - (k_1 + k_2)c_x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1c_A - k_2c_B}{k_1 + k_2} - c_x \right). \quad (2.25)$$

Обратимые реакции идут с отличной от нуля скоростью до тех пор, пока скорости прямой и обратной реакций не сравняются, т.е. до достижения равновесия, когда

$$\frac{dc_x}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1c_A - k_2c_B}{k_1 + k_2} - c_x \right)_{\text{равн}} = 0. \quad (2.25a)$$

В этом случае (при $t \rightarrow \infty$) величина c_x стремится к равновесному значению $c_{x,\infty}$, которое будет равно:

$$c_{x,\infty} = \frac{k_1c_A - k_2c_B}{k_1 + k_2}. \quad (2.25b)$$

Подставляя это значение $c_{x,\infty}$ в уравнение (2.25), найдем:

$$\frac{dc_x}{dt} = (k_1 + k_2)(c_{x,\infty} - c_x). \quad (2.26)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим выражение

$$\ln \frac{c_{x,\infty} - c_x}{c_{x,\infty}} = -(k_1 + k_2)t,$$

которое затем преобразуем в уравнение:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{x,\infty}}{c_{x,\infty} - c_x}, \quad (2.27)$$

напоминающее по виду уравнение (2.4) односторонних реакций первого порядка.

Потенцируя уравнение (2.27), найдем:

$$c_x = c_{x,\infty} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]. \quad (2.28)$$

С учетом того, что $c_{A,t} = c_A - c_x$ и $c_{B,t} = c_B + c_x$, где $c_{A,t}$ и $c_{B,t}$ — текущие концентрации веществ А и В, получим их зависимость от времени в виде соотношений:

$$\begin{aligned} c_{A,t} &= c_A - c_x = c_A - c_{x,\infty} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right], \\ c_{B,t} &= c_B + c_x = c_B + c_{x,\infty} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

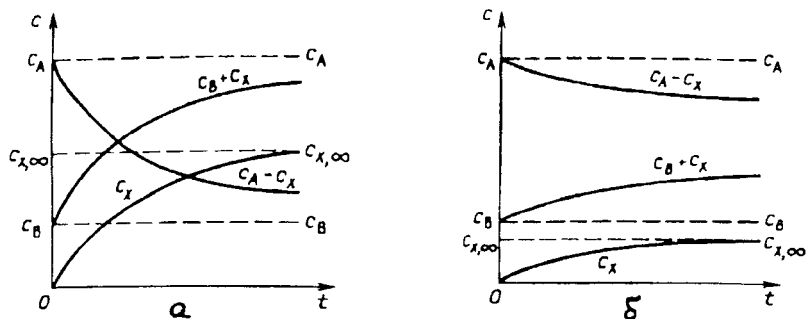


Рис.68. Зависимость $c_A - c_x$, $c_B + c_x$ и c_x от времени в обратимых реакциях первого порядка: а — при больших $c_{x,\infty}$, б — при малых $c_{x,\infty}$

На рис.68, а, б изображены зависимости $(c_A - c_x)$, $(c_B + c_x)$ и c_x от времени для разных (больших и малых) значений $c_{x,\infty}$, зависящих от соотношения констант скорости k_1 и k_2 в соответствии с уравнением (2.25б).

Из уравнения (2.24) при равновесии имеем:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B + c_{x,\infty}}{c_A - c_{x,\infty}} = K_c, \quad (2.30)$$

откуда с учетом уравнения (2.27) получаем выражения для расчета отдельных констант:

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \frac{c_{x,\infty}}{c_{x,\infty} - c_x}, \quad (2.31)$$

$$k_2 = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \frac{c_{x,\infty}}{c_{x,\infty} - c_x}. \quad (2.31a)$$

§ 5. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Реакции в растворах легко наблюдать по изменению окраски (колориметрия), по вращению плоскости поляризации (поляриметрия), по изменению электропроводности (кондуктометрия), коэффициентов поглощения света (спектрофотометрия) и других физических свойств растворов.

Скорость реакций, сопровождающихся изменением концентраций кислот, щелочей, ионов галогенов и т.п., определяется измерением рН среды или титрованием растворов.

Кинетика реакций в растворах, приводящих к образованию слабо растворимых газов (H_2 , N_2 , O_2 и др.), а также газовых реакций с изменением числа молей, изучается по изменению давления газов в замкнутой системе.

Радиоактивный распад элементов в минералах и солях определяется радиохимическими методами. Разновидностью этих методов является так называемый метод радиоактивных индикаторов (или меченых атомов), когда предварительное введение в исходную систему небольших количеств радиоактивного (или редкого стабильного) изотопа реагирующего элемента позволяет наблюдать за изменением его концентрации без какого-либо вмешательства извне. Этот метод является бесконтактным, как и большинство физических методов измерения скоростей реакций, так как при этом не нарушается ход реакции при измерении ее скорости.

§ 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ

Для определения порядка реакции применяются различные способы. Простейшим из них является метод подбора констант скорости, заключающийся в подстановке опытных данных в уравнения реакций первого или второго (реже третьего) порядка и установлении того порядка, уравнение которого соответствует постоянству значений констант скорости.

Метод подбора констант чаще используется в графическом варианте. С этой целью соответствующие кинетические уравнения (2.4) и (2.12) сначала линеаризуют, т.е. приводят к линейной зависимости концентрации (или некоторой функции от концентрации) от времени. Так, например, для реакции первого порядка уравнение (2.4) преобразуют в форму:

$$\ln c = \ln c_0 - k't, \quad (2.32)$$

а уравнение (2.12), используемое в кинетике реакций второго порядка, записывают в виде:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_t''. \quad (2.33)$$

Изображая графически эти зависимости от времени (рис.69, а, б), устанавливают, какому порядку лучше отвечают опытные данные.

Можно определять порядок реакций и по зависимости времени полупревращения одного из исходных веществ от его начальной концентрации. Так, для реакций первого порядка из уравнения (2.9)

$$\tau_{1/2} = 0,693/k'$$

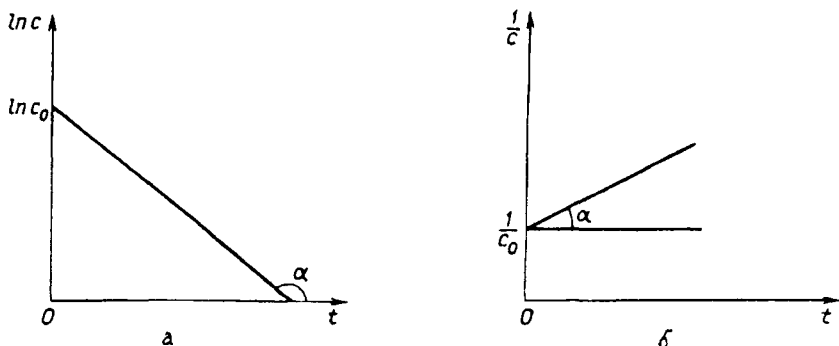


Рис.69. Зависимость от времени $\ln c$ и $1/c$ для односторонних реакций: a — первого ($\ln c$), b — второго ($1/c$) порядков

следует, что период полураспада не должен зависеть от начальных концентраций исходных веществ. Вместе с тем для реакций второго порядка из уравнения (2.18) время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k'' c_0}$$

обратно пропорционально начальной концентрации исходных веществ.

Для реакций третьего порядка можно показать, что время полупревращения обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходных веществ:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k''' c_0^2}. \quad (2.34)$$

§ 7. БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ, ЛИМИТИРУЕМЫЕ ДИФФУЗИЕЙ

Скорость быстрых реакций (с энергией активации, близкой нулю) определяется обычно скоростью диффузии. Согласно закону Фика число частиц, пересекающих поверхность S в 1 с, пропорционально площади поверхности и градиенту концентрации частиц в направлении потока:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc_r}{dr}, \quad (2.35)$$

где c — объемная концентрация частиц.

При центрально-симметричной диффузии в стационарном режиме концентрация частиц растворенного вещества c_r на расстоянии r от поверхности равна:

$$c_r = c \left(1 - \frac{r_0}{r} \right). \quad (2.36)$$

Очевидно, что $c_r = c$ при $r \rightarrow \infty$ и $c_r = 0$ при $r = r_0$.
Поскольку

$$\frac{dc_r}{dr} = \frac{cr_0}{r^2}, \quad (2.37)$$

число частиц, пересекающих сферическую поверхность ($S = 4\pi r^2$) в 1 с в направлении увеличения r , определится уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi Dcr_0. \quad (2.38)$$

Число частиц, достигающих поверхности S за 1 с, составляет:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi Dcr_0. \quad (2.38a)$$

Число частиц типа А, которые в процессе диффузии достигают за 1 с сферической поверхности с радиусом $(r_A + r_B)$, равно:

$$z_0 = 4\pi D_A(r_A + r_B)c_A. \quad (2.39)$$

Эту величину можно рассматривать как число столкновений всех молекул типа А с одной молекулой типа В. Полное число столкновений за 1 с между всеми движущимися молекулами типа А и неподвижными молекулами типа В определится соотношением:

$$z_B z_A = 4\pi D_A(r_A + r_B)c_A c_B. \quad (2.40)$$

Для обратного случая имеем:

$$z_A z_B = 4\pi D_B(r_A + r_B)c_A c_B. \quad (2.40a)$$

Поскольку оба процесса не зависят друг от друга, полное число столкновений будет равно:

$$w = z = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)c_A c_B. \quad (2.41)$$

Это уравнение является одной из форм уравнения Смолуховского и представляет собой выражение для скорости реакций нейтральных частиц, лимитируемой диффузией. Множитель, стоящий перед произведением концентраций частиц А и В, является константой скорости:

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B) \text{ см}^3/\text{молекула}\cdot\text{с}. \quad (2.42)$$

Для перевода размерности константы в обычные (для химиков) единицы измерения умножим правую часть уравнения (2.42) на N_A и разделим на 1000:

$$k_D = \frac{4\pi N_A}{1000} (D_A + D_B)(r_A + r_B) \text{ л/моль}\cdot\text{с}, \quad (2.43)$$

где N_A — постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль.

Если реагирующие частицы — ионы, надо учитывать влияющие электростатических сил на скорость реакции. В этом случае по Дебаю имеем:

$$k_D = \frac{4\pi N_A}{1000} (D_A + D_B)(r_A + r_B) \frac{\delta}{e^\delta - 1}. \quad (2.44)$$

Здесь
$$\delta = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T \sigma} \quad (2.44a)$$

z_A и z_B — заряды ионов А и В; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора; σ — расстояние максимального сближения ионов ($r_A + r_B$), необходимое для того, чтобы произошла реакция.

С учетом формулы Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (2.45)$$

в которой η — вязкость среды, получим из уравнения (2.43):

$$k_D = \frac{2N_A kT}{3000\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}. \quad (2.46)$$

При условии $r_A = r_B$ имеем для нейтральных частиц

$$k_D = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (\text{л/моль}\cdot\text{с}) \quad (2.47)$$

или для ионов

$$k_D = \frac{8RT}{3000\eta} \frac{\delta}{(e^\delta - 1)} \quad (\text{л/моль}\cdot\text{с}). \quad (2.48)$$

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

§ 1. СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ

Во всякой гетерогенной реакции взаимодействие реагентов происходит на поверхности раздела фаз. Взаимодействие приводит к различию концентраций веществ в поверхностном слое и объеме и сопровождается двумя процессами: подводом реагирующих веществ к зоне реакции и отводом из нее продуктов реакции.

Суммарная скорость гетерогенной реакции определяется скоростью наиболее медленного процесса, которым, например, при растворении солей в воде или в водных растворах кислот является диффузия.

Большое значение в гетерогенных реакциях имеет состояние и величина поверхности соприкосновения фаз, на которой происходит взаимодействие.

Скорость диффузии газа или растворенного вещества измеряется обычно числом молей (или граммов) вещества, проходящего через площадь S в единицу времени. Согласно первому закону Фика скорость диффузии равна:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (3.1)$$

где D — коэффициент диффузии, измеряемый в $\text{см}^2/\text{с}$ в газах и в $\text{см}^2/\text{сут}$ в растворах; dc/dx — градиент концентрации вещества на отрезке пути dx . Знак минус указывает на то, что концентрация в направлении диффузии вещества убывает.

Если градиент концентрации на всем пути не меняется со временем, имеют дело со стационарной диффузией. В этом случае производная ($-dc/dx$) может быть заменена отношением $(c_0 - c)/\delta$ ($c_0 > c$), где δ — толщина диффузионного слоя, а c_0 и c — концентрация вещества на границах этого слоя (например, в объемной фазе и у поверхности или наоборот, когда рассматривается процесс растворения твердого тела).

Скорость диффузии может быть выражена соотношением:

$$w = \frac{DS}{\delta}(c_0 - c), \quad (3.2)$$

из которого видно, что она прямо пропорциональна поверхности раздела фаз и разности концентраций в диффузионном слое и обратно пропорциональна толщине этого слоя.

§ 2. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Скорость растворения твердых тел определяется скоростью диффузии растворяемого вещества из поверхностного слоя в жидкую фазу. Эта скорость может быть представлена уравнением:

$$w = k(c_{\text{нас}} - c). \quad (3.3)$$

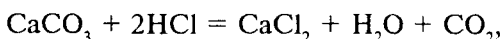
Здесь $c_{\text{нас}}$ — концентрация растворяемого вещества в слое, прилегающем к поверхности твердого тела, приближающаяся к концентрации насыщенного раствора этого вещества; c — концентрация растворенного вещества в остальном слое жидкости.

Через k обозначают коэффициент растворения, величина которого зависит от коэффициента диффузии данного вещества в данном растворителе, толщины и площади сечения диффузионного слоя, поскольку в соответствии с уравнениями (3.2) и (3.3)

$$w = \frac{DS}{\delta} (c_{\text{нас}} - c) = k(c_{\text{нас}} - c). \quad (3.4)$$

Это уравнение было впервые получено А.Н.Щукаревым (1894) и может быть применено с теми или иными модификациями и для процессов кристаллизации солей из пересыщенных растворов и для процессов испарения жидкостей в воздух в замкнутом сосуде и т.д.

Пример 3.1. Определить скорость растворения куска мрамора в 1,0 н. растворе соляной кислоты:



если концентрация кислоты через 1 ч уменьшится в 4 раза.

Решение. Если кислота поступает к твердому телу за счет диффузии, то ее концентрация вблизи твердой поверхности из-за быстрой реакции практически падает до нуля. В этом случае скорость растворения определяется по изменению концентрации кислоты в объеме:

$$w = kc, \quad (3.4a)$$

где $c = c_0 - c_x$ — концентрация кислоты в объеме в данный момент времени.

Уравнения (3.3) и (3.4a) показывают, что растворение твердых веществ идет как односторонняя реакция первого порядка. В этом случае константу скорости определим из уравнения (2.4):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{60} \ln \frac{1,00}{0,25} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

а скорость реакции — из уравнения (3.4):

$$w = kc = k(c_0 - c_x) = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ г·экв/мин.}$$

Для растворов по величинам D ($\sim 1 \text{ см}^2/\text{сут}$) и S можно определить толщину диффузионного слоя δ , которая часто оказывается равной 0,02 — 0,05 мм. Перемешивание и нагрев раствора ускоряют диффузию, поэтому опыты по измерению скоростей гетерогенных процессов проводят обычно при постоянных температуре и скорости перемешивания.

§ 3. ДИФFUЗИОННАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА

В некоторых гетерогенных процессах могут наблюдаться соизмеримые скорости диффузии и протекания самой реакции на поверхности: раздела фаз, равной по определению

$$w_S = kSc_S^n, \quad (3.5)$$

где n указывает на порядок реакции.

Для реакции первого порядка имеем:

$$w_S = kSc_S, \quad (3.6)$$

где c_S — концентрация реагента в поверхностном слое.

При протекании химического процесса происходит уменьшение исходных веществ и образование продуктов реакции на поверхности раздела фаз. Пополнение первых и удаление вторых происходит за счет переноса веществ из объема газовой фазы (раствора) к (или от) поверхности раздела. Механизм этого переноса обычно диффузионный, так как в отсутствие принудительных потоков он обусловлен наличием градиента концентраций реагентов между объемом и поверхностью раздела. При установившейся диффузии ее скорость будет равна:

$$w_D = \frac{DS}{\delta}(c_0 - c_S). \quad (3.7)$$

В стационарном состоянии, когда $w_S = w_D$, получим:

$$kSc_S = \frac{DS}{\delta}(c_0 - c_S), \quad (3.8)$$

откуда

$$c_S = \frac{1}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0. \quad (3.8a)$$

Соответственно, скорость реакции в случае соизмеримых скоростей w_S и w_D будет равна:

$$w_S = \frac{kS}{1 + \frac{k\delta}{D}} c_0. \quad (3.9)$$

Из этого уравнения вытекают два предельных случая. В первом случае, когда скорость диффузии меньше скорости поверхностной реакции, т.е. если $k\delta/D \gg 1$, то скорость всего гетерогенного процесса будет определяться скоростью переноса:

$$w_S = \frac{DS}{\delta} c_0 = k_D Sc_0. \quad (3.10)$$

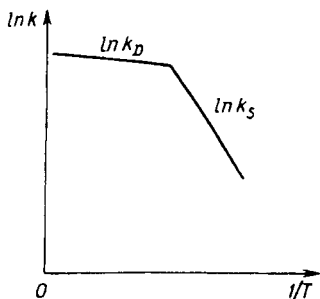


Рис.70. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ в кинетической (k_S) и диффузионной (k_D) областях

В другом крайнем случае, когда скорость диффузии больше скорости поверхностной реакции, т.е. если $k\delta/D \ll 1$, скорость всего гетерогенного процесса определится скоростью поверхностной реакции:

$$w_S = kSc_0. \quad (3.11)$$

Первую предельную область, в которой можно пренебречь скоростью поверхностной реакции, называют диффузионной (или, точнее, внешнедиффузионной), а вторую — кинетической областью.

Повышение температуры в диффузионной области слабо влияет на скорость всего гетерогенного процесса, поскольку коэффициент диффузии слабо ($D \sim T^{1/2}$) зависит от температуры. В кинетической области повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости всего процесса в соответствии с уравнением Аррениуса (1.19):

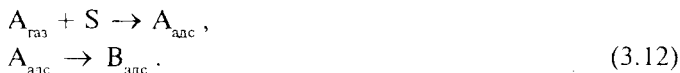
$$k = \text{const } e^{-E_A/RT}.$$

На рис. 70 изображены схематически зависимости $\ln k_D$ и $\ln k_S$ от $1/T$ в диффузионной и кинетической областях гетерогенного процесса.

Из рисунка видно, что при повышении температуры, когда скорость поверхностной реакции становится высокой, определяющими скорость всего гетерогенного процесса являются процессы переноса.

§ 4. РОЛЬ АДСОРБЦИИ В ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ

Иногда гетерогенная реакция кроме процессов переноса (диффузии и т.п.) включает в себя еще и адсорбцию в качестве одной из стадий сложного механизма гетерогенной реакции:



В этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации адсорбированного вещества на поверхности.

Если отнести скорость поверхностной реакции к единице поверхности, то выражение скорости такой реакции (по аналогии со скоростью реакции в единице объема) будет иметь вид:

$$w_S = \frac{1}{S} \frac{dn_a}{dt} = \frac{dc_a^S}{dt} = k^I c_a^S, \quad (3.13)$$

где c_a^S — концентрация адсорбированного вещества А на поверхности. Поскольку эта концентрация пропорциональна доле занятой поверхности, при малой адсорбции продуктов реакции В можно записать:

$$w_S = k^I c_a^S = k_S \Theta, \quad (3.14)$$

где Θ — доля поверхности, занятой адсорбатом; k_S — коэффициент пропорциональности, равный скорости реакции при $\Theta = 1$.

Согласно основному постулату химической кинетики для скорости адсорбции вещества А запишем:

$$w_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_A (1 - \Theta), \quad (3.15)$$

где p_A — парциальное давление вещества А в газовой фазе; $(1 - \Theta)$ — доля свободной поверхности. При адсорбции вещества из раствора вместо p_A надо взять c_A (молярность вещества А).

Для процесса десорбции имеем:

$$w_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \Theta. \quad (3.16)$$

Если адсорбционные процессы происходят быстро, величину Θ можно вычислить из условия адсорбционного равновесия:

$$k_{\text{адс}} p_A (1 - \Theta) = k_{\text{дес}} \Theta,$$

откуда

$$\Theta = \frac{k_{\text{адс}} p_A}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} p_A} = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (3.17)$$

Здесь b_A — так называемый адсорбционный коэффициент вещества А.

Из уравнений (3.14) и (3.17) находим, что скорость поверхностной реакции равна:

$$w_S = k_S \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (3.18)$$

При $b_A p_A \ll 1$ это уравнение приобретает вид:

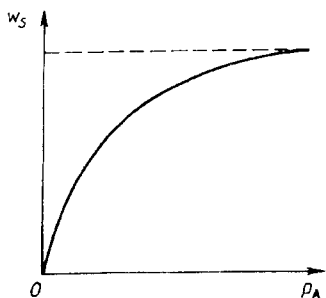


Рис.71. Зависимость w_s от p_A для поверхностной реакции (3.12)

$$w_s = k_s b_A p_A, \quad (3.18a)$$

т.е. является кинетическим уравнением реакции первого порядка. При $b_A p_A \gg 1$

$$w_s = k_s, \quad (3.18б)$$

т.е. является кинетическим уравнением реакции нулевого порядка ($c_A^{(0)} = 1$).

В области промежуточных значений давлений, когда $b_A p_A \sim 1$, имеет место уравнение (3.18), которое является кинетическим уравнением дробного порядка типа:

$$w_s = k_s p_A^{1/m}, \quad (3.19)$$

где $m > 1$.

На рис. 71 изображена зависимость скорости поверхностной реакции (3.12) от давления адсорбата А в объеме над поверхностью.

§ 5. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кристаллизацией называют обычно процесс образования и роста кристаллов из газовой фазы, раствора или расплава. Она происходит благодаря пересыщению или переохлаждению исходного газа, раствора или расплава по отношению к возникающим в них кристаллам.

Возникновение зародышей — центров кристаллизации — и рост их требуют преодоления определенного потенциального барьера и не могут быть объяснены с помощью только соотношений термодинамики.

Необходимое для этой цели рассмотрение процесса с точки зрения кинетики исходит из следующих предпосылок. Во-первых, число возникающих в единицу времени в единице объема центров кристаллизации пропорционально произведению вероятности образования трехмерных кристаллических зародышей, равной по Фольмеру

$$w_{(3)} = A_{(3)} \exp\left(-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right), \quad (3.20)$$

на вероятность роста на их гранях двумерных зародышей, равную

$$w_{(2)} = A_{(2)} \exp\left(-\frac{B'(\sigma')^2}{T\Delta T}\right). \quad (3.21)$$

Здесь $A_{(3)}$, $A_{(2)}$, B и B' — постоянные; ΔT — переохлаждение; σ — поверхностное натяжение на границе жидкость (или газ) — трехмерный зародыш; σ' — межфазное поверхностное натяжение на границе трехмерный — двумерный зародыши.

Таким образом, скорость кристаллизации

$$\frac{dn}{dt} = w_{(3)}w_{(2)} = A \exp\left(-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right) \exp\left(-\frac{B'(\sigma')^2}{T\Delta T}\right) \quad (3.22)$$

будет тем меньше, чем больше при данном переохлаждении ΔT будут величины поверхностных натяжений σ и σ' . В уравнении (3.22) $A = A_{(3)}A_{(2)}$.

В связи с вышесказанным металлы, обладающие более низкими значениями σ и σ' , будут кристаллизоваться при малых переохлаждениях, в то время как соли, силикаты и т.п. с высокими значениями σ и σ' допускают большие переохлаждения и могут иногда не закристаллизовываться, образуя аморфные стеклообразные твердые тела.

Во-вторых, линейная скорость роста различных граней кристаллов, являющаяся также функцией переохлаждения, пропорциональна поверхностной энергии этих граней. Исходя из этого положения медленнее всего растут грани с наименьшей величиной σ , благодаря чему равновесная форма кристаллов содержит преимущественно такие грани.

Большое значение в процессе кристаллизации имеют разного рода дислокации (дефекты структуры), выходящие на поверхность растущего кристалла.

§ 6. КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Топохимическими реакциями называют гетерогенные реакции, происходящие на границе раздела твердое исходное вещество — твердый продукт реакции. К ним относятся реакции дегидратации (выветривания) типа



реакции разложения типа $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ и многие другие.

Топохимическая реакция начинается обычно с образования зародышей (ядер) кристаллизации твердого продукта на поверхности кристалла исходного вещества. Центры этих ядер часто связаны с наличием на поверхности различного типа дефектов: дислокаций, вакансий (дырок) или ионов в междоузлиях.

Около центров ядер начинается рост самих ядер, обычно сферического типа. По мере их роста увеличивается поверхность, т.е. поверхность раздела фаз, и реакция ускоряется. Когда ядра сливаются и образуют общий реакционный фронт, поверхность раздела фаз и скорость становятся максимальными (рис.72).

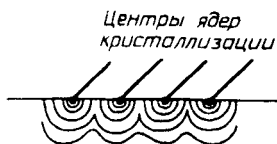


Рис.72. Рост поверхности раздела фаз в топахимической реакции

Затем наступает замедление вследствие перекрывания ядер. Из этого механизма топахимической реакции ясно, что скорость ее определяется как

скоростью образования ядер, так и скоростью их роста.

Поскольку реакция идет на поверхности раздела фаз, теряет смысл понятие концентрации и скорость представляют как изменение степени превращения исходного вещества в единицу времени:

$$w = \frac{d\alpha}{dt}, \quad (3.23)$$

где $\alpha = (g_0 - g) / g_0$, а g_0 и g — начальная и текущая массы исходного вещества.

Как и скорость любого химического процесса, скорость топахимической реакции зависит от температуры и давления и при постоянных P и T является некоторой функцией α , которую и необходимо определить из экспериментальных данных.

Опыты показывают, что кривая зависимости α от t имеет вид сигмаобразной кривой, а скорость реакции проходит через максимум (рис. 73). Такой вид кинетических кривых можно объяснить следующим образом. В начальный момент времени скорость появления ядер и их роста

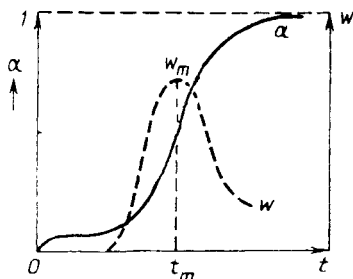


Рис.73. Общий вид кинетических кривых топахимических реакций

мала, затем их поверхность начинает быстро расти, так что ко времени t_m скорость становится максимальной w_m , а степень превращения (в большинстве известных реакций) достигает значения $\alpha \sim 0,5$. После этого, из-за отсутствия свободной поверхности, новых ядер не образуется, а перекрывание ядер приводит к уменьшению поверхности раздела фаз (рис.74).



Рис.74. Перекрывание ядер в топомхимической реакции

Граница раздела фаз продвигается в объем твердой фазы, и скорость реакции уменьшается.

При кинетических расчетах топомхимических реакций часто используют два подхода к скорости образования ядер. Согласно первому из них ядра образуются по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_0(1 - e^{-kt}), \quad (3.24)$$

где N_0 и $N(t)$ — число ядер в начальный ($t = 0$) и данный (t) моменты времени.

Второй подход основан на степенном законе образования ядер:

$$N(t) = K_n t^n, \quad (3.25)$$

где K_n — некоторый коэффициент пропорциональности.

Первый подход приводит к сложной зависимости α от t , которая редко используется на практике. Второй подход был обоснован Х.С.Багдасарьяном (1945) с помощью модели многостадийного образования ядер с возрастающей скоростью.

Чтобы вывести теперь зависимость $\alpha = f(t)$, воспользуемся методом Колмогорова — Ерофеева. Если учесть, что число ядер постоянно растет, то объем их в начальной стадии реакции и, соответственно, доля прореагировавшего вещества будут равны:

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi N_0 K_g^3 t^3, \quad (3.26)$$

где K_g — постоянная скорость роста (см/с), а $K_g t$ — радиус ядра.

Скорость реакции из уравнения (3.23) будет пропорциональна общей площади поверхности ядер:

$$w = \frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N_0 K_g^3 t^2 = K_g \left[4\pi N_0 K_g^2 t^2 \right]. \quad (3.27)$$

Однако из-за их перекрывания эффективная поверхность раздела фаз будет составлять долю $(1 - \alpha)$ от общей поверхности.

Вследствие этого скорость реакции с учетом перекрывания ядер будет равна:

$$w = \frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N_0 K_g^3 t^2 (1 - \alpha), \quad (3.27a)$$

откуда после интегрирования получим:

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{4}{3}\pi N_0 K_g^3 t^3} = 1 - e^{-kt^3}. \quad (3.28)$$

Если считать скорость образования ядер постоянной, можно прийти к уравнению:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^4}. \quad (3.29)$$

Используя закон образования ядер с возрастающей скоростью, полученный Х.С.Багдасарьяном, Б.В.Ерофеев получил уравнение общего вида:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad n = \sigma + 3. \quad (3.30)$$

В этом уравнении σ представляет собой число элементарных стадий превращения центра кристаллизации в растущее ядро. В более общем случае

$$n = \sigma + a, \quad (3.31)$$

где a указывает число направлений, в которых растут ядра ($a = 1, 2$ или 3).

Константа скорости k и величина n легко определяются графически после линеаризации уравнения (3.30):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (3.32)$$

и изображения зависимости двойного логарифма от $(1 - \alpha)^{-1}$ — логарифма времени.

На рис. 75 представлена такого рода зависимость для реакции разложения перманганата калия:

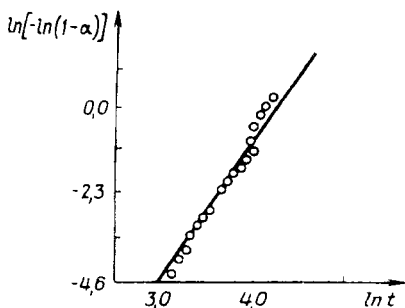
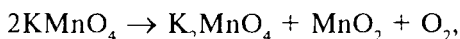


Рис.75. Зависимость двойного логарифма $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от логарифма времени ($\ln t$) для реакции разложения перманганата калия при 218°C



изученная Б.В.Ерофеевым с сотрудниками. Как видно из рисунка, опытные данные хорошо ложатся на прямую, однако в конце опыта наблюдается увеличение двойного логарифма, что связано, по-видимому, с увеличением показателя n степени при t .

Вычисленные из графика значения $\ln k \approx -19,0$ и $n \approx 2$ говорят об образовании ядер в одну стадию ($\sigma = 1$) и о том, что рост межфазовых поверхностей раздела идет в одном направлении ($a = 1$).

Как показывают опыты, величина n растет по мере старения кристаллических веществ или в связи с их перекристаллизацией.

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КАТАЛИЗЕ

§ 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Большинство химических процессов в природе и технике осуществляется обычно в потоке. Реакции в потоке различаются по режимам их проведения. Так, если в потоке отсутствует продольное и поперечное перемешивание, то имеет место предельный режим идеального вытеснения. Если же в результате перемешивания концентрации всех реагирующих веществ в любом сечении реактора равны их концентрациям на выходе, наблюдается предельный режим идеального перемешивания.

Ясно, что в реальных условиях трудно осуществить любой предельный режим и процессы идут по каким-то смешанным режимам. Однако независимо от режима протекания реакции в потоке сопровождаются изменением объема реагирующих веществ. Поэтому кинетические уравнения таких реакций¹ отличаются от уравнений кинетики реакций в замкнутых системах, рассмотренных выше.

Ниже будут рассмотрены в качестве примера односторонние реакции в режиме идеального вытеснения. Это в первую очередь обусловлено тем, что многие процессы в потоке, особенно в природных условиях, осуществляются в режимах, близких к этому. Интересующихся более сложными реакциями в этом режиме, а также реакциями в режиме идеального перемешивания отсылаем к рекомендуемой нами дополнительной литературе.

¹ Существенный вклад в развитие теории кинетики реакций в потоке внес профессор МГУ Г.М.Панченков.

§ 2. ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В РЕЖИМЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

При описании химических реакций в режиме идеального вытеснения надо учитывать наряду со скоростью самой реакции еще и перемещение вещества вдоль реактора. В связи с этим уравнения, описывающие процессы в потоке, содержат по меньшей мере два параметра: время и координату для одномерного потока. Такие уравнения называются уравнениями химической динамики, или уравнениями динамики химических реакций.

Рассмотрим поток реагирующих веществ, проходящих через сечения l_1 и l_2 , находящиеся на расстоянии Δl (рис.76).

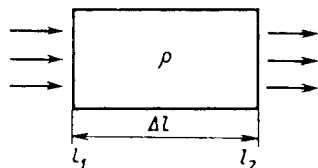


Рис.76. Поток вещества в режиме идеального вытеснения

В потоке происходит реакция типа разложения некоторого вещества А:



со скоростью

$$w = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}. \quad (4.2)$$

Зададим постоянными температуру реактора и площадь его поперечного сечения. Для упрощения расчетов пренебрежем переносом веществ за счет диффузии.

Пусть линейная скорость потока в некотором сечении будет равна u (см/с), а концентрация вещества А в этом сечении — c_A (моль/см³). Общим уравнением динамики химической реакции (4.1) в этом случае будет уравнение материального баланса вида:

$$u\rho c_A \Delta l|_{l_1} - u\rho c_A \Delta l|_{l_2} = \frac{n_A}{V} \rho \Delta l|_{l_2} - \frac{n_A}{V} \rho \Delta l|_{l_1} + c_A \rho \Delta l|_{l_2} - c_A \rho \Delta l|_{l_1}. \quad (4.3)$$

Левая часть уравнения обозначает количество вещества А, проходящего через сечения l_1 и l_2 за время Δt . Первые два слагаемых справа показывают количество вещества А, прореагировавшего ко времени t_1 и t_2 в объеме $\rho \Delta l$, два других слагаемых соот-

ветствуют количеству вещества А, непрореагировавшему в объеме $\rho \Delta l$ ко времени t_1 и t_2 .

Разделив обе части уравнения (4.3) на $\rho \Delta l \Delta t$, найдем:

$$\frac{uc_A|_{l_1} - uc_A|_{l_2}}{\Delta l} = \frac{n_A|_{t_2} - n_A|_{t_1}}{V \Delta t} + \frac{c_A|_{t_2} - c_A|_{t_1}}{\Delta t}. \quad (4.4)$$

Переходя к пределам при $\Delta l \rightarrow 0$ и $\Delta t \rightarrow 0$, получим:

$$-\frac{\partial(uc_A)}{\partial l} = \frac{1}{V} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t}, \quad (4.5)$$

или

$$-\frac{\partial(uc_A)}{\partial l} = w + \frac{\partial c_A}{\partial t}. \quad (4.6)$$

Последнее уравнение и есть уравнение динамики химической реакции в режиме идеального вытеснения. В более общем случае нелинейной задачи получаем более общий вид уравнения:

$$-\operatorname{div}(c_A u) = w + \frac{\partial c_A}{\partial t}, \quad (4.7)$$

которое в физике и механике называют уравнением непрерывности (см. для сравнения уравнение (6.96), разд. I).

Если в реактор в единицу времени подается одно и то же количество реагента А, то к моменту времени, когда этот реагент достигнет конца реактора, в системе установится стационарное состояние. В этом случае концентрация А со временем не будет изменяться, так что в любом сечении l

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0. \quad (4.8)$$

В связи с этим для стационарного состояния уравнение (4.6) примет вид:

$$-\frac{\partial(uc_A)}{\partial l} = w. \quad (4.9)$$

Концентрация вещества и скорость потока определяются только расстоянием некоторого сечения от начала реакционной зоны:

$$c_A = f(l), \quad u = \varphi(l). \quad (4.10)$$

Представим теперь концентрацию вещества А:

$$c_A = n_A/v, \quad (4.11)$$

а его линейную скорость:

$$u = v/\rho. \quad (4.12)$$

В этих формулах n_A — число молей вещества А, проходящего через данное сечение l в единицу времени; v — объем вещества, проходящий через это сечение в единицу времени.

Подставив выражения (4.11) и (4.12) в уравнение (4.9), получим:

$$-\frac{1}{\rho} \frac{dn_A}{dl} = w. \quad (4.13)$$

Если в начало реактора в единицу времени поступает n_{0A} молей вещества А, то на расстоянии l от начала реактора прореагирует доля

$$x = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}}, \quad (4.14)$$

называемая степенью превращения вещества А. Поскольку

$$n_A = n_{0A}(1 - x), \quad (4.15)$$

из уравнения (4.13) находим:

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = w. \quad (4.16)$$

Это уравнение является общим уравнением кинетики реакции (4.1) в режиме идеального вытеснения.

В соответствии с основным постулатом химической кинетики для односторонней реакции (4.1) имеем:

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = k^I c_A. \quad (4.17)$$

Для интегрирования этого уравнения надо выразить $c_A = f(l)$. Задача упростится, если реагирующий газ считать идеальным. Тогда общий объем смеси равен:

$$V = \frac{\Sigma nRT}{p}, \quad (4.18)$$

а концентрация вещества А —

$$c_A = \frac{n_{0A}(1 - x)p}{\Sigma nRT}. \quad (4.19)$$

В этих уравнениях Σn — общее число молей всех реагирующих веществ, проходящих через заданное сечение в единицу времени.

При $t = 0$ концентрация продуктов реакции равна нулю и Σn определяется соотношением:

$$\Sigma n = n_{0A}(1 + \beta x). \quad (4.20)$$

Здесь β — изменение числа молей газообразных компонентов смеси в ходе реакции в расчете на 1 моль вещества А:

$$\beta = \nu'_1 + \nu'_2 + \dots - 1. \quad (4.21)$$

Давление в общем случае зависит от расстояния l до начала реакционной зоны:

$$p = f(l). \quad (4.22)$$

Однако часто перепад давления невелик, так что принимают $p = \text{const}$.

§ 3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В РЕЖИМЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

В простейшей реакции (4.1) типа разложения веществ из уравнений (4.17) и (4.19) имеем:

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = k^I \frac{n_{0A}(1-x)}{\Sigma n RT} p, \quad (4.23)$$

или

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho dl} = k^I \frac{(1-x)}{1+\beta x} \frac{p}{RT}. \quad (4.24)$$

Разделяя переменные, находим

$$\frac{1+\beta x}{(1-x)} dx = \frac{k^I \rho p}{n_{0A} RT} dl,$$

или

$$\frac{dx}{(1-x)} + \beta \frac{x}{(1-x)} dx = \frac{k^I \rho p}{n_{0A} RT} dl. \quad (4.25)$$

Прибавляя и вычитая β в числителе второго слагаемого в левой части уравнения, найдем:

$$\frac{dx}{(1-x)} - \frac{\beta(-x+1-1)}{(1-x)} dx = \frac{k^I \rho p}{n_{0A} RT} dl,$$

или

$$\frac{dx}{(1-x)} - \beta dx + \frac{\beta dx}{(1-x)} = \frac{k^I \rho}{n_{0A}} \cdot \frac{p}{RT} dl,$$

откуда

$$(1 + \beta) \frac{dx}{(1-x)} - \beta dx = \frac{k^I \rho}{n_{0A}} \cdot \frac{p}{RT} dl. \quad (4.26)$$

Проинтегрировав это выражение в пределах от 0 до l , получим уравнение:

$$-(1 + \beta) \ln(1-x) - \beta x = \frac{k^I \rho}{n_{0A}} \cdot \frac{p}{RT} l. \quad (4.27)$$

Из этого уравнения найдем аналитическое выражение для константы скорости реакции в потоке в режиме идеального вытеснения:

$$k^I = n_{0A} \frac{RT}{pV} [-(1 + \beta) \ln(1-x) - \beta x], \quad (4.28)$$

где $V = \rho l$ — объем реакционной зоны.

Для вычисления константы скорости перепишем уравнение (4.28) в ином виде:

$$n_{0A} x = -n_{0A} \frac{1 + \beta}{\beta} \ln(1-x) - \frac{k^I pV}{\beta RT}. \quad (4.29)$$

Если теперь ввести переменные

$$Y = n_{0A} x, \quad X = -n_{0A} \ln(1-x),$$

то уравнению (4.29) будет соответствовать прямая линия (рис.77), тангенс угла наклона которой равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1 + \beta}{\beta}. \quad (4.30)$$

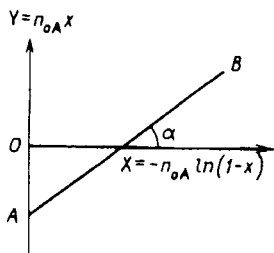


Рис.77. Зависимость Y от X для односторонних реакций первого порядка в потоке в режиме идеального вытеснения

Отсюда легко определяется величина β . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен:

$$OA = -k'pV/\beta RT. \quad (4.31)$$

Зная температуру, давление, объем реактора и величину β , можно вычислить из уравнения (4.31) и значение константы скорости реакции в режиме идеального вытеснения.

Если в реакции образуется лишь один продукт:



то $\beta = 0$ и уравнение (4.28) значительно упрощается до вида:

$$k^I = n_{0A} \frac{RT}{pV} [-\ln(1-x)], \quad (4.33)$$

где $n_{0A} \frac{RT}{p} = V$ — объем газа, проходящий в единицу времени через сечение реактора.

Поскольку

$$V/v = t, \quad (4.34)$$

приходим к простому виду уравнения для расчета константы скорости реакции в режиме идеального вытеснения:

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}, \quad (4.35)$$

совпадающему с уравнением односторонней реакции первого порядка в замкнутой системе (см. уравнение типа 2.6). Это и понятно, поскольку реакция (4.32) в потоке происходит при сохранении реагирующей системой постоянного объема.

§ 4. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ

Катализом называют явление изменения скорости реакции или возбуждение реакции под действием веществ, которые к концу реакции остаются химически неизменными. Вещества, изменяющие скорость химических реакций (ускоряющие реакции), называются катализаторами.

Примерами каталитических процессов являются: синтез аммиака на железных катализаторах, контактный способ получения серной кислоты, ферментативные процессы в живых организмах и технике и многие другие процессы.

Все каталитические процессы делятся на гомогенные, (катализатор и реагенты находятся в одной фазе) и гетерогенные (катализатор образует особую фазу). Промежуточным является катализ с помощью тонкодисперсных частиц катализатора. Приме-

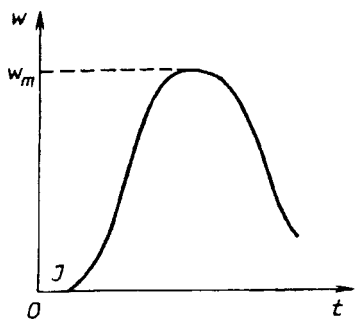


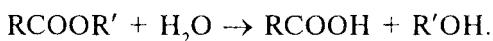
Рис.78. Зависимость от времени скорости автокаталитической реакции

ром этого типа катализа является ферментативный катализ, т.е. катализ химических и биохимических процессов под действием ферментов (или энзимов).

Реакции, в которых катализатором являются продукты реакции, называются автокаталитическими. Скорость таких реакций проходит через максимум, причем в начальный момент времени будет существовать некоторый период индукции J , требующийся для накопления катализатора, когда скорость реакции близка к нулю (рис. 78).

Эта кривая напоминает кинетическую кривую топохимических реакций (рис.73), когда в начальный момент времени скорость реакции также стремится к нулю.

К автокаталитическим реакциям относится, например, гидролиз сложных эфиров в водных растворах, ускоряемый действием образующихся в процессе кислот:



Раздел III

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ

ГЛАВА 1. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ТЕОРИЯ АРРЕНИУСА

Растворы можно подразделить на два больших класса: электролиты и неэлектролиты. Электролитами называют растворы, проводящие электрический ток. Однако кроме электропроводности электролиты обладают еще рядом особенностей. Так, разбавленные растворы электролитов показывают систематические отклонения коллигативных свойств от наблюдаемых в разбавленных растворах неэлектролитов.

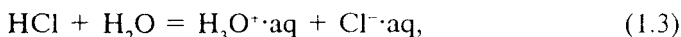
В 1883 г. С.Аррениус сформулировал основные положения о физической природе электролитов, которые получили название теории электролитической диссоциации Аррениуса.

1. Молекулы растворенного вещества подвергаются в растворах диссоциации на катионы и анионы, например:



Правда, в настоящее время известно, что реакции (1.1), (1.2) в такой записи не имеют места. Во-первых, потому, что молекул NaCl в кристалле поваренной соли нет (а имеются только ионы Na^+ и Cl^-), а во-вторых, потому, что реакция (1.2) требует огромной энергии (427,6 кДж/моль) и не идет даже при очень высоких температурах.

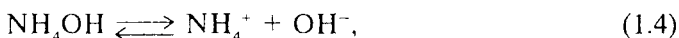
Поэтому правильнее записывать эту реакцию, например, в водном растворе в виде:



где $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{aq}$ и $\text{Cl}^-\cdot\text{aq}$ — гидратированные ионы, т.е. ионы, окруженные молекулами воды.

2. По Аррениусу, диссоциация может быть частичной, вследствие чего для каждого электролита в растворе важнейшей характеристикой является степень диссоциации α , равная отношению числа распавшихся на ионы молекул к числу молекул, введенных в раствор. Степень диссоциации увеличивается от 0 до 1 по мере разведения раствора.

3. Молекулы и образовавшиеся при диссоциации ионы находятся в равновесии, т.е. для каждой реакции диссоциации можно написать выражение для константы диссоциации (равновесия). Так, для раствора гидрата оксида аммония, который в воде диссоциирует по схеме:



число частиц пропорционально: $(1 - \alpha)c$, αc , αc .

Константу диссоциации можно записать в виде:

$$K_g = \frac{c_{\text{NH}_4^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c, \quad (1.5)$$

где c — начальная концентрация NH_4OH в водном растворе.

4. По способности к диссоциации электролиты были разделены на слабые, средние и сильные. К слабым электролитам отнесены электролиты со степенью диссоциации при $c = 1$ $\alpha \leq 0,02$ (NH_4OH , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S и другие). К сильным отнесены электролиты со степенью диссоциации $\alpha \geq 0,30$ (HBr , HCl , KOH , NaOH , HNO_3 , H_2SO_4 и почти все соли). Электролиты со степенью диссоциации α от 0,02 до 0,30 условно отнесены к средним электролитам (H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.).

Теория Аррениуса не учитывала ни ион-дипольного, ни ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов. В результате этого она не могла объяснить, почему константы диссоциации не остаются постоянными по мере разведения растворов, а у сильных электролитов степень диссоциации, определенная разными способами, оказывается различной по величине и иногда в концентрированных растворах даже превышает единицу.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В связи с тем что теория Аррениуса не могла объяснить поведение электролитов (особенно сильных), появились другие представления о свойствах растворов электролитов и о процессах, происходящих в них. Так, Д.И. Менделеев предложил химическую

теорию строения растворов электролитов, согласно которой благодаря химическому взаимодействию между растворенными веществами и растворителем образуются “непрочные соединения в состоянии диссоциации”.

Одной из теорий, количественно учитывающих ион-ионные взаимодействия, явилась теория Дебая — Гюккеля (1923), достаточно хорошо объясняющая свойства разбавленных растворов сильных электролитов.

Эта теория построена на основе следующих предпосылок.

1. В качестве рабочей гипотезы было принято представление, что сильные электролиты в растворах любой концентрации содержатся только в виде ионов, т.е. для них всегда $\alpha = 1$. Эта гипотеза подтвердилась позднее с помощью спектроскопических и других методов.

2. Между ионами в растворе наблюдаются электростатические взаимодействия.

3. Силы электростатического взаимодействия в соответствии с законом Кулона обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними:

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon r^2}, \quad (1.6)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора; z_1 и z_2 — заряды ионов. Поэтому эти силы убывают с расстоянием гораздо медленнее, чем межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса:

$$F_{\text{в-д-в}} \sim \text{const} \cdot r^{-7}, \quad (1.6a)$$

и в разбавленных растворах сохраняют достаточную величину, чтобы оказывать влияние на свойства растворов. Для расчета сил взаимодействия надо знать закон распределения ионов и их концентрации.

4. Распределение ионов в растворе как функция расстояния от любого иона, т.е. как функция силового поля, создаваемого ионом с некоторым средним потенциалом ψ в единице объема, подчиняется известному закону распределения Больцмана, выведенному, правда, для нейтральных частиц:

$$n = n_0 e^{-\frac{\psi z e}{kT}}. \quad (1.7)$$

5. Некоторая упорядоченность распределения ионов в растворе является следствием того, что в данном объеме раствора

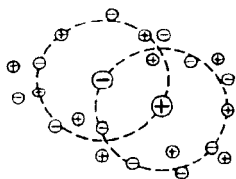


Рис. 79. Представление об ионной атмосфере

около любого иона должны преобладать ионы противоположного знака. Суммарный заряд сферы, описанной из центра, где находится произвольный ион, имеет избыточный заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона, но равный ему по величине. Сфера, в которой преобладает заряд, противоположный по знаку центральному иону, называется

ионной атмосферой (рис.79).

Тепловое движение постоянно меняет картину распределения ионов в ионной атмосфере.

§ 3. АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В связи с электростатическим взаимодействием в растворе даже для разбавленных растворов сильных электролитов концентрации в разных уравнениях термодинамики и кинетики должны быть заменены активностями, например:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i, \quad (1.8)$$

где a_i — активность i -го электролита, m_i — его моляльность; γ_i — коэффициент активности. Очевидно, что μ_i° есть стандартное значение химического потенциала электролита в растворе при его активности $a_i = 1$. В растворах электролитов применяется несимметричная система стандартизации состояния (см. уравнения (4.116а) и (4.117), разд. I).

Величина коэффициента активности определяет отклонение растворов электролитов от законов идеальных растворов, которое обусловлено в основном электростатическим взаимодействием ионов, гидратацией и другими эффектами. Для бесконечно разбавленных растворов коэффициент активности стремится к единице, уменьшаясь по мере повышения концентрации растворов.

§ 4. ИОННАЯ СИЛА. ЗАКОН ИОННОЙ СИЛЫ

При рассмотрении термодинамических свойств растворов электролитов широко используется понятие ионной силы раствора, определяемой как полусумма произведений моляльностей всех ионов на квадрат их зарядов:

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2. \quad (1.9)$$

Пример 1.1. Определить ионную силу раствора, содержащего на 1000 г воды 0,01 моля CuCl_2 и 0,1 моля Na_2SO_4 .

Решение. Ионная сила такого раствора равна

$$J = 0,5 \left(m_{\text{Cu}^{2+}} \cdot z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + m_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + m_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) = \\ = 0,5 \left(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 \right) = 0,33.$$

Если в растворе содержатся только однозарядные ионы, т.е. электролит является одно-одновалентным, то его ионная сила будет численно равна его моляльности.

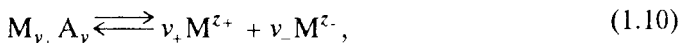
Пример 1.2. Определить ионную силу раствора NaCl с моляльностью $m = 0,5$.

Решение. Согласно уравнению (1.9):

$$J = 0,5(0,5 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,5 = m.$$

В 1927 г. Дж. Льюис и М. Рендалл установили закон ионной силы, согласно которому “в разбавленных растворах электролитов ($J \leq 0,02$) с одинаковой ионной силой коэффициент активности данного электролита одинаков, независимо от присутствия других электролитов”.

Опытное определение активности или коэффициента активности отдельно для катионов и анионов невозможно. Поэтому приходится пользоваться средними активностями или коэффициентами активности этих ионов электролита. Так, для электролита $M_{v_+} A_{v_-}$, диссоциирующего по схеме:



значения a_{\pm} и γ_{\pm} определяются как средние геометрические величины:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{1/v}, \quad (1.11)$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v}, \quad (1.12)$$

где $v = v_+ + v_-$. Очевидно, что и средняя моляльность будет определяться по формуле

$$m_{\pm} = \left(m_+^{v_+} m_-^{v_-} \right)^{1/v} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v} m = v_{\pm} m, \quad (1.13)$$

где

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{1/v}. \quad (1.13a)$$

Для равновалентных электролитов средняя моляльность будет равна общей моляльности электролита:

$$m_{\pm} = (m_{+} m_{-})^{1/2} = \sqrt{m^2} = m. \quad (1.14)$$

В таблице ниже приведена зависимость средних моляльностей ионов от моляльности электролита для различных типов электролитов.

№ п/п	Электролит	z_{+}	z_{-}	$\nu_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu} \nu_{-}^{\nu})^{1/\nu}$	m_{\pm}
1	MA	1(2,3)	1(2,3)	1	m
2	M ₂ A	1	2	$(2^2 \cdot 1)^{1/3} = 4^{1/3}$	1,59 m
	MA ₂	2	1	$(1 \cdot 2^2)^{1/3} = 4^{1/3}$	1,59 m
3	M ₃ A	1	3	$(3^3 \cdot 1)^{1/4} = 27^{1/4}$	2,28 m
	MA ₃	3	1	$(1 \cdot 3^3)^{1/4} = 27^{1/4}$	2,28 m
4	M ₂ A ₃	3	2	$(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5}$	2,55 m
	M ₃ A ₂	2	3	$(3^3 \cdot 2^2)^{1/5} = 108^{1/5}$	2,55 m

§ 5. ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЗАКОН ДЕБАЯ — ГЮККЕЛЯ

Теория сильных электролитов приводит к следующему соотношению, связывающему средние коэффициенты активности ионов электролита с ионной силой раствора:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| \sqrt{J}. \quad (1.15)$$

Это соотношение применимо лишь при очень больших разведениях ($J \leq 0,01$), почему и получило название предельного закона Дебая — Гюккеля. Здесь коэффициент A зависит от диэлектрической проницаемости раствора и температуры:

$$A = \frac{4,20 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} (\text{л/моль})^{1/2}. \quad (1.16)$$

Для более концентрированных растворов в формулу расчета вводится величина среднего диаметра ионов электролита a , т.е. расстояния, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов. В этом случае уравнение (1.15) принимает вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_{+} z_{-}| \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}}, \quad (1.17)$$

где

$$B = \frac{5,03 \cdot 10^9}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ см}^{-1} (\text{л/моль})^{1/2}.$$

В слабо минерализованных водах средний диаметр ионов не принимается во внимание и для расчетов γ_{\pm} используется уравнение (1.15), которое при 25°C принимает простой вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,17 |z_+ z_-| \sqrt{J}. \quad (1.18)$$

При наличии в растворах только одно-одновалентных электролитов (KCl, NaCl, NaNO₃ и т.п.) уравнение (1.18) становится подобным эмпирическому уравнению Бренстеда:

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,15 \sqrt{m}, \quad (1.19)$$

появившемуся в литературе за год до опубликования теории Дебая — Гюккеля.

Пример 1.3. Углекислая вода минерального источника Аршан № 1 (Бурятия) содержит следующие ионы (в ммольях на 1000 г H₂O):

		Однозарядные ионы			
Na ⁺ + K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻		Всего
4,69	1,7	35,26	0,06		41,08

		Двухзарядные ионы				
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	Всего
15,15	4,94	0,08	0,01	4,31	0,02	24,51

Определить значения средних коэффициентов активности однозарядных и двухзарядных ионов в этом растворе.

Решение. Вычислим сначала ионную силу раствора:

$$J = 0,5(0,04108 \cdot 1^2 + 0,02451 \cdot 2^2) = 0,0695.$$

Применим, хотя и с некоторым приближением, для расчета коэффициентов активности уравнение (1.18). Тогда для однозарядных ионов найдем:

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,17 (0,0695)^{1/2} = -0,308, \quad \gamma_{\pm} = 0,735,$$

и для двухзарядных ионов получим:

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,17 \cdot 2^2 (0,0695)^{1/2} = -1,234, \quad \gamma_{\pm} = 0,291.$$

На рис.80 схематически представлена зависимость $\ln \gamma_{\pm}$ от \sqrt{J} для некоторых электролитов. Пунктирные линии отвечают предельному закону Дебая — Гюккеля.

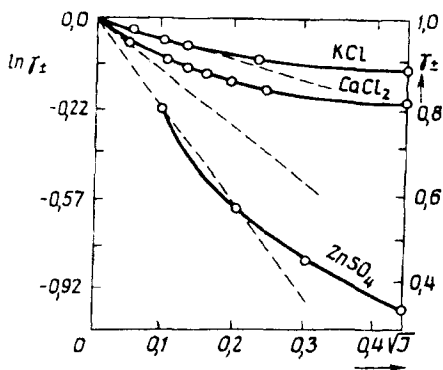


Рис. 80. Зависимость $\ln \gamma_{\pm}$ от \sqrt{J} для некоторых электролитов

§ 6. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ. ПРАВИЛО МАК-ИННЕСА

Известно, что в сильно разбавленных растворах электролитов коэффициенты активности ионов учитывают в основном поправки к их концентрациям (моляльностям), обусловленные электростатическим (ион-ионным) взаимодействием. В то же время по закону Кулона (см. уравнение (1.6), разд. III) такие взаимодействия зависят от величины зарядов и радиусов ионов.

Поэтому естественно принять, как это было сделано впервые Д.Мак-Иннесом (1919), что коэффициенты активности ионов с одинаковыми зарядами и радиусами в растворах с одинаковой ионной силой будут одинаковыми. Это предположение было названо правилом Мак-Иннеса. Мак-Иннес предложил взять в качестве стандартов ионы калия и хлора, как имеющие одинаковые заряды и радиусы гидратированных ионов. Определив значения γ_{K^+} и γ_{Cl^-} , можно затем на основе закона ионной силы вычислить коэффициенты активности всех других ионов.

Пример 1.4. Экспериментально найдено, что в 0,01 н. растворе KCl средний коэффициент активности ионов γ_{\pm} равен 0,922, а в 0,01 н. растворе KNO_3 $\gamma_{\pm} = 0,916$. Определить значение $\gamma_{NO_3^-}$.

Решение. В соответствии с правилом Мак-Иннеса для 0,01 н. раствора KCl имеем:

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm} = 0,922.$$

С другой стороны, по определению для 0,01 н. раствора KNO_3 :

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{NO_3^-} \right)^{1/2},$$

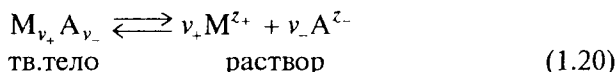
откуда

$$\gamma_{\text{NO}_3} = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{K}^+}} = \frac{0,916^2}{0,922} = 0,910.$$

Ясно, что правило Мак-Иннеса нельзя механически переносить с водных растворов на неводные, где выбор стандартов для определения коэффициентов активности отдельных ионов может быть совсем другим.

§ 7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенном растворе какой-либо соли, содержащем избыток этой соли в твердой фазе, существует равновесие между твердой солью и ее раствором. Тогда для процесса:



константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_T} \quad (1.21)$$

Учитывая, что $a_T = \text{const} (=1)$, можно записать, что

$$L = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}, \quad (1.22)$$

где L — постоянная величина, называемая произведением растворимости. Выражение (1.22) можно переписать иначе:

$$L = \gamma_+^{\nu_+} c_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} c_-^{\nu_-} = \gamma_{\pm}^{\nu} c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}. \quad (1.23)$$

Если твердое тело трудно растворимо, можно принять, что $\gamma_{\pm} = 1$ и тогда

$$L = c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}. \quad (1.24)$$

Если растворимость труднорастворимой соли составляет s_0 (моль/л), то при $\alpha = 1$ получим:

$$c_+ = \nu_+ s_0, \quad c_- = \nu_- s_0, \quad (1.25)$$

откуда с учетом уравнения (1.24) найдем:

$$L = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} s_0^{\nu}. \quad (1.26)$$

В частности, для одно-одновалентного электролита ($\nu_+ = \nu_- = 1$) имеем:

$$L = s_0^2. \quad (1.27)$$

Пример 1.5. Определить произведение растворимости PbCl_2 в воде при 25°C , если растворимость его равна 0,01428 моль/л.

Решение. С помощью уравнения (1.27) находим:

$$L = s_0^2 = (1,428 \cdot 10^{-2})^2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}^2.$$

Если к насыщенному раствору труднорастворимой соли (например, к раствору PbCl_2) добавить небольшое количество другой хорошо растворимой соли, имеющей общий ион с солью в осадке (например, Pb_2SO_4), то в соответствии с уравнением (1.23) слегка изменится значение γ_{\pm} и сильно уменьшится концентрация другого иона в растворе (в данном случае иона хлора), чтобы величина L осталась неизменной.

Пример 1.6. Определить растворимость PbCl_2 в растворе Pb_2SO_4 с концентрацией последней в 0,025 моль/л.

Решение. Примем для простоты, что $\gamma_{\pm} = 1$. Тогда произведения растворимости PbCl_2 можно записать в виде:

$$L = s_+ s_- = (s + x)s = s_0^2, \quad (1.28)$$

где x — концентрация одноименного иона (Pb) из хорошо растворимой соли. Для Pb_2SO_4 найдем: $x = 2 \cdot 0,025 = 0,050$ г-экв/л и $L = s_0^2 = 2,05 \cdot 10^{-4}$ (г-экв/л)². Решая теперь уравнение (1.28) относительно s , получим:

$$s = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + s_0^2} = -0,025 + \sqrt{\frac{25}{4} + 2,05 \cdot 10^{-2}},$$

или $s = 0,0038$ г-экв/л. Суммарная концентрация ионов Pb^{2+} будет равна: $c_{\text{Pb}^{2+}} = s + x = 0,050 + 0,0038 = 0,0538$ г-экв/л.

В общем случае растворимость труднорастворимой соли зависит не только от ее природы, но и от величины среднего коэффициента активности ионов. Последний зависит от ионной силы, поэтому добавки посторонних электролитов в раствор приведут к повышению растворимости труднорастворимой соли¹. Действительно, из уравнений (1.23), (1.25) и (1.26) следует, что

$$L = v_+^{v_+} v_-^{v_-} s^v \gamma_{\pm}^v = v_{\pm}^{v_{\pm}} s^{v_{\pm}} \gamma_{\pm}^{v_{\pm}} = (v_{\pm} s \gamma_{\pm})^{v_{\pm}}, \quad (1.29)$$

откуда растворимость соли равна:

$$s = \frac{L^{1/v}}{v_{\pm} \gamma_{\pm}}. \quad (1.30)$$

¹ С повышением ионной силы уменьшается значение γ_{\pm} .

В частности, для одно-одновалентного электролита, когда $\nu_+ = \nu_- = 1$ и $\nu = 2$, имеем

$$s = \sqrt{L}/\gamma_{\pm}. \quad (1.31)$$

Уравнения (1.30), (1.31) могут использоваться для точного определения коэффициентов активности сильных электролитов из данных по измерению растворимости труднорастворимых солей.

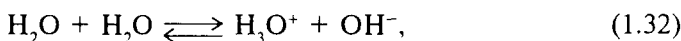
Пример 1.7. Определить средний коэффициент активности ионов PbCl_2 в 0,02 н. растворе KNO_3 , если растворимость PbCl_2 в этом растворе равна 0,0164 моль/л, а в чистой воде — 0,0143 моль/л.

Решение. Из уравнения (1.27): $L = s_0^2 = 2,05 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)², откуда

$$\gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{L}}{s} = \frac{1,43 \cdot 10^{-2}}{1,64 \cdot 10^{-2}} = 0,872.$$

§ 8. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Хотя вода часто рассматривается как вещество, практически не диссоциирующее на ионы, в действительности в очень малой степени она диссоциирует по уравнению:



которое иногда записывают в виде реакции:



Равновесие определяется в общем случае константой диссоциации:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (1.34)$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, можно принять активность воды постоянной, тогда

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w, \quad (1.35)$$

или

$$K_w = (c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}) (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}). \quad (1.35a)$$

Для чистой воды и разбавленных растворов, когда $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{OH}^-} = 1$, получаем соотношение:

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}, \quad (1.36)$$

которое носит название ионного произведения воды.

Пример 1.8. Определить ионное произведение воды при 22°C , если при этом степень ее диссоциации равна: $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Определим сначала концентрацию молекул воды:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,43 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов H^+ и OH^- будет равна:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,43 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ г-экв/л.}$$

Из уравнения (1.36) находим ионное произведение воды при 22°C :

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (г-экв/л)}^2.$$

В чистой воде $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$, т.е. вода — нейтральное вещество.

В кислых растворах $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$, а в щелочных — наоборот, $c_{\text{OH}^-} > c_{\text{H}^+}$, однако их произведение всегда остается постоянным (для не очень концентрированных растворов) и зависит только от температуры, как всякая другая константа равновесия.

В связи с этим для характеристики кислотности или щелочности среды нет необходимости указывать обе концентрации: c_{H^+} и c_{OH^-} . С.Зёренсен (1909) предложил характеризовать кислотность (или щелочность) среды указанием концентрации только ионов водорода, причем для этой цели он ввел понятие водородного показателя, равного отрицательному десятичному логарифму от концентрации ионов водорода. Зёренсен обозначил эту величину символом p_{H^+} , однако позднее В.Кларк упростил это обозначение до вида $p\text{H}$, которое и стало с тех пор применяться в науке и технике:

$$p\text{H} = -\lg c_{\text{H}^+}. \quad (1.37)$$

Если $c_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, то и $c_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$, т.е. раствор нейтрален при $p\text{H} = 7$. Если же раствор имеет кислотные свойства, то $c_{\text{H}^+} > 10^{-7}$, т.е. $p\text{H} < 7$. Для щелочных растворов $c_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ и $p\text{H} > 7$.

Обычно значение $p\text{H}$ используется для характеристики разбавленных растворов кислот и щелочей, когда $p\text{H}$ меняется от 0 от 14. В более концентрированных растворах вместо концентраций используются активности, в связи с чем вместо уравнения (1.36) для определения кислотности (или щелочности) среды надо пользоваться уравнением (1.35). Вместо водородного показателя в таких растворах используют функцию кислотности Гам-

мета H_0 , которая так же связана с кислотностью среды h_0 , как водородный показатель связан с концентрацией ионов водорода:

$$H_0 = -\lg h_0. \quad (1.38)$$

Концентрация водородных ионов играет большую роль при установлении генезиса минеральных вод, сильно влияет на их свойства и, соответственно, на возможность применения их для разных целей.

ГЛАВА 2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Прохождение тока через растворы электролитов сопровождается реакциями окисления и восстановления на электродах, т.е. электролизом. Количественные зависимости при электролизе были установлены М.Фарадеем (1833) в виде двух законов электролиза (законов Фарадея). Первый закон Фарадея гласит: “Количество разложившегося вещества на электроде пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит, т.е. пропорционально току и времени его протекания”.

Второй закон Фарадея можно сформулировать следующим образом: “При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества веса полученных продуктов разложения пропорциональны их химическим эквивалентам”. Так, при действии 96485 кулонов электричества выделяется один грамм-эквивалент любого вещества. Это число кулонов называется числом Фарадея и обозначается буквой F .

Другими словами, один грамм-эквивалент несет на себе заряд в 96485 кулонов. Соотношения, даваемые законами Фарадея, не зависят от температуры, давления, концентрации электролита в растворе и от природы растворителя. Они широко используются для точного определения количества электричества, проходящего в цепи постоянного тока.

§ 2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Способность вещества проводить электрический ток под действием постоянного напряжения, называется электропроводностью, в технике эта способность часто характеризуется обратной величиной — сопротивлением проводника. Для проводника длиной l (см) и поперечным сечением S (см²) общее сопротивление равно:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.1)$$

где ρ — коэффициент пропорциональности, называемый удельным сопротивлением. Из уравнения (2.1) следует, что удельное сопротивление — это сопротивление проводника длиной 1 см и сечением 1 см², размерность его равна:

$$\dim\{\rho\} = \frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{см}} = \text{Ом} \cdot \text{см} \quad (2.2)$$

Удельная электропроводность электролита κ — величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (2.3)$$

Она равна электропроводности электролита в сосуде площадью 1 см² и длиной 1 см. В принятой в настоящее время системе единиц измерения СИ величина κ увеличится в 100 раз (при пересчете на 1 м). Однако поскольку в большинстве международных таблиц до сих пор κ дается в Ом⁻¹ · см⁻¹, т.е. в системе CGSE, мы в дальнейшем будем придерживаться этой же размерности. Естественно, при необходимости всегда несложно перейти от одной системы единиц к другой.

По закону Ома для столбика сечением 1 см² и длиной 1 см плотность тока равна:

$$i = E/\rho = \kappa E, \quad (2.4)$$

где E — напряженность поля (В/см). С другой стороны, известно, что

$$i = q/t, \quad (2.5)$$

где q — количество электричества, прошедшее за время t через столбик вещества размером 1 см × 1 см².

Из уравнений (2.4), (2.5) в 1 с получим:

$$i = \kappa E = q. \quad (2.6)$$

Количество электричества, переносимое в 1 с через 1 см² ионами определенного вида под действием поля E (В/см), равно:

$$q = (c_+ u_+ + c_- u_-) F E. \quad (2.7)$$

Здесь c_+ и c_- — концентрации ионов (г-экв/см³), F — заряд одного грамм-эквивалента ионов (96485 Кл); u_+ и u_- — абсолютные скорости движения катионов и анионов (см/с) — скорости направленного движения ионов к электродам при напряженности поля в 1 В/см.

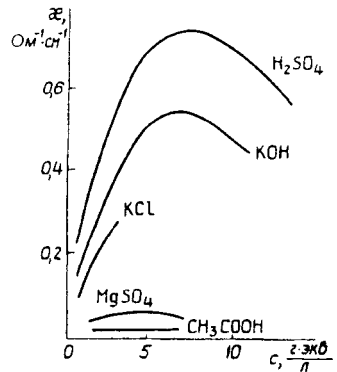


Рис. 81. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для некоторых электролитов

Из уравнений (2.6), (2.7) очевидно:

$$\kappa = F(c_+ u_+ + c_- u_-), \quad (2.8)$$

удельная электропроводность электролита пропорциональна концентрациям ионов и их абсолютным скоростям движения.

Для одно-одновалентного электролита в общем случае, включая слабые электролиты, выражение (2.8) следует записать в виде:

$$\kappa = \alpha c F(u_+ + u_-), \quad (2.9)$$

где α — степень диссоциации, а c — концентрация раствора электролита в г-экв/см³.

На рис. 81 показано изменение удельной электропроводности с ростом концентрации для некоторых электролитов в водных растворах.

Наличие максимума на кривых у сильных электролитов объясняется уменьшением скоростей движения ионов с ростом концентрации растворов. У средних и особенно слабых электролитов максимум наступает при гораздо более высоких концентрациях и обусловлен в значительной степени резким падением степени диссоциации при высоких концентрациях.

Максимумы на кривых $\kappa = f(c)$ имеют большое значение для электролиза, так как в этих условиях минимальна потеря электрической энергии на нагрев электролита в растворе или расплаве.

§ 3. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Для понимания свойств электролитов удельная электропроводность представляет собой малоудобную величину. Но зато она получается при непосредственном измерении. Пересчитав ее, можно определить более удобную величину, эквивалентную электропроводность, введенную в науку русским физиком Э.Х.Ленцем (1877).

Эквивалентная электропроводность — электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв электролита между электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга. Она определяется соотношением

$$\lambda = \kappa V, \quad (2.10)$$

где V — объем раствора (см^3), в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества. Эта величина обратно пропорциональна эквивалентной концентрации

$$V = 1/c \quad (2.11)$$

и называется разведением (или разбавлением) раствора.

Выражение (2.10) можно переписать как

$$\lambda = \kappa/c, \quad (2.12)$$

или с учетом уравнения (2.9):

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-). \quad (2.13)$$

Хотя уравнение (2.9) справедливо только для одно-одновалентных электролитов, оно может быть применено и для поливалентных электролитов, если κ отнести к эквивалентным растворам электролитов. Естественно, что значения λ , отнесенные к 1 г-экв раствора, не будут зависеть от типа валентности электролита.

Поскольку $\alpha \leq 1$, эквивалентная электропроводность возрастает с разведением и достигает некоторого предельного значения при бесконечно большом разведении (когда $\alpha \rightarrow 1$):

$$\lambda_\infty = F(u_+ + u_-), \quad (2.14)$$

которое и называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении (рис. 82).

При 20°C для водных растворов одно-одновалентных солей $\lambda_\infty \sim 120$, для щелочей $\lambda_\infty \sim 200$ и для кислот $\lambda_\infty \sim 350\text{—}400 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г-экв}$.

Из уравнений (2.13) и (2.14) следует, что

$$\alpha = \lambda/\lambda_\infty, \quad (2.15)$$

т.е. различие в значениях λ и λ_∞ слабых и средних электролитов зависит от степени их диссоциации. Для сильных электролитов, диссоциированных в водных растворах нацело, можно было бы ожидать, что λ будет величиной постоянной при любых концентрациях. Однако опыты показывают, что и для них величина λ зависит от концентрации раствора, что обусловлено зависимостью абсолютных скоростей движения ионов от концентрации растворов.

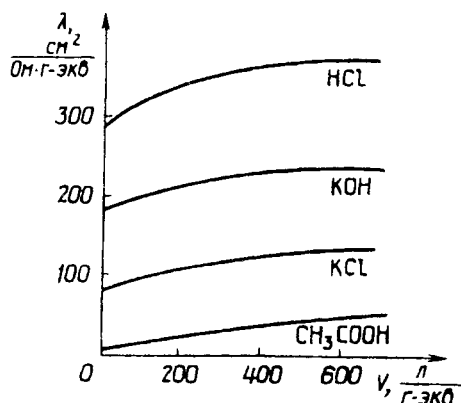


Рис.82. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения

§ 4. УРАВНЕНИЯ КОЛЬРАУША — ОНЗАГЕРА

Для разбавленных растворов зависимость λ от c хорошо передается эмпирической формулой Ф.Кольрауша (1900):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c} \quad (2.16)$$

На рис. 83 представлена опытная зависимость эквивалентной электропроводности электролитов от квадратного корня из их концентрации. Используя положения теории сильных электролитов, Л.Онзагер (1926) дал теоретическое обоснование уравнению Кольрауша. Для ионов в разбавленных растворах он показал, что

$$\lambda_i = \lambda_{i,\infty} - (b_o + b_p \lambda_{i,\infty})\sqrt{c}, \quad (2.17)$$

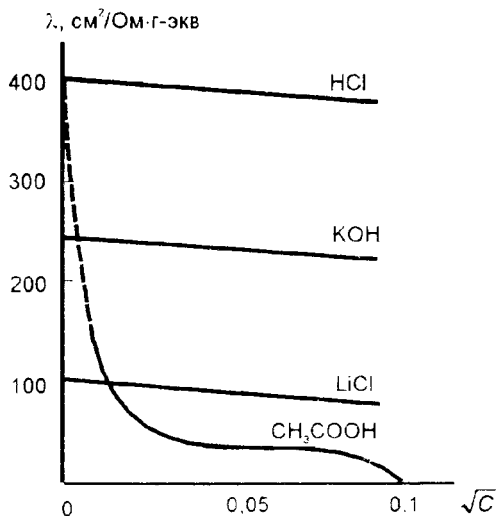


Рис.83. Зависимость λ от \sqrt{c} для некоторых электролитов

и соответственно для бинарного электролита ($\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$) можно получить:

$$\lambda = \lambda_\infty - (2b_3 + b_p \lambda_\infty) \sqrt{c}, \quad (2.18)$$

где для одно-одновалентных электролитов

$$b_3 = \frac{41,2}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta} \left(\frac{\text{см}^2 \cdot \text{л}^{1/2}}{\text{Ом} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}^{3/2}} \right) \cdot b_p = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \left(\frac{\text{л}}{\Gamma - \text{ЭКВ}} \right)^{1/2}. \quad (2.18a)$$

В свою очередь здесь η — коэффициент вязкости растворителя (в пуазах); ε — диэлектрическая проницаемость раствора (в см^{-1}).

Уменьшение электропроводности за счет первого слагаемого в скобке обусловлено так называемыми электрофоретическими силами (b_3) — силами “электрического трения”, возникающими при движении центрального иона сквозь противоположно заряженную ионную атмосферу, движущуюся навстречу центральному иону (см. рис. 79).

Второе слагаемое в скобке определяется релаксационным эффектом (или эффектом асимметрии ионной атмосферы), когда при перемещении иона ионная атмосфера позади иона не успевает разрушиться, а впереди — не успевает образоваться.

В водных растворах при 25°C , когда диэлектрическая проницаемость воды равна $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$, а вязкость $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$ пуаза, уравнение (2.18) приобретает простой вид:

$$\lambda = \lambda_\infty - (60,64 + 0,23\lambda_\infty) \sqrt{c}. \quad (2.19)$$

Уравнения (2.16) — (2.19) получили название уравнений Колярауша — Онзагера. Для более концентрированных растворов было предложено несколько полуэмпирических уравнений.

Одним из наиболее обоснованных является уравнение Робинсона — Стокса (1954):

$$\lambda = \lambda_\infty - \frac{(2b_3 + b_p \lambda_\infty) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}, \quad (2.20)$$

в котором учитывается средний размер ионов a (см. для сравнения уравнение 1.17, разд. III).

Для слабых электролитов уравнение (2.18) можно записать в виде:

$$\lambda = \alpha \lambda_\infty - \alpha (2b_3 + b_p \lambda_\infty) \sqrt{c}; \quad (2.21)$$

в области малых концентраций ($c \rightarrow 0$) оно переходит в уравнение (2.16).

§ 5. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ. ЗАКОН АДДИТИВНОСТИ КОЛЬРАУША

Подвижностью иона называется произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея. Подвижности катионов и анионов при бесконечном разведении соответственно равны

$$\lambda_{+, \infty} = Fu_+ \quad \lambda_{-, \infty} = Fu_- \quad (2.22)$$

Из уравнений (2.14) и (2.22) следует:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}, \quad (2.23)$$

т.е. эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей ионов при этом разведении. В таком виде и был установлен Ф.Кольраушем (1875) закон аддитивности подвижностей.

Подвижности ионов измеряются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность ($\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв}$). Поэтому их иногда называют ионными электропроводностями.

Опыты показали, что присутствие других ионов в растворе мало влияет на подвижность данного иона при данной общей концентрации вещества в растворе.

Закон аддитивности Кольрауша помог вычислить значения λ_{∞} для многих слабых электролитов, для которых нельзя было определить эти значения из опытных данных экстраполяцией их к нулевой концентрации (или к бесконечному разведению), как это делается обычно в случае сильных (и средних) электролитов.

Пример 2.2. Определить $\lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}}$ при 18°C , если при этой температуре известны подвижности следующих ионов и ацетата калия:

Ионы, соль	K ⁺	H ⁺	CH ₃ COOK
$\lambda_{\infty}, \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г-экв}}$	64,6	314	100,1

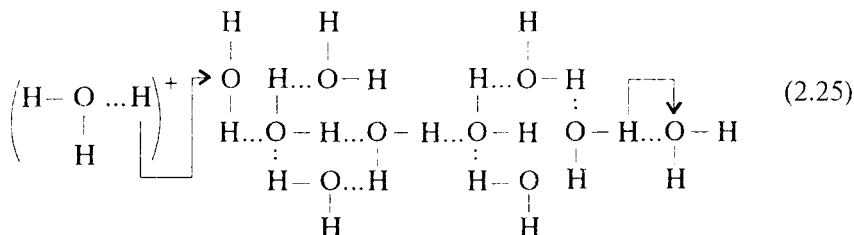
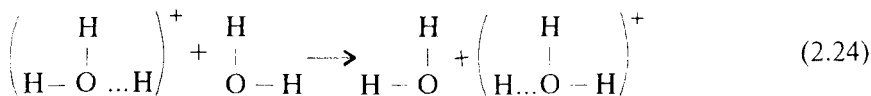
Решение. Используя закон аддитивности, запишем:

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \infty} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COOK}, \infty} - \lambda_{\text{K}^+, \infty} = 100,1 - 64,6 = 35,5 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв},$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}, \infty} = \lambda_{\text{H}^+, \infty} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \infty} = 314 + 35,5 = 349,5 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв}.$$

Подвижности ионов растут с температурой и составляют, например, при 25°C для однозарядных катионов значения $\lambda_{+, \infty} = 30 - 80 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв}$, для таких же анионов $\lambda_{-, \infty} = 40 - 80 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв}$. У ионов OH^- и H^+ наблюдаются аномально высокие под-

подвижности: $\lambda_{\text{OH}^+, \infty} = 198$ и $\lambda_{\text{H}^+, \infty} = 350 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв}$, что объясняется по Т.Гротгусу (1805) эстафетным и по Дж.Берналу (1933) — крокетным механизмами перескока протонов в водных растворах. Схемы первого и соответственно второго механизмов приведены ниже:



§6. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

Подвижности отдельных ионов можно определить, если измерить их числа переноса, т.е. измерить долю тока или количества электричества, переносимого ионами данного сорта при электролизе. Так, в бинарном электролите по определению:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{q_+}{q_+ + q_-}, \quad (2.26)$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{q_-}{q_+ + q_-}. \quad (2.26a)$$

Из уравнений (2.6), (2.9), (2.13), (2.26) и (2.26a) получим:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (2.27)$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (2.27a)$$

Для любых электролитов, а также для растворов, содержащих несколько электролитов, число переноса ионов данного сорта будет равно:

$$t_i = \frac{I_i}{\Sigma I_i} = \frac{\lambda_i}{\Sigma \lambda_i}, \quad (2.28)$$

откуда следует:

$$\Sigma t_i = 1. \quad (2.29)$$

Числа переноса являются относительными скоростями движения ионов (см. уравнение 2.27). Зная число переноса ионов данного сорта, можно вычислить по уравнению (2.28) значение ионной электропроводности данного типа ионов.

Числа переноса измеряют чаще всего двумя методами: методом Гитторфа и методом подвижной (движущейся) границы. Первый способ заключается в измерении убыли концентрации электролита в приэлектродном пространстве за определенное время при протекании определенного тока.

Второй метод основан на измерении расстояния, на которое сместится граница, образованная двумя наслоенными растворами электролитов с одним общим ионом.

Опыты показывают, что числа переноса ионов в бинарных растворах с ростом температуры выравниваются. С ростом концентрации растворов растут числа переноса тех ионов в бинарных электролитах, у которых при бесконечном разведении они были больше 0,5, и уменьшаются числа переноса ионов, у которых они были меньше 0,5. То, что так должно произойти, можно показать, применяя уравнение Онзагера для подвижностей отдельных ионов:

$$\lambda_+ = \lambda_{+, \infty} - (b_3 + b_p \lambda_{+, \infty}) \sqrt{c}, \quad (2.30)$$

$$\lambda_- = \lambda_{-, \infty} - (b_3 + b_p \lambda_{-, \infty}) \sqrt{c}; \quad (2.30a)$$

после суммирования получим:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - 2b_3 \sqrt{c} - b_p \lambda_{\infty} \sqrt{c}. \quad (2.31)$$

Из определения числа переноса запишем:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_{+, \infty} - b_3 \sqrt{c} - b_p \lambda_{+, \infty} \sqrt{c}}{\lambda_{\infty} - 2b_3 \sqrt{c} - b_p \lambda_{\infty} \sqrt{c}} = \frac{\lambda_{+, \infty} (1 - b_p \sqrt{c}) - b_3 \sqrt{c}}{\lambda_{\infty} (1 - b_p \sqrt{c}) - 2b_3 \sqrt{c}},$$

или

$$t_+ = \frac{\lambda_{+, \infty} - \frac{b_3 \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}}}{\lambda_{\infty} - \frac{2b_3 \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}}} = \frac{\lambda_{+, \infty} - x}{\lambda_{\infty} - 2x} = \frac{\lambda_{+, \infty} \left(1 - \frac{x}{\lambda_{+, \infty}}\right)}{\lambda_{\infty} \left(1 - \frac{2x}{\lambda_{\infty}}\right)} = t_{+, \infty} \frac{1 - \frac{x}{\lambda_{+, \infty}}}{1 - \frac{2x}{\lambda_{\infty}}}.$$

Наконец, учитывая, что $\lambda_{+,c} = t_+ \lambda_{\infty}$, получаем:

$$t_+ = t_{+, \infty} \frac{1 - \frac{x}{t_{+, \infty} \lambda_{\infty}}}{1 - \frac{2x}{\lambda_{\infty}}} \quad (2.32)$$

Из этого уравнения видно, что при $t_{+, \infty} > 0,5$

$$\frac{x}{t_{+, \infty} \lambda_{\infty}} < \frac{2x}{\lambda_{\infty}}, \quad t_+ > t_{+, \infty}.$$

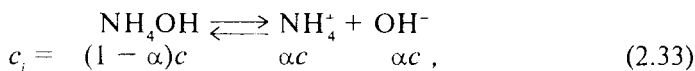
В другом случае, при $t_{+, \infty} < 0,5$

$$\frac{x}{t_{+, \infty} \lambda_{\infty}} > \frac{2x}{\lambda_{\infty}}, \quad t_+ < t_{+, \infty}.$$

Характерно, что у твердых электролитов иногда наблюдается так называемая униполярная проводимость. Так, например, при 600—900 К у солей Ag, NaCl, KCl $t_+ \approx 1$, а у солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и BaCl_2 $t_+ \approx 1$.

§ 7. ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

Если молекула слабого электролита, например гидроокиси аммония, диссоциирует на два однозарядных иона со степенью диссоциации α :



то по закону действующих масс константа диссоциации будет равна:

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_4^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2.34)$$

Учитывая, что в разбавленных растворах $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$, получим после подстановки данного значения в уравнение (2.34):

$$K_c = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2} \frac{c}{(1 - \lambda/\lambda_{\infty})} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (2.35)$$

Это соотношение, связывающее константу диссоциации слабого электролита с его электропроводностью в растворе данной концентрации c и при бесконечном разведении, получило название

закона разведения Оствальда. В виде уравнения (2.35) закон разведения применим только к одно-одновалентным электролитам. Очевидно, нетрудно получить при необходимости аналогичные выражения для поливалентных электролитов.

Для определения констант диссоциации слабых электролитов с помощью закона разведения сначала проводят измерение нескольких (5—6) значений α , уменьшающихся при разведении раствора электролита. Затем с помощью соотношения (2.12) вычисляют соответствующие значения эквивалентных электропроводностей и графически из соотношения

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{K_c \lambda_{\infty}^2} \lambda c, \quad (2.35a)$$

в которое нетрудно преобразовать уравнение (2.35), определяют величины λ_{∞} и K_c .

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

§ 1. ПОНЯТИЯ ОБ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛАХ (ЭДС) И СКАЧКАХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Если погрузить две металлические пластинки в раствор электролита и соединить их вне раствора каким-либо проводником, то устанавливается разность потенциалов между этими пластинками. Такие пластинки называются электродами. При замыкании их на некоторое внешнее сопротивление (рис.84) в цепи можно обнаружить протекание электрического тока.

Следовательно, система, состоящая из двух электродов, погруженных в раствор электролита, способна производить электрическую работу, т.е. служить источником электрической энергии. Подобные системы называются электрохимическими цепями. Цепи, которые используются на практике для получения электрического тока, называются гальваническими элементами.

Разность потенциалов между электродами зависит от условий, в которых она определяется. Она будет максимальной при равновесных условиях работы цепи, т.е. когда внешнее сопротивление бесконечно велико, а ток в цепи — бесконечно мал. Такая разность потенциалов получила название электродвижущей силы (ЭДС).

В основе работы всякой электрохимической цепи лежит окислительно-восстановительная реакция, происходящая на электро-

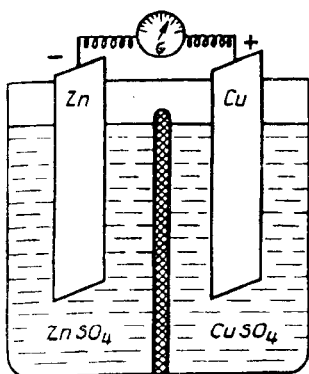
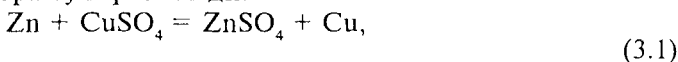


Рис.84. Схема электрохимической цепи (элемента Якоби—Даниэля)

дах или в растворе. В первом случае цепи называются химическими, во втором — окислительно-восстановительными.

В химических цепях на отрицательном электроде (аноде) происходит окисление, а на положительном (катоде) — восстановление. Так, например, в основе работы элемента Якоби — Даниэля (см. рис. 84) лежит химическая реакция вытеснения цинком меди из раствора сульфата меди:



или



При этом на аноде происходит окисление цинка:

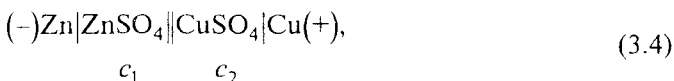


а на катоде — восстановление меди:



ЭДС всякой электрохимической цепи принимается величиной положительной, поэтому принято записывать схематически любую электрохимическую цепь так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный справа, и, следовательно, при вычитании из положительного электродного потенциала отрицательного получалась бы всегда положительная величина.

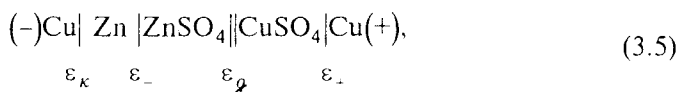
Так, элемент Якоби — Даниэля можно записать в следующем виде:



где c_1 и c_2 — концентрации растворов ZnSO_4 и CuSO_4 , в которые опущены электроды.

Если активности (концентрации) растворов электролитов, в которые опущены электроды, равны 1, то ЭДС такой электрохимической цепи называется стандартной и обозначается буквой E° . Для элемента Якоби — Даниэля при 25°C $E^\circ = 1,10$ В.

ЭДС электрохимической цепи равна алгебраической сумме отдельных разностей (скачков) потенциалов, существующих на границах раздела между различными фазами, образующими цепь. Так, ЭДС элемента Якоби — Даниэля, записанного с учетом этих скачков в виде

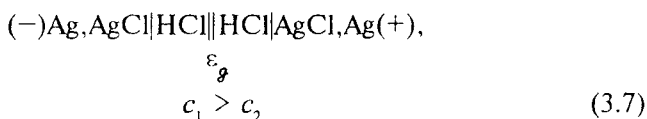


будет равна:

$$E = \varepsilon_{+} - \varepsilon_{-} + \varepsilon_{\vartheta} + \varepsilon_{\kappa}. \quad (3.6)$$

Здесь ε_{+} и ε_{-} — разности потенциалов между электродами и растворами, называемые электродными потенциалами; ε_{κ} — контактная разность потенциалов на границе цинковый электрод — медная проволока, соединяющая его с цепью. Наконец, через ε_{ϑ} обозначим диффузионный потенциал, который в данном случае обусловлен разностью в подвижностях ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} на границе двух растворов ($\lambda_{\text{Zn}^{2+}, \infty} = 52,8$ и $\lambda_{\text{Cu}^{2+}, \infty} = 56,6$ см²/Ом·г-экв) при одинаковой концентрации растворов.

Если же соприкасаются растворы одинаковых электролитов, но разной концентрации, например для цепи

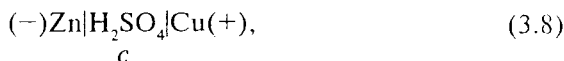


диффузионный потенциал обусловлен наличием градиента концентрации, способствующего потоку диффузии в направлении меньшей концентрации.

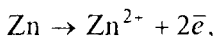
В самом общем случае, когда соприкасаются растворы различных электролитов и разной концентрации, диффузионные потенциалы будут обусловлены и разностью в подвижностях ионов, и градиентом концентрации.

Рассмотренная электрохимическая цепь Якоби — Даниэля обратима, поскольку протекающая в ней реакция может быть полностью обращена в противоположном направлении при приложении к ней противоположно направленной ЭДС, превышающей ЭДС цепи хотя бы на бесконечно малую величину.

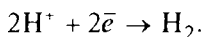
Примером необратимой цепи является элемент Вольта



в котором при работе на аноде происходит процесс окисления цинка:



и на катоде — процесс восстановления ионов водорода:



Если приложить к такому элементу противоположно направленную ЭДС, хотя бы на бесконечно малую величину превышающую ЭДС самого элемента, на электродах будут происходить совершенно другие процессы. Так, на отрицательном электроде, который теперь (при электролизе) будет называться катодом, пойдет реакция восстановления водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$, а на положительном электроде (аноде при электролизе) будет растворяться (и окисляться) медь: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Рассмотрим работу обратимых цепей в равновесных условиях. За счет каких форм энергии производится в них электрическая работа (энергия)?

Наблюдая работу какого-либо гальванического элемента, можно заметить, что в элементе идет химическая реакция и что он во время работы нагревается или охлаждается. Поэтому естественно предположить, что источниками электрической работы являются тепловой эффект химической реакции и энергия окружающей среды.

Связь между тремя видами энергии получим, если используем уравнение Гиббса — Гельмгольца в следующей форме:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \quad (3.9)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; $T\Delta S$ — энергия окружающей среды.

В случае электрохимической цепи максимально полезная работа равна:

$$A'_m = -zFE = \Delta G, \quad (3.10)$$

где z — заряд иона; E — ЭДС цепи; F — постоянная Фарадея.

Очевидно, что, измеряя E и $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, можно определить не только

ΔG , но ΔS и ΔH реакции, происходящей в цепи. Действительно, из уравнений (3.9), (3.10) получим:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (3.11)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]. \quad (3.12)$$

Если уравнение (3.12) переписать относительно E :

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (3.13)$$

то из него следует, что $E = -\frac{\Delta H}{zF}$, если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$. В этом случае

вся электрическая работа цепи производится за счет теплового эффекта химической реакции.

Когда $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, то $E < -\frac{\Delta H}{zF}$, т.е. часть теплоты реакции

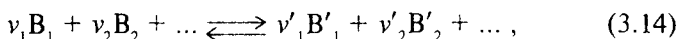
выделяется в окружающую среду и, если цепь изолирована от окружающей среды, избыток теплоты реакции расходуется на нагрев цепи.

Наконец, когда $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, $E > -\frac{\Delta H}{zF}$, т.е. электрическая

работа частично возникает за счет тепла окружающей среды, если цепь изолирована от среды, она охлаждается во время работы.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЦЕПЯМ

Для реакции, происходящей в электрохимической цепи, записанной как



уравнение изотермы реакции имеет вид:

$$\Delta G = -RT\left(\ln K_a - \ln \prod_i a_i^{\nu_i}\right), \quad (3.15)$$

где a_i — начальная неравновесная активность i -го реагента.

В соответствии с уравнением (3.10)

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_a - \ln \prod_i a_i^{v_i} \right), \quad (3.16)$$

и для стандартных условий, когда активности всех реагентов равны единице, получим:

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (3.17)$$

Тогда уравнение (3.16) можно представить следующим образом:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{(a_1')^{v_1} (a_2')^{v_2} \dots}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots} \right]. \quad (3.18)$$

При 25°C для одно-одновалентных электролитов ($z = 1$) это уравнение принимает вид:

$$E = E^\circ - 0,0257 \ln \left[\frac{a_1' a_2' \dots}{a_1 \cdot a_2 \dots} \right]. \quad (3.19)$$

§ 4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Можно с высокой точностью измерить ЭДС цепи, составленной из двух электродов, погруженных в раствор электролита. Однако нельзя ни измерить, ни вычислить абсолютную разность потенциалов на границе электрод — раствор.

Для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов, отнесенные к потенциалу некоторого, выбранного за стандартный.

В.Нернст предложил (1888) ввести в качестве условно-нулевого потенциал водородного электрода:

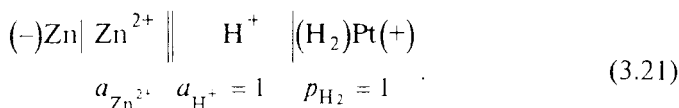


у которого давление продуваемого водорода было бы равно 1 атм, а концентрация ионов водорода в растворе (c_{H^+}) равнялась бы 1. Такой электрод он назвал стандартным водородным электродом. Однако в настоящее время за стандартный водородный электрод принимают электрод, в растворе которого не концентрация, а активность ионов водорода равна 1.

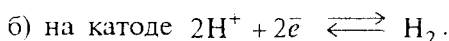
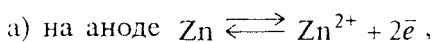
Электродным потенциалом любого другого электрода, включающего и раствор и по этой причине именуемого иногда полуэлементом, называют потенциал этого электрода по отношению к стандартному водородному.

Другими словами, за электродный потенциал любого электрода принимают ЭДС цепи, составленной из этого электрода и стандартного водородного. Обычно электродному потенциалу присваивают знак, одинаковый со знаком его заряда по отношению к стандартному водородному электроду.

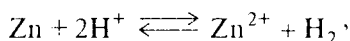
Рассмотрим в качестве примера цепь, состоящую из двух полуэлементов — цинкового и стандартного водородного:



При работе этой цепи будут идти процессы:



Суммарная реакция —



для которой ЭДС равна:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{Zn^{2+}} p_{H_2}}{a_{Zn} a_{H^+}^2} \right]. \quad (3.22)$$

Электродный потенциал цинкового электрода равен значению ЭДС цепи (3.21) с обратным знаком. Учитывая, что $a_{H^+} = a_{Zn} = p_{H_2} = 1$, получим из уравнения (3.22) уравнение Нернста — Тюринга:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (3.23)$$

выражающее зависимость электродного потенциала от активности катионов в растворе.

Если знак электродного потенциала (как у цинкового электрода) отрицательный, величина электродного потенциала будет уменьшаться с ростом активности катионов в растворе. Если же знак электродного потенциала положительный (как у медного электрода), величина электродного потенциала будет увеличиваться с ростом катионов в растворе¹.

¹ В цепи, составленной из медного и водородного электродов, ионы меди переходят из раствора на электрод.

Для анионов получим выражение электродного потенциала в виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (3.24)$$

Через ε° в обоих уравнениях обозначают потенциал электрода при активности его ионов в растворе, равной 1 (например, при $a_{Zn^{2+}} = 1$), и называют стандартным электродным потенциалом.

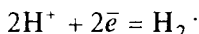
Стандартные электродные потенциалы являются характерными константами соответствующих электродов при определенной температуре. Так, при 25°C: $\varepsilon_{Zn^{2+}}^{\circ} = -0,763$ В; $\varepsilon_{Cu^{2+}}^{\circ} = 0,337$ В.

§ 5. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Чтобы изучить процессы, протекающие на каком-нибудь электроде, необходимо данный электрод сочетать с другими электродами, дающими определенный и хорошо воспроизводимый электродный потенциал. Такие вспомогательные электроды называются электродами сравнения. К ним относятся водородный, хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.

Водородный электрод (полуэлемент) состоит из платинированной платиновой пластинки (рис.85), опущенной в раствор, содержащий ионы водорода (кислоту), и омываемый током газообразного водорода.

На платиновом электроде происходит обычно реакция восстановления водорода:



Потенциал такого электрода равен в общем случае (когда $p_{H_2} \neq 1$ и $a_{H^{+}} \neq 1$):

$$\varepsilon_{H^{+}|H_2} = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{a_{H^{+}}^2}. \quad (3.25)$$

Высокая чувствительность водородного электрода усложняет работу с ним. Поэтому обычно пользуются хлорсеребряным и реже каломельным (из-за вредности ртути) электродами, для которых потенциалы по отношению к стандартному водородному известны и которые не капризны в работе.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряный электрод, покрытый слоем малорастворимого хлористого серебра

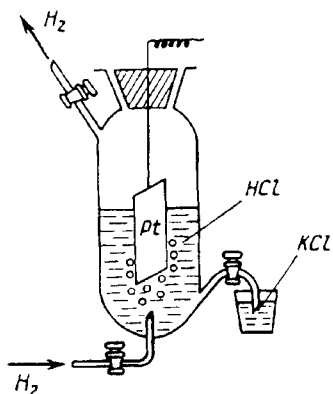


Рис.85. Общий вид водородного электрода

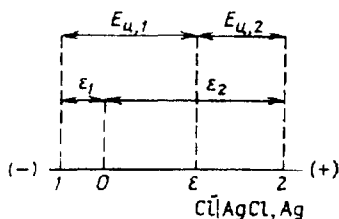


Рис.86. Схема пересчета потенциала некоторого электрода

(AgCl) и опущенный в раствор KCl или HCl (однонормальный или насыщенный).

Потенциал такого электрода, на котором протекает реакция



определяется уравнением

$$\varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (3.27)$$

Часто потенциал интересующего нас электрода, измеренный по хлорсеребряному электроду, требуется пересчитать относительно стандартного водородного электрода. Схема, приведенная на рис. 86, помогает такому перерасчету.

Так, если потенциал интересующего электрода (ε_1) отрицательнее, чем потенциал хлорсеребряного электрода, то ЭДС цепи, составленной из этих электродов, будет равна:

$$E_{\text{и},1} = \varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} - \varepsilon_1 \quad (3.28)$$

откуда

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} - E_{\text{и},1} \quad (3.28a)$$

В этом случае $\varepsilon_1 < 0$, если точка 1 лежит левее нуля, и $\varepsilon_1 > 0$, если эта точка лежит правее нуля.

Если рассматриваемый электрод имеет потенциал ε_2 , более положительный, чем потенциал хлорсеребряного электрода, то ЭДС цепи равна:

$$E_{ц,2} = \varepsilon_2 - \varepsilon_{Cl^- | AgCl, Ag} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_2 = E_{ц,2} + \varepsilon_{Cl^- | AgCl, Ag} \quad (3.29a)$$

и ε_2 будет всегда положительным.

§ 6. ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Электрохимические цепи, составленные из двух электродов того или иного вида, работающие за счет химических реакций, называются химическими цепями. К ним относятся элемент Якоби — Даниэля, элемент Вольта, нормальный элемент Вестона и многие другие.

Рассмотрим в качестве примера работу нормального элемента Вестона (рис.87).

Отрицательный электрод этого элемента состоит из насыщенного раствора кадмия в ртути (амальгамы), содержащего 12,5% Cd, и насыщенного раствора $CdSO_4$ в присутствии избытка кристаллов $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$.

Положительный электрод представляет собой пасту из ртути и соли Hg_2SO_4 , помещенную в раствор, насыщенный относительно $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$.

Схематически этот элемент можно изобразить в следующем виде:

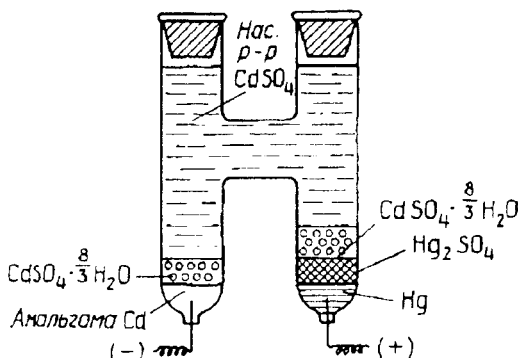
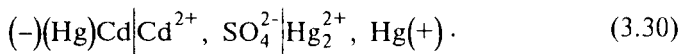
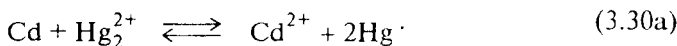


Рис.87. Общий вид нормального элемента Вестона

В этом элементе при его работе происходит реакция:



При кратковременных замыканиях он работает обратимо и устойчиво. Последнее обусловлено тем, что оба электрода находятся в насыщенных растворах. При 20°C его ЭДС $E=1,01830$ В, а при 25°C $E=1,01807$ В, т.е. температурный коэффициент нормального элемента Вестона отрицателен и очень мал.

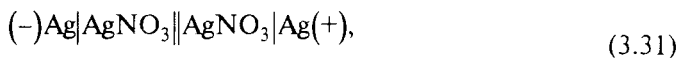
Достаточно высокое значение ЭДС и устойчивость в работе позволяют использовать его при измерении ЭДС других цепей компенсационным методом.

§ 7. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ

К концентрационным относят цепи, значения ЭДС которых обусловлены различием в концентрациях соприкасающихся амальгам или в давлениях газов в газовых цепях.

Цепи другого типа состоят обычно из одинаковых электродов, опущенных в раствор одного и того же электролита, но разной концентрации.

Примером концентрационных цепей такого типа может служить цепь



где $a_1 < a_2$. В такой цепи значение ЭДС

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \varepsilon_g = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_g, \quad (3.31)$$

где ε_1 и ε_2 — электродные, а ε_g — диффузионный потенциал.

Для каждого из серебряных электродов электродные потенциалы равны:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_1, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_2. \quad (3.32)$$

ЭДС такой цепи без учета диффузионного потенциала составит:

$$E' = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (3.33)$$

поскольку в концентрационных цепях $\varepsilon_1^\circ = \varepsilon_2^\circ$.

§ 8. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Чтобы получить полное выражение ЭДС для любой концентрационной цепи, надо учесть процессы, происходящие на гра-

нице между растворами разной концентрации. В цепи вида (3.31) из раствора с большей активностью (a_2) ионы Ag^+ и NO_3^- диффундируют в раствор с меньшей концентрацией (a_1). Однако вследствие того, что ионы NO_3^- обладают большей подвижностью ($\lambda_{\text{NO}_3, \infty} = 71,4 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв}$), чем ионы Ag^+ ($\lambda_{\text{Ag}^+, \infty} = 61,9 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв}$), слева от границы раздела двух растворов накапливается больше ионов NO_3^- , чем ионов Ag^+ . Возникает скачок потенциала, который затем замедляет переход ионов NO_3^- .

Разность потенциалов, возникающая на поверхности раздела между двумя растворами, различающимися или по виду растворенного вещества или (и) по его концентрации, называется диффузионным потенциалом. Диффузионные потенциалы обычно невелики ($\varepsilon_g \leq 0,08 \text{ В}$) и зависят от разности в подвижностях ионов и в концентрациях соприкасающихся растворов.

М. Планк (1890), а затем П. Гендерсон (1907) вывели уравнение для расчета диффузионных потенциалов в концентрационных цепях этого типа:

$$\varepsilon_g = \pm \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.34)$$

В применении к цепи (3.31) это уравнение приобретает вид

$$\varepsilon_g = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.35)$$

Таким образом, полным выражением ЭДС концентрационной цепи (3.31) будет следующее:

$$E = E' + \varepsilon_g = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_g = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

или

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.36)$$

Если соприкасаются два раствора различных электролитов, но одинаковой концентрации, для расчета диффузионных потенциалов применяют уравнение Планка — Гендерсона в другом виде:

$$\varepsilon_g = \frac{RT}{F} \frac{(\lambda'_+ - \lambda'_-) - (\lambda_+ - \lambda_-)}{(z'_+ \lambda'_+ + |z'_-| \lambda'_-) - (z_+ \lambda_+ + |z_-| \lambda_-)} \ln \frac{(z'_+ \lambda'_+ + |z'_-| \lambda'_-)}{(z_+ \lambda_+ + |z_-| \lambda_-)}, \quad (3.37)$$

где подвижности λ_i и λ'_i отвечают ионам разных электролитов. Если же в электролитах имеется по одному одинаковому иону, уравнение (3.37) упрощается до вида

$$\varepsilon_{\varphi} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (3.38)$$

где λ_2 и λ_1 — теперь уже не подвижности ионов, а эквивалентные электропроводности соприкасающихся электролитов.

Диффузионные потенциалы возникают практически во всех электрохимических цепях. Однако их можно уменьшить почти до нуля, если между растворами поставить промежуточный соединительный сосуд (мостик) с насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 , ионы которых обладают одинаковыми подвижностями.

Благодаря большой концентрации ионы электролита из соединительного сосуда примерно с одинаковой скоростью диффундируют в оба раствора полуэлементов, препятствуя таким образом диффузии ионов из растворов полуэлементов.

В концентрационных цепях не происходит химических реакций, поэтому ЭДС таких цепей в соответствии с уравнением Гиббса — Гельмгольца равна

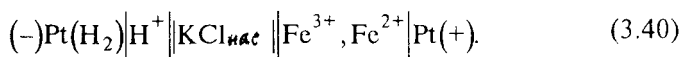
$$E = T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (3.39)$$

и возникает целиком за счет энергии окружающей среды.

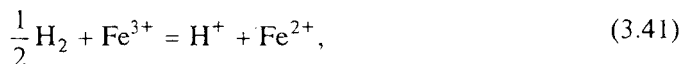
Поскольку для них всегда $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$, изолированная концентрационная цепь будет охлаждаться при работе ее за счет внутренней энергии системы.

§ 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЦЕПИ. РОЛЬ ε_i В ГЕОЛОГИИ

Электрический ток в таких цепях возникает за счет реакций окисления и восстановления, происходящих в растворе. Простым примером является цепь, составленная из стандартного водородного электрода и железного окислительно-восстановительного (редокс) электрода. Последний представляет собой полуэлемент, в котором платиновая пластинка опущена в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . Условно такую цепь можно записать в виде



В этой цепи идет процесс:



т.е. ионы железа Fe^{3+} восстанавливаются до состояния Fe^{2+} .

ЭДС этой цепи можно представить следующим образом:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{H^+} \cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \right]. \quad (3.42)$$

Электродный потенциал железного редокс-электрода (с учетом того, что в цепи $a_{H^+} = p_{H_2} = 1$) равен:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_h^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}, \quad (3.43)$$

где $\varepsilon_h^\circ = 0,771$ В при 20°C .

Поскольку

$$\varepsilon^\circ = \frac{RT}{F} \ln K_a, \quad (3.44)$$

стандартному значению редокс-потенциала железного электрода отвечает значение константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} = 2 \cdot 10^{13}.$$

Пример 3.1. Определить величину редокс-потенциала железного электрода в растворе, содержащем ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} с концентрациями $c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}} = 1/10$ при 20°C .

Решение. Из уравнения (3.43) находим:

$$\varepsilon_h = 0,771 - \frac{8,314 \cdot 293}{96485} \ln \frac{10}{1} = 0,771 - 0,0253 \cdot 2,3 = 0,713 \text{ В.}$$

Системы с большими положительными редокс-потенциалами являются окислителями по отношению к системам с менее положительными или отрицательными потенциалами. При контакте таких систем возникает реакция окисление \rightleftharpoons восстановление, ведущая к установлению общего окислительно-восстановительного потенциала с каким-то промежуточным значением.

Величина окислительно-восстановительного потенциала в природных водах отражает равновесное окислительно-восстановительное состояние всех находящихся в данной воде систем, содержащих элементы с переменной валентностью. Поэтому величина ε_h служит наиболее общим показателем окислительно-восстановительного режима вод и отражает условия их формирования.

Так, восходящие минеральные воды характеризуются обычно восстановительным состоянием, а в зоне выветривания происходят окислительные процессы. На величину редокс-потенциала вод большое влияние оказывает соприкосновение их с кислородом — основным окисляющим фактором земной поверхности.

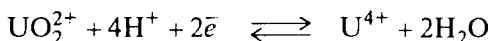
Многие окислительно-восстановительные реакции происходят с участием водородных ионов и зависят от их концентрации (от рН). По аналогии с уравнением (3.42) величина редокс-потенциала любой обратимой системы определится по формуле, наиболее часто используемой в гидрогеохимии:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_h^\circ - \frac{8,6 \cdot 10^{-5} T}{z} \ln \frac{c_{\text{восст}} c_{\text{H}^+}^m}{c_{\text{окисл}}} \quad (3.45)$$

Здесь z — число электронов; m — число ионов водорода, участвующих в реакции; $c_{\text{восст}}$ и $c_{\text{окисл}}$ — концентрации восстановленной и окисленной форм вещества.

Наиболее восстановленными из природных вод нашей страны оказались горячие воды Пятигорска ($\varepsilon_h = 0,06-0,080$ В), а наиболее окисленными — природные воды, доступные воздействию кислорода воздуха, например, нарзан из каптажного колодца в Кисловодске.

Пример 3.2. Вычислить редокс-потенциал системы



при рН = 1 ($c_{\text{H}^+} = 0,1$ н.) и соотношении концентраций

$c_{\text{UO}_2^{2+}} : c_{\text{U}^{4+}} = 10 : 1$, если при 20°C $\varepsilon_h^\circ = 0,42$ В.

Решение. Из уравнения (3.45) находим:

$$\varepsilon_h = 0,42 - \frac{0,0253}{2} \ln \frac{1}{10^{-4} \cdot 10} = 0,42 - 0,087 = 0,333 \text{ В.}$$

Диаграммы ε_h — рН (так называемые диаграммы Пурбе) широко используют при изображении полей устойчивости минералов в природных водах (рис. 88)¹.

Техника их построения и многочисленные примеры таких диаграмм приведены в рекомендуемой книге Гаррелса — Крайста (1968).

¹ В водных растворах в присутствии кислорода ε_h падает с ростом рН (см. пример 3.2)

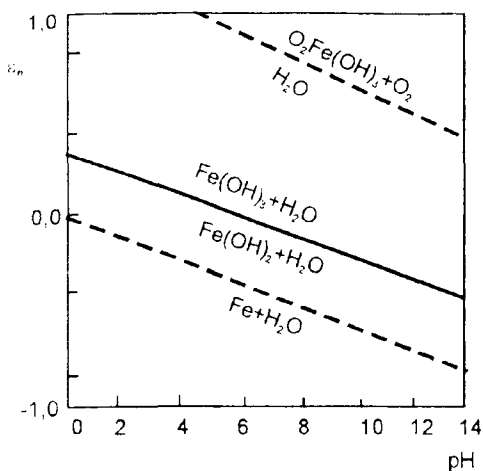
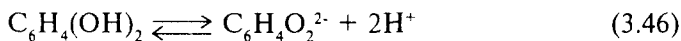


Рис.88. Диаграмма полей устойчивости окислов железа в воде при 25°C и 1 атм

§ 10. ХИНГИДРОННЫЙ ЭЛЕКТРОД. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH МЕТОДОМ ЭДС

Хингидронный электрод является окислительно-восстановительным электродом на основе органических соединений. Конструктивно — это полуэлемент, в котором платиновая проволока опущена в насыщенный раствор хингидрона в соляной кислоте. Хингидрон является эквимолекулярным соединением гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ и хинона $C_6H_4O_2$. Он слабо растворим в воде и в растворе частично диссоциирует на хинон и гидрохинон, который в свою очередь может диссоциировать как слабая кислота по уравнению



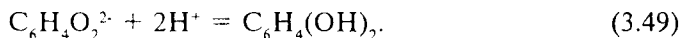
с константой диссоциации

$$K_a = \frac{a_{C_6H_4O_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{C_6H_4(OH)_2}} \quad (3.47)$$

Если составить цепь из стандартного водородного и хингидронного электродов, то в хингидронном электроде пойдет реакция восстановления хинона:



и далее



Электродный потенциал этого электрода будет равен

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}. \quad (3.50)$$

Поскольку $a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}$ при избытке хингидрона, из уравнения (3.49) получим:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (3.51)$$

Это выражение для потенциала хингидронного электрода можно переписать в виде

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}, \quad (3.52)$$

так как $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\frac{1}{2,3} \ln a_{\text{H}^+}$.

Для 20°C уравнение (3.52) имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - 0,058 \text{pH}, \quad (3.52a)$$

где $\varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} = 0,62 \text{ В}$.

Измеряя потенциал хингидронного электрода в растворах разной кислотности, можно определить pH среды:

$$\text{pH} = \left(\varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{хг}} \right) \frac{F}{2,3RT}; \quad (3.53)$$

отсюда при 20°C находим:

$$\text{pH} = \frac{\varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{хг}}}{0,058}. \quad (3.53a)$$

Обычно при определении pH раствора в качестве электрода сравнения используют не водородный, а хлорсеребряный электрод. В этом случае выражение для ЭДС цепи, составленной из хингидронного и хлорсеребряного электродов, равно:

$$E = \varepsilon_{\text{хг}} - \varepsilon_{\text{хл-ср}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - 0,058 \text{pH} - \varepsilon_{\text{хл-ср}}, \quad (3.54)$$

откуда

$$\text{pH} = \frac{\varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{хл-ср}} - E}{0,058}. \quad (3.54a)$$

Если сначала измерить ЭДС цепи, в которой хингидронный электрод находится в растворе с известной концентрацией H^+ -ионов, тогда ЭДС такой цепи будет, например, при $20^\circ C$ равна:

$$E' = \varepsilon_{\text{хг}}^\circ + 0,058 \lg a'_{H^+} - \varepsilon_{\text{хл-ср}} \quad (3.55)$$

Определив затем ЭДС подобной цепи с неизвестной концентрацией ионов водорода, можно вычислить из уравнений (3.54) и (3.55) значение рН неизвестного раствора. Для этой цели вычтем из уравнения (3.55) уравнение (3.54):

$$E' - E = 0,058(\lg a'_{H^+} + \text{pH}),$$

и решим получившееся уравнение относительно рН:

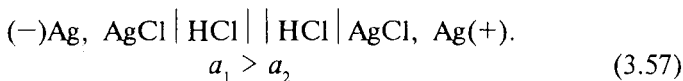
$$\text{pH} = \frac{E' - E}{0,058} - \lg a'_{H^+} \quad (3.56)$$

Простота в работе и воспроизводимость результатов являются большими преимуществами этого метода определения рН. Однако в щелочных средах (при $\text{pH} > 7$), где гидрохинон сильно диссоциирует, и в кислых растворах в присутствии окислителей или восстановителей этот метод не применяется. Для определения рН в таких растворах используют другие электроды и особенно стеклянный электрод, позволяющий измерять рН растворов вплоть до значений $\text{pH} \leq 14$ и в окислительно-восстановительных средах.

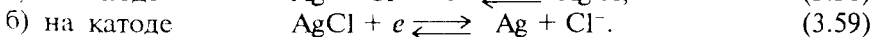
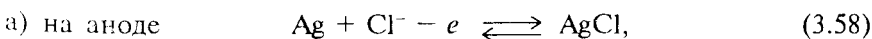
§ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ЭДС

Для определения чисел переноса методом ЭДС измеряют предварительно значения ЭДС двух аналогичных цепей: с переносом вещества через границу соприкосновения растворов и без переноса вещества.

Рассмотрим сначала цепь с переносом типа



В этой цепи идут следующие процессы:

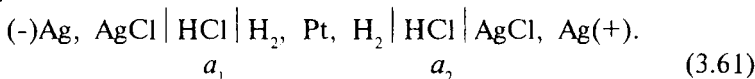


ЭДС такой цепи равна:

$$E_{\text{ц.п}} = \varepsilon_+ - \varepsilon_- - \varepsilon_g = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} + \frac{RT}{F} \frac{(\lambda_+ - \lambda_-)}{(\lambda_+ + \lambda_-)} \times \\ \times \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}. \quad (3.60)$$

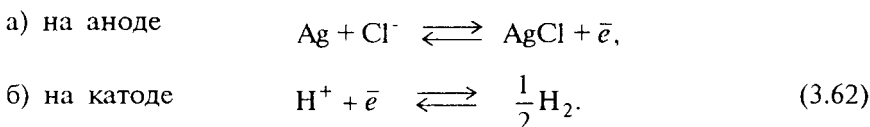
где индекс “ц.п” означает “цепь с переносом”.

Аналогичная цепь без переноса будет выглядеть следующим образом:

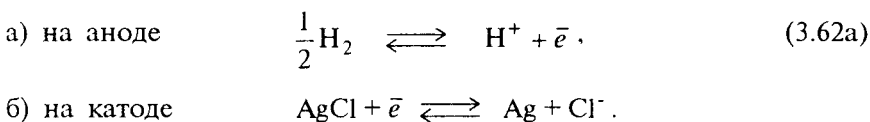


Здесь, как и выше, $a_1 > a_2$. Эту концентрационную цепь без переноса можно представить как сдвоенную химическую цепь, составленную из двух независимых химических цепей.

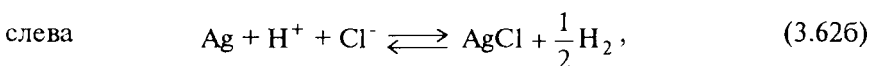
На электродах первой цепи протекают следующие процессы:



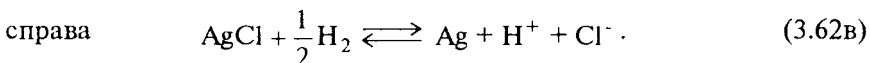
Во второй цепи отмечаются противоположно направленные процессы:



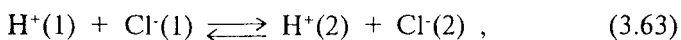
В результате идут реакции в первой цепи:



а во второй цепи:



Суммарной реакцией в такой концентрационной цепи без переноса будет следующая:



где цифры в скобках указывают на номер одинарной химической цепи в сдвоенной цепи (3.61).

ЭДС всей цепи без переноса будет равна:

$$E_{\text{ц.б.п}} = E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}, \quad (3.64)$$

где индекс “ц.б.п” означает “цепь без переноса”.

Из сопоставления выражений (3.64) и (3.60) получаем:

$$t_+ = E_{\text{н.п}} / E_{\text{ц.б.п}}. \quad (3.65)$$

§ 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ МЕТОДОМ ЭДС

Если в левой половине цепи без переноса (3.61) принять, что $(a_{\pm})_1 = 1$ и $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, то ЭДС левой цепи и ЭДС всей цепи без переноса будут равны соответственно:

$$E_1 = \varepsilon_{\text{H}^+ | \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl, Ag}}^{\circ} \quad (3.66)$$

$$\text{и } E_{\text{ц.б.п}} = E_2 - E_1 = E_2 + \varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl, Ag}}^{\circ} = -\frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_2. \quad (3.67)$$

Поскольку $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$, то выражение (3.67) можно переписать в виде

$$E_2 + \frac{2RT}{F} \ln(m_{\pm})_2 = -\varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl, Ag}}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm})_2. \quad (3.68)$$

Изобразив теперь зависимость $E_2 + \frac{2RT}{F} \ln(m_{\pm})_2$ от $(m_{\pm})_2^{1/2}$

на рис. 89, находим, что при $(m_{\pm})_2 = 0$ ($\gamma_{\pm})_2 = 1$, откуда

$$OA = -\varepsilon_{\text{Cl}^- | \text{AgCl, Ag}}^{\circ} = -0,222 \text{ В при } 25^{\circ}\text{C}.$$

Учитывая это значение отрезка OA , из уравнения (3.68) получим выражение для расчета средних коэффициентов активности ионов H^+ и Cl^- в растворах разной моляльности $(m_{\pm})_2$ при 25°C :

$$-\ln(\gamma_{\pm})_2 = \frac{0,222 + E_2}{0,0514} + \ln(m_{\pm})_2. \quad (3.69)$$

В этом выражении $0,0514 = \frac{2RT}{F}$ при 25°C .

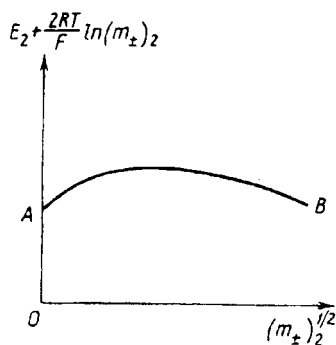


Рис.89. Зависимость $E_2 + \frac{2RT}{F} \ln(m_{\pm})_2$ от $(m_{\pm})_2^{1/2}$

В общем случае для концентрационной цепи без переноса, содержащей два раствора соли $M_{v_+} A_{v_-}$ различной концентрации, выражение для расчета среднего коэффициента активности одного раствора соли (при $(a_{\pm})_1 = 1$) сведется к виду

$$-\ln(\gamma_{\pm})_2 = \frac{E_2 - E^{\circ}}{vRT/zF} + \ln(m_{\pm})_2, \quad (3.69a)$$

где $v = v_+ + v_-$ и $(m_{\pm})_2 = v_{\pm} m_2$.

§ 13. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если к какому-либо электроду, например к серебряному, опущенному в раствор AgNO_3 с концентрацией c° (в объеме), приложить небольшую разность потенциалов, то электродный потенциал, вычисленный по уравнению Нернста — Тюринга,

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c^{\circ}, \quad (3.70)$$

уменьшится до значения

$$\varepsilon' = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c^{(s)}. \quad (3.70a)$$

Разность потенциалов

$$\varepsilon' - \varepsilon = \Delta\varepsilon = \eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{(s)}}{c^{\circ}} \quad (3.71)$$

называется перенапряжением или поляризацией и обусловлена различными причинами замедления электрохимического процесса выделения (или разложения) веществ на электродах. Здесь $c^{(s)}$ — концентрация ионов серебра в диффузионном слое вблизи

поверхности электрода. Она меньше концентрации таких же ионов в объеме вследствие восстановления части ионов серебра на катоде.

В результате этого при прохождении тока у катода возникает градиент концентрации, вызывающий диффузию ионов к поверхности электрода. В стационарных условиях, когда количество подводимых ионов в единицу времени будет равно количеству ионов, исчезающих в результате реакции согласно закону Фика получим:

$$\frac{dn_i}{dt} = DS \frac{(c^\circ - c^{(s)})}{\delta}. \quad (\text{уравнение (3.2), разд. II})$$

Умножая dn_i/dt на zF и деля на S , получим плотность тока, текущего к электроду:

$$i = zFD \frac{(c^\circ - c^{(s)})}{\delta}. \quad (3.72)$$

При увеличении подводимого тока концентрация $c^{(s)}$ уменьшается и при некотором его значении, называемом предельным током диффузии, становится равной нулю. В этом случае уравнение (3.72) приобретает вид

$$i_g = \frac{zFD}{\delta} c^\circ, \quad (3.72a)$$

где i_g — предельный ток диффузии.
Из уравнений (3.72), (3.72a) находим:

$$c^{(s)} = c^\circ \left(1 - \frac{i}{i_g}\right). \quad (3.73)$$

Сопоставляя уравнения (3.71) и (3.73), получим выражение для концентрационной поляризации:

$$\eta = \Delta\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_g - i}{i_g} \right). \quad (3.74)$$

Так как в процессах электролиза часто применяют токи большой плотности, то возникают большие значения концентрационной поляризации. Для их уменьшения применяют обычно перемешивание растворов (расплавов) электролитов.

§ 14. ОСНОВЫ ПОЛЯРОГРАФИИ

Полярografie называют метод, предложенный Я.Гейровским (1922) и заключающийся в проведении электролиза в

ячейке (электролизере), одним из электродов которой является капельный ртутный электрод, вторым — служит обычно ртутный электрод с очень большой поверхностью, потенциал которого не меняется при пропускании тока.

В этом случае изменение приложенного напряжения будет равно изменению потенциала капельного электрода. По мере увеличения прилагаемого внешнего напряжения сначала весь ток идет на зарядку электрода (его двойного электрического слоя), поэтому ток в цепи не идет, следовательно, не идет и электрохимический процесс.

Затем, при определенном значении приложенного напряжения (точка *a* на рис. 90) происходит увеличение тока, что соответствует началу окислительно-восстановительного процесса на электроде.

По мере роста напряжения ε и тока i концентрация частиц вблизи поверхности уменьшается и наступает концентрационная поляризация. При $c^{(s)} = 0$ плотность тока (в точке *b*) достигает максимального значения.

Вся поляризационная кривая имеет вид волны и называется полярографической кривой (волной), или полярограммой. Высота кривой характеризует диффузию вещества к электроду. Она непосредственно связана с концентрацией ионов в растворе.

Разность потенциалов, отвечающая половине плотности диффузионного тока, называется потенциалом полуволны. Для концентрационной поляризации на капельном электроде было получено выражение

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\bar{i}_g - \bar{i}}{i} \right), \quad (3.75)$$

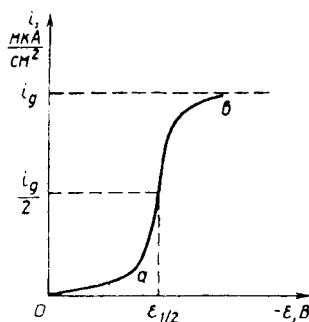


Рис.90. Зависимость плотности тока от приложенного напряжения

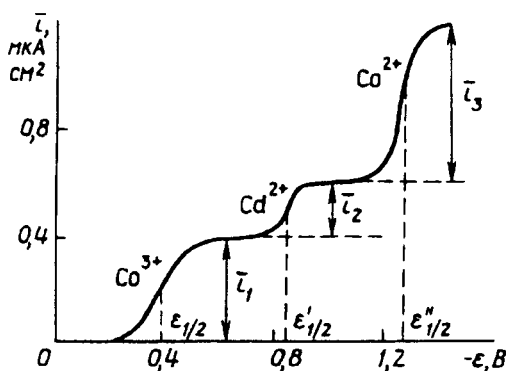


Рис.91. Полярграфическая кривая в растворе нескольких видов ионов

где \bar{i} и \bar{i}_d — средние плотности тока и диффузионного тока; $\epsilon_{1/2}$ — потенциал полуволны, определяемый природой разряжающихся ионов, а не их концентрацией.

Если в растворе имеется одновременно несколько ионов равного вида и с разной концентрацией, то полярграфическая волна будет иметь вид ломаной кривой (рис.91).

Концентрация присутствующих в растворе ионов определяется высотами соответствующих волн, а природа ионов — потенциалами полуволн.

§ 15. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДАХ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Коррозией называется разрушение материала в результате его взаимодействия с окружающей средой. Начиная с поверхности, взаимодействие при значительном развитии может распространиться в глубь материала.

Электрохимическая коррозия проявляется вследствие возникновения и работы гальванических элементов. Это происходит при соприкосновении двух различных металлов с водой или другой жидкостью (жидкостная коррозия), с влажным воздухом или другими газами (атмосферная коррозия).

При работе такого коррозионного элемента анодом является более активный элемент, посылающий ионы в раствор, например цинк в паре с железом. На катодных участках происходит разрядка ионов или атомов, способных восстанавливаться, или, как говорят, происходит деполаризация, например, ионов железа в паре с цинком.

На течение коррозии сильное влияние оказывает рН среды вследствие водородной или кислородной деполаризации (рис.92).

Повышение чистоты материала (металла) — один из способов снижения скорости его коррозии. Поскольку коррозия всегда начинается с поверхности металла, все способы защиты заключаются в создании защитного покрытия на поверхности металла, изолирующего его от разрушающего действия внешней среды.

Одним из основных методов защиты металла от коррозии является протекторная защита его другим металлом, расположенным левее в ряду напряжений. Примером такой защиты является цинкование железных изделий. В образующейся электрохимической цепи железо является катодом, а цинк (иногда магний или алюминий) — анодом. Протектор постепенно растворяется, и его надо периодически заменять.

Часто для защиты от коррозии используют так называемую пассивацию металлов, которая заключается в нанесении на металл химическим или электрохимическим путем оксидных, фосфатных и других пленок.

В последнее время для замедления коррозии широко применяются ингибиторы — вещества, заметно снижающие скорость коррозии при адсорбции их на поверхности металла.

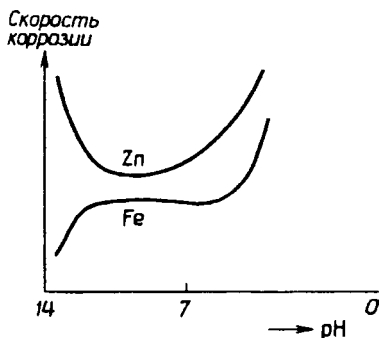


Рис.92. Зависимость скорости коррозии от pH среды

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. Минск, 1981.
Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. М., 1980.
Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. М., 1963. Т. 1, 2.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Раздел I

- Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М., 1978.
Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., 1968.
Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М., 1975.

Раздел II

- Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М., 1995.
Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., 1976.

Раздел III

- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М., 1987.
Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1975.

Справочники

- Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1978—1982. Т. 1—4.
Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., 1971.

Задачники

- Шехобалова В.И., Вендилло В.П., Семиохин И.А. Методическая разработка семинарских занятий по термодинамике. М., 1984. Ч. 1, 2.
Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
Стромберг А.Г. и др. Сборник примеров и задач по электрохимии. Томск, 1962.

- Абсолютная
 скорость движения ионов 222
 энтропия 35
 Абсорбция газа 114
 Авогадро число 42
 Автокаталитические реакции 208
 Адиабатный процесс 12
 Адсорбаты 148
 Адсорбенты 148
 Адсорбционное равновесие 148
 уравнение Гиббса 151
 Адсорбционные коэффициенты 195
 Адсорбция
 вещества 148
 изотермы 148
 — уравнения 148
 мономолекулярная 148
 полимолекулярная 149
 предельная 148
 Азеотропные смеси 109
 Активация
 энергия 175
 — опытная 178
 — классическая 178
 Активность
 компонента раствора 105
 коэффициент 52, сл.
 средняя 213
 электролитов 212
 Активные столкновения 177
 Альбит 86, сл.
 Анализ физико-химический 147
 Анортит 86, сл.
 Аррениуса
 теория электролитической
 диссоциации 209
 уравнение для константы
 скорости 175
 Атермальные растворы 108
 Барта геологический термометр 113
 Берглю уравнение 53
 Больцмана
 закон распределения 211
 постоянная 25, 42
 уравнение 41
 Борна-Хабера цикл 19
 Бренстеда уравнение 215
 Брунауэра—Эммета—Теллера
 уравнение 149
 Ван-дер-Ваальса уравнение 52
 Ван-Лаара
 теория 108
 формула 107
 Ван-Рейна точка 145
 Вант-Гоффа уравнения 68, 122
 Вариантность системы 127
 Вероятность термодинамическая 40
 Взаимные коэффициенты Онзагера 156
 Взаимодействие электростатическое 211
 Внутренняя энергия 7, сл.
 Водородный показатель 220
 Волластонит 135, сл.
 Время полупревращения 180
 Высаливания коэффициент 115
 Вязкости коэффициент 226
 Газы
 адсорбция 151, сл.
 давление 10
 идеальные 10, сл.
 растворимость в жидкостях 113
 расширение 10
 реальные 52
 — летучесть 52
 теплоемкость 22, сл.
 уравнения состояния 11, 52, 53
 Гальванические элементы
 Вольта 233
 нормальный Вестона 240
 Якоби—Даниэля 232
 Гаммета функция кислотности 221
 Гейровского метод полярографии 252
 Геленит 133
 Гельмгольца энергия 42, сл.
 Генри
 закон 114
 константа 113
 Геологический термометр 113, 131
 Гесса закон 14
 Гетерогенные
 равновесия 125, сл.

- реакции 190, сл.
- системы 65, 125 сл.
- Гиббса
 - адсорбционное уравнение 151
 - правило фаз 126
 - фундаментальное уравнение 54
 - энергия 44, сл.
- Гиббса—Гельмгольца уравнение 48
- Гиббса—Дюгема уравнения 98
- Гиббса—Коновалова законы 109
- Гиббса—Розебума треугольные диаграммы состояния 141
- Гидратации теплота 20
- Гидрогеохимия 163
- Гидротермальные растворы 84
- Гитторфа метод 229
- Графические методы расчета функций состояния 16, сл.
- Гротгуса эстафетный механизм перескока протока 228
- Давление
 - критическое 52
 - насыщенного пара 93, 99
 - зависимость от температуры 93
 - парциальное 100
 - приведенное 52
- Дальтона закон 102
- Дебая
 - уравнение для теплоемкости 25
 - характеристическая температура 25
- Дебая—Гюккеля предельный закон 214
- Диаграмма
 - Ньютона—Должа 52
 - Пурбе 245
- Диаграмма состояния 101
 - воды 128
 - давление пара—состав раствора 101, сл.
 - двойных систем 101, сл.
 - однокомпонентных систем 127
 - плоская 127
 - серы 131
 - тройных систем 139
 - прямоугольные 139
 - треугольные 140, сл.
 - фосфора 131
- Дивергенция вектора 166
- Диопсид 147
- Диссоциация
 - слабых электролитов 210
 - степень 210
 - теория Аррениуса 209
- Диффузионный потенциал 241
- Диффузия
 - газов, жидкостей 191
 - коэффициент 191
- Доля
 - массовая 88
 - молярная 88
- Дюгема—Маргулеса уравнение 99
- Дюлонга—Пти правило 24
- Естественные
 - переменные 46
 - процессы 157
- Жидкости
 - взаимная растворимость 111
 - диффузия 188
- Законы
 - аддитивности Кольрауша 227
 - Генри 114
 - Гесса 14
 - Гиббса—Коновалова 109
 - Дальтона 102
 - Дебая—Гюккеля 214
 - действующих масс 55
 - ионной силы 212
 - Кирхгофа 26
 - кубов Дебая 26
 - Кулона 211
 - Ома 158, 222
 - разведения Оствальда 230
 - распределения
 - Больцмана 211
 - Нернста—Шилова 112
 - Рауля 99
 - Рауля—Генри 100
 - о соответственных состояниях термодинамики 52
 - второй 30
 - нулевой 13
 - первый 7
 - третий 74
 - Фика 159, 191
 - электролиза Фарадея 221
- Идеальные
 - газы 10, сл.
 - кристаллы 35
 - растворы 99, сл.
- Изобарный процесс 11, сл.
- Изобары реакции уравнение 68
- Изоморфизм 86
- Изотерма
 - адсорбции 148
 - химической реакции 58
- Изотермический процесс 11, сл.

- Изохорный процесс 10, сл.
 Изохоры реакции уравнение 68
 Ингибиторы 255
 Инконгруэнтное плавление 136
 Ионная
 атмосфера 212
 сила 85, 212
 — закон 213
 Ион-ионное взаимодействие 210
 Истинные молекулярные растворы 88
- Кальцит** 136
Канкринит 137
Катализ 207
Кинетика
 диффузии 191, сл.
 кристаллизации 196
 химическая 170
 — основной постулат 173
 химических реакций
 — гомогенных 178
 — гетерогенных 190
 — обратимых 184
 — односторонних 178, сл.
 — в потоке 201
 — топохимических 197
- Кирхгофа закон** 27
Кислотность среды 221
Клайперона—Клаузиуса уравнение 91
Клайперона—Менделеева уравнение 11
Клаузиуса некомпенсированная теплота 153
Коллигативные свойства растворов 122
Кольрауша закон аддитивности 227
Кольрауша—Онзагера уравнение 226
Комбинирование равновесий 64
Компонент, определение 87, 126
Конгруэнтное плавление 135
Конноды (ноды) 111
Константа
 Больцмана 25, 42
 Генри 113
 диссоциации 210
 криоскопическая 121
 Планка 25
 равновесия 58, сл.
 скорости реакции 173
 эбулиоскопическая 121
- Контрольная поверхность** 6
Концентрационная поляризация 251, сл.
Концентрация
 объемно-молярная (молярность) 88
 на поверхности 195, сл.
- Коррозия**
 атмосферная 254
 жидкостная 254
 защита, ингибиторы 255
Котектические кривые 146
Коэффициенты
 активности 52, сл.
 — методы определения 122, 250
 Бунзена 114
 высаливания 115
 вязкости 226
 Генри 113, 165
 диффузии 191
 распределения 112
 теплопроводности 159
- Кремнезем** 146
Кривые
 котектические 146
 перитектические 146
 пограничные 142
 реакционные 146
- Криоскопия** 122
Кристаллизации скорость 197
Критические величины 52, сл.
 давление 52
 коэффициент сжимаемости 52
 температура 52
 точка срастворения 111
- Крокетный механизм перескока протона в растворе** 228
- Лейцит** 146
Ленгмюра уравнение изотермы адсорбции 148
Летучесть реальных газов 52
Линия
 ликвидуса 132
 солидуса 133
- Локальная функция диссипации** 154
- Максимальная работа** 9, 43, сл.
Мариалит 86
Мейонит 86
Метасоматоз 87
Метастабильное состояние 129
Методы
 Гейровского 252
 Гитторфа 229
 движущейся границы 229
 Колмогорова—Ерофеева 199
 компенсационный 241
 наименьших квадратов 93
 пересечений 96
 радиоактивных индикаторов 187
 Симпсона 35
 ЭДС 246, сл.

- Механизм перескока протона в растворе
 крюкетный по Берналу 228
 эстафетный по Гроттусу 228
 Минеральная ассоциация 84
 Мирабилит 139
 Молекулярность реакции 174
 Мольная доля 88
 Моляльность 88, сл.
 средняя 213
 Молярность 88
 Моноклинная сера 131
 Мономолекулярные реакции 174
 Монотропные превращения 129

 Насыщенный пар 93, сл.
 — давление 93, сл.
 — зависимость от температуры 93
 Некомпенсированная теплота по
 Клаузиусу 153
 Неравновесные процессы 9, 38
 термодинамика 152
 Нернста тепловая теорема 72
 Нернста—Тюрина уравнение 237
 Нернста—Шилова закон распределения
 112
 Нефелин 136
 Ноды 111

 Области
 диаграмм состояния 129, сл.
 диффузионная 194
 кинетическая 194
 Обобщенные
 координаты 12
 потоки 155
 силы 12, 155
 Ограниченная взаимная растворимость
 жидкостей 111
 Однородные
 состояния 153
 функции первого порядка 150
 Окислительно-восстановительные
 потенциалы 244
 цепи 243
 Окружающая среда 6, сл.
 Онзагера теорема взаимности 156
 Ортоклаз 113, 138
 Осмотическое давление 122
 Основной постулат химической
 кинетики 173
 Отклонения от закона Рауля—Генри
 отрицательные 106
 положительные 106

 Параметры
- интенсивные 12
 процесса 6
 состояния 6
 экстенсивные 12
 Парциальные величины 95
 давление 100
 методы определения 96
 объем 96
 свободная энергия 54
 теплоемкость 96
 Пассивация металлов 255
 Перенапряжение 251
 Переохлаждение 129
 Период полураспада 180
 Перитектика 136
 Перитектические кривые 146
 Плавление
 точка 135
 инконгруэнтное 136
 Плаггиоклазы 86, 147
 Планка
 постоянная 25
 постулат 35
 Планка—Ван-Лаара уравнение 117
 Поверхностное натяжение 12, 150, сл.
 Поверхностно-активные вещества 151
 Поверхность ликвидуса 142
 Повышение точки кипения 122
 Пограничные кривые 142
 Подвижность ионов 227
 Полиморфные превращения 50, 131
 Поля
 диаграмм состояния 129
 устойчивости минералов 246
 Поляризация концентрационная 253
 Поляризация концентрационная 251
 Полярнография 252
 Понижение температуры замерзания 121
 Порядок реакции 173
 способы определения 187
 Постоянные (см. константы, коэф-
 фициенты, числа)
 Больцмана 25, 42
 осциллятора силовая 25
 Планка 25
 универсальная газовая 11
 Постулаты
 Клаузиуса 30
 Планка 35
 химической кинетики 173
 Потенциалы
 диффузионные 242
 окислительно-восстановительные
 244

- полувольты 253
- редокс 244
- скачки 233
- химические 53, сл.
- электродные 233, 237
- Потерянная работа 155
- Правила (см. также законы)
 - Дюлонга—Пти 24
 - Мак Иннеса 216
 - произведений 64
 - рычага 104
 - Трутона 38
 - фаз Гиббса 126
- Предельный
 - закон Дебая—Гюккеля 214
 - ток диффузии 252
- Приведенные
 - давление 52
 - температура 52
 - энергия Гиббса 74, сл.
- Принципы
 - Ле Шателье—Брауна 55
 - независимости реакций 184
- Пробег реакции 56
- Проводимость униполярная 230
- Произведение
 - ионное воды 85, 219
 - правило 64
 - растворимости 85, 217
- Процессы
 - адиабатный 12
 - естественный 157
 - изобарный 11
 - изотермический 11
 - изохорный 10
 - круговой 8
 - неравновесный 9
 - отрицательный 30
 - положительный 30
 - равновесный 9
 - самопроизвольный 30
 - условия протекания 47
- Путь кристаллизации 134
- Работа
 - гальванического элемента 234
 - максимальная 9, 43
 - механическая 7
 - расширения идеального газа 9
 - адиабатного 12
 - изобарного 11
 - изотермического 11
- Радиусы ионов 216
- Равновесия
 - адсорбционное 148
 - бинарный раствор — пар 99, сл.
 - влияние давления 77
 - влияние температуры 67
 - гетерогенные 125, сл.
 - в изолированных системах 47
 - комбинирование 64
 - константа 58, сл.
 - в неизолированных системах 47
 - реакций изотопного обмена 62
 - сложные 82, сл.
 - условия 47
 - фазовые 89
- Равновесный выход 80
- Растворимость в жидкостях
 - газов 113
 - жидкостей ограниченная 111
 - твердых тел 115
 - влияние давления 117
 - влияние температуры 117
- Растворы 87, сл.
 - azeотропные 109
 - атермальные 108
 - идеальные 99, сл.
 - реальные 105
 - регулярные 108
 - совершенные 100
 - электролитов 209
- Рауля закон 99
- Рауля—Генри закон 101
- Реакции
 - автокаталитические 208
 - бимолекулярные 174
 - второго порядка 181
 - изотопного обмена 62
 - мономолекулярные 174
 - нулевого порядка 196
 - обратимые 184, сл.
 - односторонние 172, сл.
 - параллельные 184
 - первого порядка 178, 196
 - порядок 173
 - последовательные 184
 - простые 178
 - в растворах, лимитируемые диффузией 188
 - сложные 183
 - сопряженные 184
 - третьего порядка 183
 - топохимические 197
 - тримолекулярные 174
 - цепные 184
- Реакционные кривые 146
- Регулярные растворы 108
- Редокс-потенциалы 244
- роль в геологии 245

- Режим
 - идеального вытеснения 201
 - идеального перемешивания 201
- Релаксационный эффект 226
- Робинсона—Стокса уравнение 226
- Родонит 138
- Свободная энергия 42
- Связанная энергия 44
- Седловидная точка 145
- Сингулярная точка 136
- Системы
 - гетерогенные 65
 - гомогенные 87
 - закрытые 6
 - изолированные 6, 31
 - открытые 6
 - стандартизации состояния растворов
 - несимметричная 123
 - симметричная 123
- Скаполиты 86
- Скарны 87
- Скорость
 - адсорбции 195
 - диффузии 191
 - кристаллизации 197
 - химической реакции 170
 - гетерогенной 191, сл.
 - влияние температуры 174
 - истинная 171
 - константа 173
 - средняя 170
 - удельная 173
 - экспериментальное определение 186
- Сложные равновесия 82
- Собственные коэффициенты Онзагера 156
- Соединительный мостик 243
- Сольватации теплота 20
- Соответственных состояний закон 52
- Соотношение взаимности Онзагера 156
- Состояние
 - идеального газа 11
 - метастабильное 129
 - однородное 153
 - параметры 6
 - равновесное 46, 153
 - стандартное 15
 - стационарное 152
 - уравнения 11, 52, 53
- Стандартные
 - свободные энергии реакций 59, 79
 - состояния 15
 - теплоты образования 15, 75
 - электродвижущие силы (ЭДС) 23 сл.
 - электродные потенциалы 237
 - энтропии 36, 75
- Степень
 - диссоциации 80, 210
 - заполнения поверхности 148
 - превращения 198
 - свободы 126
- Сумма по состояниям
 - молекулы (атома) 63
 - связь с константой равновесия 63
- Сфен 142
- Твердое тело
 - теплоемкость 24
 - по Дебаю 25
 - по Эйнштейну 25
- Твердые растворы
 - с неограниченной растворимостью 137
 - с разрывом сплошности 137
- Температура
 - замерзания раствора 119
 - кипения растворов 103
 - кристаллизации 119
 - критическая 52
 - плавления 131
 - приведенная 52
 - фазового перехода 91
 - характеристическая 25
 - по Дебаю 25
 - по Эйнштейну 25
- Теоремы
 - взаимности Онзагера 156
 - равностороннего треугольника 140
 - тепловая Нернста 72
- Теория
 - Аррениуса 209
 - Ван-Лаара 108
 - Дебая—Гюккеля 211
- Тепловой эффект процесса 13, сл.
- Теплота
 - гидратации 20
 - образования 16
 - парообразования 92, 116
 - плавления 92, 116
 - растворения 20
 - сгорания 16
 - сублимации 116
 - фазового перехода 91
- Теплоемкость
 - идеальных газов 23
 - истинная 21

- мольная 21
- парциальная 96
- при постоянном объеме 22
- при постоянном давлении 22
- средняя 21
- твердых тел 24, сл.
- от температуры
- зависимость 22, сл.
- удельная 21
- Термодинамика**
 - неравновесных процессов 152, сл.
 - химическая 6, сл.
 - электрохимических цепей 234
- Точки**
 - Ван-Рейна 145
 - плавления 135
 - конгруэнтная 135
 - седловидная 145
 - сингулярная 136
 - тройная 127
 - фигуративная 104
 - эвтектическая 133
- Триангуляция 144**
- Трутона правило 38**
- Уравнения**
 - Аррениуса 175
 - Бертло 53
 - Больцмана 41
 - Бренстеда 215
 - Брунауэра—Эммета —Теллера 149
 - Ван-дер-Ваальса 52
 - Ван-Лаара 107
 - Вант-Гоффа
 - изобары и изохоры
 - реакций 68
 - осмотического давления 122
 - Гиббса
 - адсорбционное 151
 - (правило фаз) 126
 - фундаментальное 54
 - Гиббса—Гельмгольца 48
 - Гиббса—Дюгема 98
 - Дебая
 - теплоемкостей 25
 - кинетики реакций в растворах 189
 - Дебая—Гюккеля 214
 - динамики химических реакций 202
 - Дюгема—Маргулеса 99
 - изобары реакции 68
 - изотермы
 - адсорбции 148
 - химической реакции 58, 235
 - изохоры реакции 68
 - Клайперона—Клаузиуса 91
 - Клайперона—Менделеева 11
 - Кольрауша—Онзагера 226, сл.
 - материального баланса 168
 - непрерывности 203
 - Нернста—Тюрина 237
 - Онзагера 156
 - Планка—Ван-Лаара 117
 - Планка—Гендерсона 242
 - Робинсона—Стокса 226
 - связей 125
 - Сеченова 115
 - Смолуховского 189
 - состояния
 - идеальных газов 11
 - реальных газов 52, 53
 - Стокса—Эйнштейна 190
 - Фурье 159
 - Шредера 117
 - Щукарева 192
 - Эйнштейна 25
 - энергетического баланса 168
- Фаза, определение 89**
- Фазовые**
 - переходы 89
 - равновесия 89
- Фарадея законы электролиза 221**
- Фаялит 138**
- Феноменологические коэффициенты**
 - Онзагера 156
- Фигуративная точка 104**
- Физико-химический анализ 147**
- Фика закон 160, сл.**
- Формулы (см. уравнения)**
- Форстерит 138**
- Фундаментальное уравнение Гиббса 54**
- Функции**
 - кислотности Гаммета 221
 - Улиха 76
 - характеристическая 46
- Характеристическая**
 - температура 25
 - функция 46
- Химические**
 - кинетика 170
 - переменная 56
 - потенциал 54
 - идеального газа 55
 - идеального раствора 107
 - реального газа 55
 - реального раствора 108
 - стандартный 55
 - равновесия 55
 - влияние

- давления 77
 - давления и температуры 79
 - температуры 67, сл.
 - выходы 80
 - гетерогенные 65
 - гомогенные 56
 - константы 58, сл.
 - расчет по абсолютным энтропиям 75
 - реакций изотопного обмена 62
 - сложные 82
 - сродство по Де Донде 160
- Цепи концентрационные** 241
- без переноса 249
 - с переносом 248
- окислительно-восстановительные** 243
- химические** 240
- сдвоенные 249
- электрохимические** 231, сл.
- Циклы** (см. круговые процессы) 18, 21, 39
- Борна—Хабера 19
- Число**
- Авогадро 42
- компонентов 126
- переноса ионов 228
- методы определения 229, 248
- степеней свободы 125
- столкновений 177
- Фарадея 221
- Шредера уравнение** 117
- Щукарева уравнение** 192
- Эбулиоскопия** 122
- константа 121
- Эвтектика**
- двойная 134, сл.
- тройная 143
- Эвтектическая**
- смесь 133
- температура 133
- точка 133
- Эйнштейна уравнение** 25
- Эквивалентность теплоты и работы** 7
- Электродвижущие силы (ЭДС)** 232
- Электродные**
- потенциалы 237
- стандартные 238
- процессы 237
- Электроды**
- водородный 236
- стандартный 237
 - сравнения 238
 - стеклянный 248
 - хингидронный 246
 - хлорсеребряный 239
- Электролиты** 209
- активность 212
- коэффициент 213
 - — отдельных ионов 216
 - — средний 213
 - средняя 213
 - слабые 210
 - средние 210
 - сильные 210
 - теория 209
 - степень диссоциации 210
- Электропроводность электролитов** 221
- удельная 222
- зависимость от концентрации 223
- эквивалентная 224
- зависимость от разведения 225
- электрофоретические силы 226
- Электрохимические цепи** 231, сл.
- термодинамика 234
- Элементы гальванические** 231
- Вольта 234
- нормальный Вестона 240
- Якоби—Даниэля 232
- Энантиотропные превращения** 129
- Энергия** 7, сл.
- активации 175
- классическая 178
 - опытная 178
- внутренняя 7, сл.
- Гельмгольца 42, сл.
- Гиббса 44, сл.
- парциальная мольная 54
- кристаллической решетки 18
- свободная 42
- связанная 44
- химической реакции свободная 59, сл.
- зависимость от давления 77
 - зависимость от температуры 75, сл.
- Энтальпия** 9
- зависимость от температуры 28
- Энтропия** 30
- абсолютная 35, сл.
- изменение в процессах
- изотермических 32
 - нагрева веществ 34
 - неравновесных 38

- смешение идеальных газов 33
- фазовых переходов 32
- химических реакций 75
- изолированной системы 31, 47
- критерий протекания самопроизвольных процессов 31, 47
- условие равновесия 47
- мера неупорядоченности системы 42
- связь с термодинамической вероятностью 41
- скорость возникновения 154
- стандартная 36, сл.
- Эпсомит 139
- Эстафетный механизм перескока протона 228
- Ядра (зародыши) кристаллизации 198
- перекрывание 199

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4

Раздел I ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Глава 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	6
§ 1. Основные понятия термодинамики	6
§ 2. Основная формулировка первого закона термодинамики	6
§ 3. Внутренняя энергия	7
§ 4. Энтальпия	9
§ 5. Работа расширения идеальных газов	9
§ 6. Тепловой эффект процесса	13
§ 7. Закон Гесса	14
§ 8. Теплота сгорания	16
§ 9. Теплота образования	16
§ 10. Энергия кристаллической решетки. Цикл Борна—Хабера	18
§ 11. Теплоты растворения и сольватации	20
§ 12. Понятие о теплоемкостях веществ	21
§ 13. Теплоемкость идеальных газов	22
§ 14. Теплоемкость твердых тел	24
§ 15. Закон Кирхгофа	26
Глава 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	30
§ 1. Самопроизвольные процессы	30
§ 2. Основные формулировки второго закона термодинамики	30
§ 3. Энтропия	30
§ 4. Энтропия — критерий протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе	31
§ 5. Изменение энтропии в некоторых равновесных процессах	32
1. Изотермические процессы	32
2. Isoхорный или изобарный нагрев веществ	34
§ 6. Абсолютные энтропии веществ. Постулат Планка	35
§ 7. Изменение энтропии в неравновесных процессах	38
§ 8. Энтропия как мера неупорядоченности состояния системы	39
§ 9. Свободная энергия. Энергия Гельмгольца	42
§ 10. Свободная энергия при постоянном давлении. Энергия Гиббса ...	44
§ 11. Общие соотношения. Характеристические функции	46
§ 12. Условия протекания самопроизвольных процессов	47
§ 13. Условия равновесия	47
§ 14. Уравнения Гиббса—Гельмгольца	47
§ 15. Свободная энергия газов	49
§ 16. Изменение свободной энергии в некоторых равновесных процессах	49
§ 17. Летучесть газа. Коэффициент активности	52
§ 18. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химические потенциалы	53
§ 19. Влияние внешних условий на равновесие	55

Глава 3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ	55
§ 1. Закон действующих масс	55
§ 2. Уравнение изотермы химической реакции	58
§ 3. Стандартные свободные энергии реакций	59
§ 4. Константы равновесия при различных способах выражения составов	59
§ 5. Константа равновесия реакций изотопного обмена	62
§ 6. Комбинирование равновесий	64
§ 7. Гетерогенные системы	65
§ 8. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции	67
§ 9. Зависимость константы равновесия от температуры	68
§ 10. Тепловая теорема Нернста	72
§ 11. Третий закон термодинамики	74
§ 12. Расчет химических равновесий через стандартные теплоты образования и энтропии	75
§ 13. Влияние давления на химическое равновесие	77
§ 14. Одновременное влияние температуры и давления на равновесие	79
§ 15. Экспериментальные методы определения стандартных свободных энергий реакций	79
§ 16. Расчет равновесных выходов	80
§ 17. Принципы расчета сложных равновесий	82
§ 18. Расчет состава гидротермальных растворов и минеральных ассоциаций	84
Глава 4. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ	87
§ 1. Основные понятия	87
§ 2. Способы выражения состава растворов	88
§ 3. Фазовые равновесия	89
§ 4. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса	90
§ 5. Теплота парообразования (сублимации)	92
§ 6. Парциальные мольные величины	95
§ 7. Уравнения Гиббса—Дюгема	98
§ 8. Идеальные растворы. Закон Рауля	99
§ 9. Объединенный закон Рауля—Генри	100
§ 10. Диаграмма состояния жидкость — пар в бинарном растворе	101
§ 11. Температуры кипения растворов	103
§ 12. Правило рычага	104
§ 13. Отклонения от закона Рауля—Генри. Формула Ван-Лаара	105
§ 14. Атермальные и регулярные растворы	107
§ 15. Законы Гиббса — Коновалова	109
§ 16. Взаимная растворимость жидкостей	111
§ 17. Закон распределения Нернста — Шилова. Геологический термометр Барта	112
§ 18. Растворимость газов в жидкостях	113
§ 19. Растворимость твердых тел в жидкостях	115
§ 20. Температура кристаллизации растворов	118
§ 21. Определение молекулярных масс растворенных веществ методом криоскопии	122

§ 22. Симметричная и несимметричная системы стандартизации состояния растворов	123
Глава 5. УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ И АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЯХ	124
§ 1. Вывод уравнения (правила фаз) Гиббса	124
§ 2. Классификация систем	126
§ 3. Однокомпонентные системы	127
§ 4. Энантиотропные и монотропные превращения	129
§ 5. Диаграммы состояния серы и фосфора	131
§ 6. Двухкомпонентные системы	132
§ 7. Определение числа фаз и степеней свободы на плоской диаграмме состояния	133
§ 8. Двухкомпонентные системы с образованием химических соединений	135
§ 9. Двухкомпонентные системы с образованием твердых растворов	137
§ 10. Трехкомпонентные системы. Способы изображения их состава на плоскости	137
§ 11. Тройные системы с тройной эвтектикой	142
§ 12. Тройные системы с образованием конгруэнтных соединений	144
§ 13. Тройные системы с образованием инконгруэнтных соединений ..	145
§ 14. Тройные системы с образованием твердых растворов с неограниченной растворимостью в твердой фазе	146
§ 15. Адсорбционные равновесия. Уравнения изотермы адсорбции	148
§ 16. Адсорбционное уравнение Гиббса	150
Глава 6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	152
§ 1. Основные понятия	152
§ 2. Некомпенсированная теплота	153
§ 3. Скорость возникновения энтропии. Локальная функция диссипации	154
§ 4. Понятие об обобщенных силах и потоках. Уравнения Онзагера ...	155
§ 5. Теорема взаимности Онзагера	156
§ 6. Выражения для потоков и сил в различных естественных процессах	157
§ 7. Применение уравнений Онзагера в гидрогеохимии	163
§ 8. Представление о материальном и энергетическом балансах	165

Раздел II **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	170
§ 1. Введение	170
§ 2. Скорость химической реакции	170
§ 3. Основной постулат химической кинетики	172
§ 4. Понятие о порядке и молекулярности реакций	173
§ 5. Влияние температуры на скорость химической реакции	174
§ 6. Уравнение Аррениуса. Энергия активации	175
§ 7. Понятие об активных столкновениях	177

Глава 2. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	178
§ 1. Односторонние реакции первого порядка	178
§ 2. Односторонние реакции второго порядка	181
§ 3. Понятие о сложных реакциях. Принцип независимости реакций	183
§ 4. Обратимые реакции первого порядка	184
§ 5. Методы измерения скоростей реакций	186
§ 6. Методы определения порядка реакций	187
§ 7. Быстрые реакции в растворах, лимитируемые диффузией	188
Глава 3. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ	190
§ 1. Скорость диффузии	190
§ 2. Скорость растворения твердых тел	191
§ 3. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса	193
§ 4. Роль адсорбции в поверхностной реакции	194
§ 5. Представление о кинетике кристаллизации	196
§ 6. Кинетика топохимических реакций	197
Глава 4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КАТАЛИЗЕ	201
§ 1. Общие понятия	201
§ 2. Общие уравнения динамики и кинетики реакций в режиме идеального вытеснения	202
§ 3. Кинетическое уравнение реакции разложения веществ в режиме идеального вытеснения	205
§ 4. Представления о катализе	207
<i>Раздел III</i>	
ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Глава 1. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	209
§ 1. Электролиты. Теория Аррениуса	209
§ 2. Основные положения теории сильных электролитов	210
§ 3. Активность электролитов	212
§ 4. Ионная сила. Закон ионной силы	212
§ 5. Предельный закон Дебая — Гюккеля	214
§ 6. Коэффициенты активности отдельных ионов. Правило Мак-Иннеса	216
§ 7. Произведение растворимости	217
§ 8. Ионное произведение воды. Водородный показатель	219
Глава 2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ	221
§ 1. Законы электролиза	221
§ 2. Электропроводность электролитов. Удельная электропроводность	221
§ 3. Эквивалентная электропроводность	223
§ 4. Уравнения Кольрауша — Онзагера	225
§ 5. Подвижность ионов. Закон аддитивности Кольрауша	227
§ 6. Числа переноса ионов	228
§ 7. Закон разведения Оствальда	230
Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ	231
§ 1. Понятия об электродвижущих силах (ЭДС) и скачках потенциалов	231
§ 2. Термодинамика электрохимических цепей	234

§ 3. Применение уравнения изотермы химической реакции к электрохимическим цепям.....	235
§ 4. Электродные потенциалы.....	236
§ 5. Электроды сравнения.....	238
§ 6. Химические цепи.....	240
§ 7. Концентрационные цепи.....	241
§ 8. Диффузионные потенциалы.....	242
§ 9. Окислительно-восстановительные цепи. Роль ϵ_n в геологии.....	243
§ 10. Хингидронный электрод. Определение pH методом ЭДС.....	246
§ 11. Определение чисел переноса методом ЭДС.....	248
§ 12. Определение средних коэффициентов активности ионов методом ЭДС.....	250
§ 13. Концентрационная поляризация.....	251
§ 14. Основы полярографии.....	252
§ 15. Представление о коррозии материалов и методах защиты от нее.....	254
Основная литература.....	256
Предметный указатель.....	257

Учебное издание

Семиохин Иван Александрович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией **И.И.Щехура**

Редактор **Г.М.Полехова**

Художественный редактор *Л.В.Мухина*

Переплет художника *А.А.Куценко*

Технический редактор *Н.И.Смирнова*

Корректоры *В.А.Ветров, Н.И.Конвалова*

Компьютерная верстка *И.Д.Труфанов*