А.Г.Стромберг Д.П.Семченко

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под ред. профессора *А. Г. Стромберга*

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по химическим специальностям

Москва
«Высшая школа» 2001

УКД 541.1
ББК 24.5
С86

Рецензент: проф., д-р хим. наук Г.А. Добреньков
(Казанский государственный технологический университет)

Стромберг А.Г., Семченко Д.П.

С86 Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/Под ред. А.Г.Стромберга. — 4-е изд., испр. — М.: Высш.шк., 2001. — 527 с.: ил.

ISBN 5-06-003627-8

Учебник написан на современном научно-методическом уровне. В нем отражены достижения физико-химической науки по всем ее трем методам: квантовой химии, химической термодинамики и химической кинетики (вместе с катализом). Для лучшего усвоения материала и его практического применения многие параграфы снабжены расчетными примерами. К учебнику написано приложение: «Введение в теорию самоорганизации материи. Элементы синергетики».

Четвертое издание (3-е в 1999 г.).

Для студентов химических специальностей вузов.

УДК 541.1
ББК 24.5

ISBN 5-06-003627-8

© ГУП «Издательство «Высшая школа», 2001

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

Предисловие

Физическая химия занимает «серединное» положение в цикле химических дисциплин. На химико-технологических факультетах она читается, как правило, на третьем курсе. Ей предшествуют курсы неорганической, органической и аналитической химии, а позднее идут курсы теоретических основ различных технологических дисциплин. Теоретический базис всем этим дисциплинам дает физическая химия.

В основе физической химии как науки лежат три метода: квантово-химический, термодинамический и кинетический. Учебник состоит из шести разделов. Термодинамический метод, в связи с разнообразием материала входящего в него, представлен в учебнике в виде трех разделов (частей). Кроме собственно термодинамики (часть 2), выделено «Фазовое равновесие и растворы» (часть 3) и «Электрохимия» (часть 4). Из метода химическая кинетика (часть 5) выделен «Катализ» (часть 6) в связи со специфичностью рассматриваемых в нем вопросов.

Содержанием первого раздела является квантовая химия, спектроскопия и учение о химической связи в молекулах. Из учебника исключены все вопросы, касающиеся вещества в разных агрегатных состояниях, поскольку эти вопросы излагаются на достаточно высоком уровне в предшествующих курсах. Но более подробно рассмотрены основы квантовой химии и квантово-химические методы расчета молекулярных орбиталей.

Изложение феноменологической термодинамики основано на термодинамическом методе (расчеты химического и фазового равновесия, предвидение возможности протекания процесса в данном направлении). Автор полностью отказался от использования метода круговых процессов, в том числе цикла Карно, и делает выводы всех равновесных соотношений на основе метода химического потенциала Гиббса. Этот метод позволил сжато рассмотреть все вопросы равновесия по единой дедуктивной схеме. В этом разделе помещены также статистическая и электрохимическая термодинамика.

Наибольшее внимание в данном издании уделено последующим двум разделам. Традиционно в разделе химической кинетики излагаются в основном формальная кинетика простых реакций и общие положения теории столкновений. Конкретные модели химических реакций рассматриваются очень кратко или на полуколичественном, порой даже качественном уровне.

В учебнике достаточно строго математически рассмотрены: формальная кинетика сложных реакций, теория абсолютных скоростей реакций, а также подробно и с математическим обоснованием описаны различные конкретные виды химических процессов, включая реакции в проточных реакторах, мономолекулярные, цепные, топохимические и реакции в растворах. Такому изложению электрохимической кинетики как разновидности химической кинетики

способствовали личные интересы автора в этой области и тесные контакты (с 1930 г.) с академиком А.Н. Фрумкиным.

Важное значение для химических технологий имеет катализ, особенно гетерогенный, так как на нем основано большинство многотоннажных химических производств. Несмотря на это, в большинстве учебников физической химии раздел катализа рассматривается очень кратко. Как правило, большая часть вопросов излагается описательно и на элементарном уровне.

Гомогенный и гетерогенный катализ рассмотрены значительно подробнее, чем обычно, и достаточно строго математически. Современного научного уровня рассмотрения каталитических процессов удалось достигнуть благодаря многолетним контактам автора (с 1958 г.) с общепризнанным авторитетом в этой области — директором Института катализа СО РАН академиком А.Н. Боресковым (г. Новосибирск). В учебнике широко представлены теоретические разработки его научной школы. Подробно и с привлечением современной литературы рассмотрены различные случаи макрокинетики гетерогенного катализа. Академик А. Н. Боресков любил повторять: «Катализ — это явление химическое». Автор старался отразить этот тезис в учебнике.

В учебнике используется международная система единиц (СИ). В конце учебника приводится список рекомендуемой литературы (200 названий), распределенной по группам вопросов, рассматриваемым в данной книге.

Для данного издания написано приложение: «Введение в теорию самоорганизации материи. Элементы синергетики». Самоорганизация материи в химических системах проявляется главным образом в виде автоколебательных реакций (наиболее изученным случаем является так называемая реакция Белоусова—Жаботинского). Открытие автоколебательных реакций рассматривается как возникновение «новой химии». Ученица лауреата Нобелевской премии бельгийского ученого И. Пригожина Агнесса Баблоянц [Пр. 2] отмечает: «Новая химия — это последнее достижение науки, но в настоящее время она не входит ни в один курс обучения ни в одном учебном заведении». В этом приложении нами предпринята попытка изложить принципы нелинейной динамики на количественном уровне и рассказать об использовании синергетики в химии.

В некоторых главах, где это целесообразно для усвоения теоретического материала, приведены расчетные примеры.

Учебник в достаточной степени математизирован. Автор ориентировался на положение Дж. Гиббса: математика — это тоже язык. Вместе с тем выводы уравнений везде поясняются, чтобы у студентов создавалось убеждение, что «не боги горшки обжигают».

Автор признателен Н.З. Ляхову, Н.А. Колпаковой, Г.Г. Савельеву, Б.Н. Пойзнеру, М.Д. Носкову за полезные советы.

Автор благодарит рецензента Г.А. Добренькова за внимательный просмотр рукописи учебника и ценные замечания.

Автор

Введение

Химические реакции связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или выделением теплоты, поглощением или излучением света, электрическими явлениями, изменением объема и др. В химических реакциях тесно связаны физические и химические явления, изучение этой взаимосвязи — основная задача физической химии. Главное внимание в физической химии уделяется установлению и исследованию законов протекания химических процессов, состояния химического равновесия, изучению строения и свойств молекул, что позволяет решать основную задачу физической химии — предсказание хода химического процесса и конечного результата и дает возможность управлять химическим процессом, т. е. обеспечить наиболее быстрое и полное проведение реакции при наибольшей его селективности. Такие важнейшие производственные процессы в химической технологии, как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты, производство этанола из природного газа, крекинг нефти, получение чугуна в доменных печах, производство алюминия и многие другие, всецело основаны на результатах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих процессов.

Название и определение содержания физической химии впервые дано М.В. Ломоносовым (1752): «Физическая химия есть наука, объясняющая на основе положений и опытов физики, что происходит в смешанных телах при химических реакциях». М.В. Ломоносов гениально предугадал первое начало термодинамики (закон сохранения энергии) и близко подошел к пониманию второго (в неопубликованных материалах). Современное понимание науки «Физическая химия» может быть дано в следующей формулировке: «Физическая химия — наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при разных внешних условиях. Исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики». Первый научный журнал (на немецком языке) — Zeitschrift fur Phisikalische Chemie, — предназначенный для публикации статей по физической химии, был основан в 1887 г. учеными В. Оствальдом и Я. Вант-Гоффом (г. Рига). В течение XVIII столетия проводились исследования, на основе которых было сделано много важных открытий и обобщений. К. Шееле в Швеции (1773) и Ф. Фонтана во Франции (1777) открыли адсорбцию газов; Т.Е. Ловиц в России (1785) открыл адсорбцию из растворов. Лавуазье и Лаплас во Франции (1779 – 1784) изучали теплоемкости веществ и тепловые эффекты реакций. В начале XIX в. Г. Дэви в Англии и Л. Тенаром во Франции были открыты каталитические реакции, а И. Берцелиус в Швеции (1835) развил далее представления о катализе.

Основы электрохимии были заложены исследованиями по гальваническим элементам, электролизу и переносу тока в электролитах. Гальвани и Вольта

в Италии создали в 1799 г. гальванический элемент. В.В. Петров в России (1802) открыл явление электрической дуги. Т. Гротгус в России в 1805 г. заложил основы теории электролиза. В 1800 г. Дэви выдвинул электрохимическую теорию взаимодействия веществ: он широко применил электролиз для химических исследований. М. Фарадей, ученик Дэви, в 1833–1834 гг. сформулировал количественные законы электролиза. Б.С. Якоби в России, решая вопросы практического использования процесса электролиза, открыл в 1836 г. гальванопластику.

В первой половине XIX в. благодаря трудам Д. Дальтона в Англии (1801–1803), Л. Гей-Люссака во Франции (1802) и А. Авогадро в Италии (1811), открывших важнейшие законы газообразного состояния, получили широкое развитие атомистические представления. К этому же периоду относятся работы Г.И. Гесса (1802–1856) по термохимии.

Преподавание в России физической химии как самостоятельной науки впервые после М.В. Ломоносова ввел проф. Н.Н. Бекетов в 1860 г. в Харьковском университете.

К. Гульдберг и П. Вааге в Норвегии (1864–1867), Д. Гиббс в США (1873–1878) развили термодинамическое учение о химическом равновесии, а Ле Шателье во Франции (1884) открыл общий принцип смещения равновесия при изменении внешних условий. В работах голландского химика Я. Вант-Гоффа получила развитие термодинамическая теория химического равновесия. Он же разработал количественную теорию разбавленных растворов (1885–1889). Перенос электричества в растворах исследовали в Германии И. Гитторф и Ф. Кольрауш. Шведский ученый С. Аррениус развил в 1883–1887 гг. теорию электролитической диссоциации. Глубокий след в развитии физической химии оставил А. М. Бутлеров, создавший теорию строения органических соединений.

Великий русский химик Д.И. Менделеев (1834–1907) открыл существование критической температуры (1860), вывел общее уравнение состояния идеальных газов (1874) и разработал химическую теорию растворов (1887). Д.П. Коновалов (1889), ученик Менделеева, является одним из основоположников теории растворов.

В конце XIX в. был сделан ряд крупных открытий в области учения о строении вещества, которые доказали сложность строения атома и сыграли огромную роль в развитии физической химии. К ним относятся открытия электрона Дж. Томсоном (1897), квантовой природы света М. Планком (1900), существования светового давления П.Н. Лебедевым (1899), изучение (начиная с 1898 г.) явлений радиоактивности П. Кюри и М. Склодовской-Кюри.

К началу XX в. физическая химия определялась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, включая термохимию и учение о равновесиях, растворы, химическую кинетику и электрохимию. Были применены новые теоретические методы и на первый план выступили исследования строения атомов, молекул и кристаллов.

Наиболее бурно в XX столетии развивалось учение о строении вещества, в особенности о строении атомов и молекул. Крупным достижением в этой области была ядерная теория атома, предложенная Э. Резерфордом (1911) и получившая развитие в первой количественной теории атома водорода, разработанной датским физиком Н. Бором (1913).

Исследование природы химической связи и строения молекул развивалось параллельно с изучением строения атома. К началу 20-х годов 20-го столетия В. Коссель и Г. Льюис разработали основы электронной теории химической связи. Гейтлером и Ф.Лондоном (1927) была развита квантово-механическая теория химической связи. Тогда же получили развитие учение о полярной структуре молекул и теория межмолекулярного взаимодействия.

Основываясь на крупнейших открытиях физики в области строения атома и используя теоретические методы квантовой механики и статистической физики, а также новые экспериментальные методы, такие как рентгеновский анализ, спектроскопия, масс-спектроскопия, магнитные методы, метод меченых атомов и другие, физики и физико-химики добились больших успехов в изучении строения молекул и кристаллов и в познании природы химической связи.

Большое развитие получило учение о скоростях химических реакций, т. е. химическая кинетика, связываемая теперь конкретно с исследованиями строения молекул и прочности связей между атомами в молекуле. Возникли и успешно развиваются новые разделы физической химии: магнетохимия, радиационная химия, физическая химия высокополимеров, физическая химия силикатов, газовая электрохимия и др.

Как и другие науки, физическая химия и отдельные ее разделы возникали или начинали развиваться особенно успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалась прочная теоретическая основа. Здесь необходимо отметить крупные исследования Н.С. Курнакова по физико-химическому анализу, работы в области электрохимии А.Н. Фрумкина, создание теории цепных реакций Н.Н. Семеновым, за что им совместно с С.Н. Хиншелвудом присуждена Нобелевская премия (1956), разработку теории гетерогенного катализа А.А. Баландиным, Г.К. Боресковым и др. Физической химии принадлежит ведущая роль при решении многочисленных проблем, стоящих перед химической наукой и практикой.

Успехи в развитии физической химии за последние 30 лет в известной мере отражает присуждение нобелевских премий: за исследования сверхбыстрых химических реакций путем смещения равновесия с помощью короткого импульса энергии (М. Эйген и Р. Норриш, 1967); формулировку соотношения взаимности в необратимых процессах (Л. Онзагер, 1968); теоретические и экспериментальные исследования в области физической химии макромолекул (П. Флори, 1977); исследование структуры бороводородов и связанной с этим проблемы изучения природы химической связи (У. Липскомб, 1976); вклад в термодинамику необратимых процессов, особенно в теорию диссипативных систем (И. Пригожин, 1977); исследование молекулярных основ переноса биологической энергии (П. Митчелл, 1978); развитие теории механизмов химических реакций (Ф. Фукуи, Р. Хофман, 1981); работы по механизмам реакций с переносом электронов, в частности в комплексах металлов (Г. Таубе, 1983); прямой метод расшифровки структур кристаллов, полимерных молекул, белков и т.п. с помощью рентгеновского метода, получения карты распределения электронной плотности (Д. Карле, Х. Хауптман, 1985); исследования по динамике элементарных химических процессов с использованием метода скрещивающихся молекулярных пучков (Ян Ли, Дж.Ч. Полани, Д. Ф. Хершбах, 1986); механизм влияния природы растворителя на кинетику окислительно-восстановительных реакций фотосинтеза и дыхания (Р. Маркус, 1992); механизм кинетики реакций органического синтеза вследствие выяснения природы промежуточных соединений — карбкатионов (Дж. Олах, 1994).

В настоящее время физическая химия — самостоятельная дисциплина со своими методами исследования — является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин. Она основывается на методах квантовой химии, химической термодинамики и химической кинетики.

1 Часть

Химическая связь и строение молекул

Глава I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. СПЕКТРОХИМИЯ

А. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ I.1. Основные понятия и постулаты квантовой механики

В начале XX в. было экспериментально установлено, что для частиц атомно-молекулярных размеров наряду с корпускулярными свойствами характерно также наличие волновых свойств. Этот дуализм (двойственность) свойств микрочастиц создавал трудности в описании их поведения с помощью понятий классической механики. Работами М. Планка, Н. Бора, Л. де Бройля, Э. Шредингера и других выдающихся ученых была создана квантовая механика микрочастиц, включившая в себя классическую как частный случай. Квантовая механика представляет собой физическую основу теории строения и свойств атомов и молекул.

Дуализм свойств микрочастиц нашел свое отражение в соотношении, открытом Луи де Бройлем (1923):

$$\lambda = \frac{h}{m\mathrm{v}}, \qquad (\mathrm{I}.1)$$

где λ — длина волны; $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка; $m\mathrm{v} = p$ — импульс частицы. Хотя дуализм есть общее свойство материи, ожидать его проявления можно только для микрообъектов.

Волновые свойства микрочастиц приводят к ограниченному применению к ним некоторых понятий, которыми характеризуется частица в классической механике. В классической механике для описания движения частицы задают ее координаты x, y и z и составляющие вектора импульса относительно координат p_x, p_y и p_z. При этом можно предсказать с любой нужной степенью точности, где будет находиться частица в данный момент времени. Экспериментальные исследования свойств атомов, электронов и фотонов показали, что точность таких определений для микрочастиц ограничена и регулируется открытым В. Гейзенбергом (1927) принципом неопределенности.

Если для макрочастицы в классической механике принципиально возможно одновременно определить точно и координату частицы и составляющую p_x импульса вдоль оси x, то для микрочастицы в квантовой механике это невозможно. Для микрочастиц всегда имеется неопределенность в координате Δx или импульсе Δp_x частицы, а также для таких динамических переменных, как время и энергия. Математически соотношения Гейзенберга имеют вид:

$$\Delta x \, \Delta p_x \geqslant \frac{h}{4\pi}; \tag{I.2}$$

$$\Delta t \, \Delta E \geqslant \frac{h}{4\pi}; \tag{I.3}$$

где Δx и Δp_x, Δt и ΔE — неопределенности координаты и импульса, времени и энергии соответственно.

Принцип неопределенности Гейзенберга показывает, что движение микрочастицы нельзя описать определенной траекторией. Можно лишь говорить о вероятности нахождения микрочастицы в данном элементарном объеме.

Вся квантовая механика строится на нескольких основных постулатах. Следствия из них находятся в согласии с опытом, с объективной действительностью.

1. Постулат о волновой функции. Любое состояние системы описывается некоторой функцией $\psi(x_1, y_1, \ldots, z_n, t)$ от координат всех образующих систему частиц и времени, называемой *функцией состояния системы* или ее *волновой функцией*.

2. Постулат Шредингера. Волновая функция должна удовлетворять уравнению

$$ih \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z, t), \tag{I.4}$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $V(x, y, z)$ — потенциал сил, действующих на микрочастицу; $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица. Это уравнение постулировано Э. Шредингером (1926) и известно как *волновое уравнение Шредингера*. Справедливость этого уравнения подтверждается согласием с опытом всех следствий, вытекающих из него. Наличие мнимой единицы в волновом уравнении приводит к тому, что уравнение Шредингера представляет собой пару уравнений с комплексно сопряженными волновыми функциями ψ и ψ^*. В обычных задачах структурной химии и молекулярной физики при интерпретации реакционной способности и физических свойств молекул важны только так называемые стационарные состояния системы, т. е. состояния, не зависящие от времени. Если представить волновую функцию $\psi(x, y, z, t)$ в виде произведения координатной $\psi(x, y, z)$ и временной $\Phi(t)$ частей, то после разделения переменных уравнение (I.4) сводится к двум независимым уравнениям, связанным между собой лишь константой E, которая определяет полную энергию системы.

Уравнение

$$H\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \tag{I.5}$$

в которое не входит время, называется *стационарным уравнением Шредингера*, где

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z) \tag{I.6}$$

— оператор Гамильтона или оператор полной энергии системы.

Волновая функция ψ не имеет аналога в классической физике и сама по себе не имеет определенного физического смысла. Уравнение (I.5) определяет волновую функцию $\psi(x,y,z)$ лишь с точностью до произвольного постоянного множителя A; этот множитель находится из так называемого условия нормировки

$$A\int_{\infty}^{2}\psi\psi^*\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z=1. \tag{I.7}$$

Интегрирование проводится по всему пространству, где может находиться рассматриваемая микрочастица (например, электрон около ядра атома). Согласно интерпретации М. Борна квадрат модуля волновой функции $|\psi|^2$ пропорционален вероятности нахождения микрочастицы в единице объема и называется *плотностью вероятности*. Величина $|\psi|^2\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ характеризует вероятность нахождения частицы в элементе объема $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$, поэтому выражение (I.7) означает, что вероятность нахождения частицы во всем пространстве равна единице. В соответствии с уравнениями (I.5)—(I.7) волновые функции должны быть конечными, непрерывными, однозначными и обращаться в нуль там, где частица находиться не может.

Волновые функции ψ_i и ψ_j, относящиеся к различным значениям энергии E_i и E_j, должны отвечать условию ортогональности*:

$$\int_{\infty}\psi_i\psi_j\,\mathrm{d}\theta=0. \tag{I.8}$$

Все эти требования, налагаемые в теории на решение уравнения (I.5), приводят к квантованию, т. е. дискретности допустимых значений ряда физических величин. Так, уравнение (I.5) имеет решение при определенных значениях энергии E_1, E_2, E_3 и т. д., т. е. энергия принимает ряд дискретных допустимых значений. Это и называют *квантованием энергии*.

3. Постулат о средней величине. Если рассматриваемая система находится в состоянии, описываемом волновой функцией ψ, то среднее значение ε наблюдаемой энергии определяется выражением

$$\varepsilon=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi\,\mathrm{d}\theta}{\int\psi^*\psi\,\mathrm{d}\theta}. \tag{I.9}$$

4. Принцип запрета Паули. Решения уравнения Шредингера (I.5) для системы тождественных частиц приводит к двум возможным решениям для волновой функции всей системы ψ_S, ψ_A. Для частиц с полуцелым спином (в частности, электронов) волновая функция всей системы должна быть антисимметрична. Антисимметричной называется волновая функция системы, которая меняет знак при перестановке координат ее электронов. Для системы с антисимметричными волновыми функциями справедлив принцип запрета Паули (1925): *в одном и том же одночастичном состоянии не может быть даже двух электронов, одночастичные состояния которых определяются значениями четырех квантовых чисел* (n, l, m_l, m_s).

---

*Знак $\int_{\infty}$ означает, что интеграл берется по всему пространству.

5. Постулат о самосопряженном операторе. *Каждой динамической переменной (координате, импульсу, энергии и т. д.) в классической физике соответствует линейный самосопряженный оператор в квантовой механике.* Например, импульсу соответствует оператор импульса

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \tag{I.10}$$

Энергии системы E соответствует оператор энергии H:

$$E \rightarrow H \text{ и т. д.} \tag{I.11}$$

Оператором называется математическое действие, в результате которого из одной функции переменных x, y, z,... получают другую функцию тех же переменных. Символически это можно записать как $Lv=u$, где L — оператор. В этом равенстве под L можно понимать умножение ($L=\times$), дифференцирование $\left(L=\frac{\partial}{\partial x}\right)$, извлечение корня ($L=\sqrt{\ }$) и т. д. Например, если $v=x^2$, а оператор $L=\sqrt{\ }$, то $u=\pm x$; если же оператор $L=\partial/\partial x$, то $u=2x$. Оператор называется линейным, если справедливо соотношение

$$L(C_1\psi_2+C_2\psi_2)=L(C_1\psi_1)+L(C_2\psi_2)=C_1L\psi_1+C_2L\psi_2, \tag{I.12}$$

где ψ_1 и ψ_2 — произвольные функции; C_1 и C_2 — произвольные постоянные, которые можно выносить из-под символа линейного оператора. Ясно, что оператор $\sqrt{\ }$ не является линейным. Напротив, оператор $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ — линейный, что вытекает из математических свойств производных.

6. Принцип суперпозиции состояний. Этот принцип вытекает из свойства линейности оператора. Если частица может находиться в состоянии ψ_1 и ψ_2, то она может находиться и в состоянии

$$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2, \tag{I.13}$$

где C_1 и C_2 — постоянные числа.

Условие самосопряженности оператора выражается равенством

$$\int_{\infty} \psi_1^*(x)\,L\psi_2(x)\,dx=\int_{\infty} \psi_2(x)\,L\psi_1^*(x)\,dx \tag{I.14}$$

при произвольных функциях ψ_1 и ψ_2.

§ I.2. Основные приближения при решении волнового уравнения

Для описания поведения какой-либо микрочастицы, например электрона, необходимо решить уравнение Шредингера, т. е. найти выражение для волновой функции ψ как функции всех координат и энергию данной микрочастицы.

Точное решение уравнения Шредингера удается получить только для системы, состоящей из двух частиц (например, атом водорода). Математические трудности не позволяют точно решить эту задачу для более сложных атомных и молекулярных систем. Поэтому приходится вводить различные приближения, которые можно разделить на две группы. Первая включает приближения, которые упрощают выражение для оператора энергии (гамильтониана) и имеют, как правило, общий характер, так что их можно использовать в ряде

различных методов. Ко второй группе относятся приближения, которые касаются определения значений интегралов, появляющихся в различных вычислительных схемах. Приближения такого типа специфичны для каждого конкретного метода, поэтому они будут рассмотрены при изложении соответствующих методов.

Рассмотрим четыре приближения из первой группы.

Первое приближение. Пренебрежение неэлектростатическими взаимодействиями. Полный гамильтониан системы H, являющийся оператором энергии в стационарном уравнении Шредингера (I.5), можно представить в виде суммы трех операторов:

$$H = H_{э.я} + H_{внешн} + H_{внутр}, \qquad (I.15)$$

где $H_{э.я}$ — оператор кинетической энергии и электростатического взаимодействия всех входящих в систему электронов и ядер; $H_{внешн}$ — оператор взаимодействия системы с внешними магнитными и электрическими полями; $H_{внутр}$ — оператор неэлектрических взаимодействий между частицами данной системы, которые связаны с наличием спинового движения электронов и ядер. В случае пренебрежения неэлектростатическими взаимодействиями и влиянием внешних полей в полном гамильтониане не учитываются члены $H_{внешн}$ и $H_{внутр}$, т. е. влияние внешних полей, а также спинов электронов и ядер. Это приближение используется почти во всех методах квантовой химии.

Второе приближение. Адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера. Как известно, массы ядер в $10^3 - 10^5$ раз больше массы электронов и, следовательно, скорости движения ядер во много раз меньше скоростей электронов. Это позволяет рассматривать движение электронов отдельно от движения ядер, которые при решении электронной задачи считаются фиксированными, расположенными на заданных расстояниях друг от друга (адиабатическое приближение).

Выбранному фиксированному положению ядер R отвечает определенная энергия электронов $E(R)$, включающая их кинетическую энергию, энергию взаимодействия электронов друг с другом, энергию взаимодействия электронов с ядрами и энергию отталкивания ядер. При этом расстояние между ядрами R рассматривается как параметр. Если меняется расстояние между ядрами, то изменится поле ядер, в котором движутся электроны и электронная энергия системы $E(R)$.

Третье приближение. Модель независимых электронов (одноэлектронное приближение Хартри — Фока). В многоэлектронной системе все электроны взаимодействуют между собой и движение любого из них определяется движением всех остальных электронов. Уравнение Шредингера для многоэлектронной системы является уравнением в частных производных, в котором нельзя провести разделение переменных, поэтому нельзя получить и точного решения уравнения Шредингера.

Хартри предложил заменить влияние всех электронов на движение каждого выделенного электрона действием некоторого эффективного поля. Тогда движение электрона определится лишь его координатами в потенциальном поле, создаваемом ядерными зарядами и эффективным полем остальных электронов. При этом движения электронов разделяются и для каждого из них может быть введена своя приближенная одноэлектронная волновая функция, являющаяся решением одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$H_i \varphi(x_i, y_i, z_i) = E \varphi(x_i, y_i, z_i). \qquad (I.16)$$

Учитывая вероятностный характер волновой функции в многоэлектронной системе, ее можно представить как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \ldots) = \varphi_1(x_1, y_1, z_1)\,\varphi_2(x_2, y_2, z_2)\ldots . \qquad (I.17)$$

Приближение Хартри учитывает пространственные координаты электрона, связанные с его орбитальным моментом, поэтому функция φ_i называется орбиталью (атомной или молекулярной). Однако электрон не полностью характеризуется своей пространственной волновой функцией. Даже для состояния с нулевым орбитальным угловым моментом ($l=0$; $m=0$) при наложении магнитного поля оказывается, что это состояние расщепляется на два отдельных состояния (эффект Зеемана).

Это явление было объяснено Д. Уленбеком и С. Гаудсмитом (1925). Они предположили, что электрон обладает собственным моментом импульса, проекция которого на произвольное направление в пространстве имеет только два значения: $\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$. Если выбрать за направление ось z, то проекция спина на эту ось составит $S_z = \pm\hbar/2 = \sigma h$, где σ — спиновое квантовое число, которое принимает значение $\pm 1/2$. Спин является специфическим квантовым свойством электрона. Однако волновая функция в уравнении Шредингера не зависит от спина электрона, поэтому это явление должно учитываться дополнительно*.

Рассмотрим волновую функцию, которая зависит от координат электрона и спинового квантового числа $\psi(x, y, z, \sigma)$, так называемую спин-орбиталь. Так как пространственные и спиновые движения электронов происходят независимо друг от друга, то

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \varphi(x, y, z)\,\varphi(\sigma). \qquad (I.18)$$

Обозначив

$$\varphi\left(\sigma = \frac{1}{2}\right) = \alpha,\ \varphi\left(\sigma = -\frac{1}{2}\right) = \beta, \qquad (I.19)$$

где α и β — спиновые волновые функции, получим две возможные волновые функции:

$$\psi_1 = \varphi_1\alpha \text{ и } \psi_2 = \varphi_1\beta, \qquad (I.20)$$

где ψ_1 и ψ_2 — одночастичные волновые функции для первого и второго электронов.

Рассмотрим волновую функцию ψ' (спин-орбиталь) для системы, состоящей из двух электронов (например, H^-). Решив уравнения Хартри — Фока, найдем функцию ψ' и определим энергию системы двух электронов:

$$\psi' = \psi_1(x_1, y_1, z_1, \sigma_1)\,\psi_2(x_2, y_2, z_2, \sigma_2). \qquad (I.21)$$

Следует учеть, что электроны тождествен ы и неразличимы. Поэтому обмен электронами не должен влиять на энергию системы. Следовательно, в том же энергетическом состоянии частицу H^- можно описать и спин-орбиталью, т. е. волновой функцией φ'', образованной перестановкой координат электронов:

$$\psi'' = \psi_1(x_2, y_2, z_2, \sigma_2)\,\psi_2(x_1, y_1, z_1, \sigma_1). \qquad (I.22)$$

Учитывая свойства однозначности волновой функции и принцип суперпозиции (см. 6-й постулат, с. 11), общее выражение для волновой функции должно иметь вид

$$\psi = C_1\psi' + C_2\psi'' = \psi' \pm \psi'', \qquad (I.23)$$

*В релятивистской квантовой механике Дирака свойства спина отражаются автоматически. Отметим еще, что спин имеют не только электроны, но и протоны, атомные ядра и др.

если условно примем, что $C_1=C_2=1$ или $C_1=-C_2=1$.

Таким образом, в результате решения волнового уравнения Шредингера для частицы H^+ возможны две волновые функции: симметричная по отношению к перестановке координат электронов

$$\psi_S=\psi'+\psi'' \tag{I.24}$$

и антисимметричная

$$\psi_A=\psi'-\psi''. \tag{I.25}$$

Какое из этих двух решений соответствует реальной волновой функции? Ответ на этот вопрос дает принцип Паули (см. с. 10): в случае различия электронов хотя бы по спину реальным решением задачи будет антисимметричная волновая функция, которая с учетом выражения (I.21) принимает вид

$$\psi_A=\psi_1(x_1,y_1,z_1,\sigma_1)\psi_2(x_2,y_2,z_2,\sigma_2)-\psi_1(x_2,y_2,z_2,\sigma_2)\psi_2(x_1,y_1,z_1,\sigma_1). \tag{I.26}$$

Найденное решение может быть записано в виде детерминанта:

$$\psi_A=\begin{vmatrix}\psi_1(x_1,y_1,z_1,\sigma_1) & \psi_1(x_2,y_2,z_2,\sigma_2)\\ \psi_2(x_1,y_1,z_1,\sigma_1) & \psi_2(x_2,y_2,z_2,\sigma_2)\end{vmatrix} \tag{I.27}$$

Для молекулы, состоящей из $N=2n$ электронов на n попарно заполненных орбиталях (МО) и с учетом (I.20), антисимметричная волновая функция запишется в виде (коэффициент перед волновой функцией учитывает, что C_1, C_2, ..., C_n могут быть отличными от единицы)

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(1)\beta(1)\ldots\varphi_n(1)\alpha(1)\varphi_n(1)\beta(1)\\ \varphi_1(2)\alpha(2)\varphi_1(2)\beta(2)\ldots\varphi_n(2)\alpha(2)\varphi_n(2)\beta(2)\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \varphi_1(n)\alpha(n)\varphi_1(n)\beta(n)\ldots\varphi_n(N)\alpha(N)\varphi_n(N)\beta(N)\end{vmatrix} \tag{I.28}$$

Такая функция называется детерминантом Слэтера и отвечает условию ортонормировки.

Учет спиновой волновой функции в рамках одноэлектронного приближения Хартри был разработан В.А. Фоком, поэтому данное приближение называется приближением Хартри–Фока для замкнутых оболочек*.

Четвертое приближение. Вариационный метод решения уравнения Шредингера. В квантовой механике для решения уравнения Шредингера применяют вариационный метод и метод возмущений. Первый метод широко применяется при рассмотрении химической связи.

Вариационный метод основывается на следующей теореме. Если самое низкое собственное значение гамильтониана системы H равно E_1, а ψ – точная волновая функция этого состояния, то для любой произвольной функции ψ выполняется соотношение [см. постулат о средней величине, уравнение (I.9)]

$$\varepsilon=\frac{\int\psi^* H\psi\,\mathrm{d}\theta}{\int\psi^*\psi\,\mathrm{d}\theta}\geqslant E_1, \tag{I.29}$$

где ε – энергетическая функция, отражающая среднюю энергию всех частиц, имеющих истинное значение энергий, близкое к E_1. Если функция ψ нормирована [уравнение (I.7)], то знаменатель уравнения (I.29) обращается в единицу и

*Для замкнутых оболочек суммарный спин системы равен нулю, для открытых отличен от нуля.

$$\varepsilon = \int \psi^* H \psi \, d\theta \geqslant E_1. \qquad (I.30)$$

Если известно точное выражение для ψ, энергия системы может быть рассчитана по (I.29). Однако обычно неизвестны ни ψ, ни E.

Как правило, для решения уравнения Шредингера составляют пробную волновую функцию. Чем лучше пробная волновая функция аппроксимирует точную, тем ближе значение энергии, рассчитанное по формуле (I.29), к истинному значению. Для придания гибкости пробной функции в нее вводят неизвестные варьируемые параметры C_1, C_2, ..., C_n.

Очевидно, что при подстановке ψ в уравнение (I.29) энергетическая функция ε будет зависеть от коэффициентов C_1, C_2 и т. д. Согласно вариационной теореме, эти коэффициенты нужно выбирать так, чтобы значение энергетической функции было минимальным. Это удобно делать, рассматривая эти коэффициенты как переменные величины. Тогда условие минимума энергии ε выразится системой уравнений

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} = 0; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2} = 0; \quad ...; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_n} = 0. \qquad (I.31)$$

В вариационном методе Ритца пробная волновая функция ψ берется в виде линейной комбинации независимых функций:

$$\psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 + C_3 \varphi_3 + ... + C_n \varphi_n. \qquad (I.32)$$

Сформулируем здесь без объяснения алгоритм решения волнового уравнения по вариационному принципу. Использование этого алгоритма будет рассмотрено в § I.4, I.5 и др., где на примерах станет ясно конкретное содержание этих общих выражений. Минимизация энергии дает систему линейных однородных уравнений:

$$\sum C_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) = 0, \qquad (I.33)$$

где $H_{ij} = \int_{\infty} \varphi_j^* H \varphi_j \, d\theta$; $S_{ij} = \int_{\infty} \varphi_j^* \varphi_j \, d\theta$.

Система имеет нетривиальное решение, когда детерминант, составленный из коэффициентов, равен нулю, т. е.

$$|H_{ij} - \varepsilon S_{ij}| = 0. \qquad (I.34)$$

Уравнения такого типа называют *секулярными* или *вековыми*. Решая эти уравнения, находим n корней ε_1, ε_2, ..., ε_n. Наименьшее ε_i соответствует энергии основного состояния, остальные корни представляют собой значения энергии возбужденных состояний.

Для нахождения волновой функции основного состояния подставим наименьший корень уравнения (I.34) в систему уравнений (I.33) и найдем соотношение между коэффициентами C_j. Затем, используя условие нормировки (I.7), находим конкретное значение всех C_j и окончательное выражение для волновой функции [уравнение (I.32)]. Аналогично находим волновые функции возбужденных состояний.

Б. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ I.3. Квантово-химический расчет молекул

Для приближенного представления вида волновой функции основного состояния системы электронов молекулы существуют два метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). Эти два

метода подходят к построению исходной волновой функции совершенно различными путями, а потому отражают разные представления об основном строении молекулы. Однако в высших своих приближениях они приводят к практически одинаковым результатам.

В методе ВС полагают, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов между ними в результате спаривания спинов двух электронов, принадлежащих разным атомам. Это означает, что молекулярную волновую функцию необходимо строить исходя из волновых функций отдельных атомов. Этот метод был предложен В. Гайтлером и Ф. Лондоном (1927), которые выполнили квантово-химический расчет для молекулы водорода.

Ф. Хунд, Дж. Леннард-Джонс и Р. Малликен (1927—1929) развили идею нового подхода к поиску волновой функции молекулы, известного под названием метода МО. Рассмотрим вначале особенности построения волновой функции электрона в молекуле по методу МО. В этом методе волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов. Таким образом, в методе МО молекула рассматривается с той же точки зрения, что и атом, т. е. принимается, что электроны в молекуле находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра. В отличие от атомной орбитали (АО) МО является многоцентровой орбиталью.

Молекулярной орбитали присущи все фундаментальные принципы и свойства атомных орбиталей: принцип Паули, правило Хунда, свойства симметрии и т. д. Существуют различные варианты составления МО. Наиболее наглядным, информативным и удобным оказался метод МО ЛКАО, в котором молекулярная орбиталь записывается как линейная комбинация всех атомных орбиталей, участвующих во взаимодействии. Одноэлектронные молекулярные орбитали в приближении ЛКАО имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= C_{11}\varphi_a(1) + C_{12}\varphi_b(1) + C_{13}\varphi_c(1) + \ldots;\\ \psi_2 &= C_{21}\varphi_a(2) + C_{22}\varphi_b(2) + C_{23}\varphi_c(2) + \ldots,\end{aligned} \qquad (I.35)$$

где ψ_1 — МО для первого электрона; ψ_2 — МО для второго электрона; φ_a, φ_b, φ_c — атомные волновые функции электронов, принадлежащих атомам a, b, c. Или в общем виде

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^{n} C_{i\nu}\varphi_\nu(i), \qquad (I.36)$$

где i — номер молекулярной орбитали; $\nu = 1, 2, 3, \ldots$ — номера атомных орбиталей.

Совокупность МО молекулы, занятых электронами, называют ее *электронной конфигурацией*. Электронная конфигурация молекулы так же, как и атома, строится на основе двух фундаментальных положений — принципа наименьшей энергии (электрон занимает в молекуле свободную орбиталь с наименьшей энергией) и принципа Паули (на одной МО не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны).

Волновая функция основного состояния молекулы задается как произведение одноэлектронных волновых функций занятых молекулярных орбиталей [см. уравнение (I.17)]:

$$\psi_{\text{мол}} = \psi_1\psi_2\psi_3 \ldots \psi_n. \qquad (I.37)$$

Не учитывая вклада ряда интегралов, энергию системы можно приближенно представить в виде суммы энергий занятых МО:

$$E=\sum_{1}^{n}\eta_i\varepsilon_i, \tag{I.38}$$

где $\eta_i=0, 1, 2$ — число электронов на данной МО; ε_i — энергия i-й МО. Для молекулы существует строго определенный набор дозволенных состояний $\psi_{мол1}$, $\psi_{мол2}$, ..., которым отвечают определенные значения энергии. Данное представление является, конечно, приближенным, поскольку оно основано на предположении, что вблизи каждого атомного ядра МО похожа на соответствующую атомную орбиталь, тогда как на самом деле функция распределения будет более сложной. Наиболее точные расчеты в приближении МО выполняются методом самосогласованного поля (ССП). Молекулярные орбитали, вычисленные методом МО ССП, наиболее близки к истинным и называются орбиталями Хартри—Фока или спектроскопическими.

Из всего сказанного следует, что свойства молекулярной орбитали находятся в прямой зависимости от свойств атомных орбиталей. Набор атомных орбиталей, используемых при квантово-химическом расчете молекул, называется *атомным базисом*. Существует три основных критерия для выбора базисных функций: 1) базисные функции должны давать хорошее приближение к истинной волновой функции; 2) базисные функции должны допускать аналитическое вычисление нужных интегралов; 3) полное число базисных функций не должно быть очень большим.

Лучшими базисными функциями являются самосогласованные (т. е. вычисленные с помощью метода ССП) атомные орбитали, найденные Клементи и Ватсоном путем решения уравнений Хартри—Фока. Однако эти функции получаются не в аналитическом виде, а в табличном. Проводить расчеты с функциями, заданными в численном виде, крайне трудно и неудобно. В качестве базиса атомных орбиталей можно использовать слэтеровские орбитали. Форма волновой функции, предложенная Слэтером, тесно связана с видом атомных орбиталей водородоподобных атомов:

$$\psi_0=C_n\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n^*-1}\exp\left(-\xi\frac{r}{a_0}\right)Y_{lm}(\Theta,\varphi), \tag{I.39}$$

где $C_n=(2\xi)^{\frac{n+1}{2}}[(2n)!]^{-1/2}$ — нормировочный множитель; a_0 — боровский радиус атома водорода; $Y_{lm}(\Theta,\varphi)$ — угловая составляющая та же, что и для водородоподобных функций; $\xi=(z-S_{экр})/n$ — орбитальная экспонента; $S_{экр}$ — константа экранирования, которая учитывает сумму вкладов, вносимых отдельными электронами за вычетом рассматриваемого электрона; n^* — эффективное квантовое число, которое совпадает со значением главного квантового числа n для орбиталей первых трех периодов, а для четвертого, пятого и шестого оно соответственно равно 3,7; 4,0 и 4,2. Константа экранирования рассчитывается по следующим правилам:

1. Все атомные орбитали классифицируются по группам: (1*s*); (2*s*, 2*p*); (3*s*, 3*p*); (3*d*); (4*s*, 4*p*); (4*d*, 4*f*) и т. д., т. е. *s*- и *p*-орбитали одной оболочки группируются вместе, а *d*- и *f*-орбитали представляют отдельные группы.

2. Константа $S_{экр}$ определяется как сумма следующих вкладов: 0,35 от каждого электрона в рассматриваемой группе (в случае 1*s*-группы — 0,3); 0,85 от каждого электрона ближайшей внутренней группы (*s* или *p*); 1,0 — от каждого электрона более глубоких слоев (*d* или *f*). При этом нужно иметь в виду, что: а) учитываются только электроны, находящиеся между ядром и исследуемой оболочкой. Электроны, внешние по отношению к исследуемому,

в экранировании участия не принимают; б) если исследуемый электрон относится к уровню d или f, то вклад всех внутренних групп равен 1,0.

Суммируя все сказанное, запишем формулы для вычисления $S_{экр}$:

$$
\begin{aligned}
&1s = 0{,}3\,(1s-1);\\
&2p = 2s = 0{,}85\,(1s) + 0{,}35\,(2s+2p-1);\\
&3p = 3s = 1{,}0\,(1s) + 0{,}85\,(2s+2p) + 0{,}35\,(3s+3p-1);\\
&4p = 4s = 0{,}1\,(1s+2s+2p) + 0{,}85\,(3s+3d+3p) + 0{,}35\,(4s+4p-1);\\
&3\partial = 1{,}0\,(1s+2s+2p+3s+3p) + 0{,}35\,(3d-1) \text{ и т. д.}
\end{aligned}
\qquad (I.40)
$$

При вычислении констант экранирования для данной электронной конфигурации необходимо вместо $1s$, $2s$, $2p$ и т. д. в правой части равенств подставить число электронов на данной орбитали.

Рассмотрим в качестве примера расчет констант экранирования для разных заполненных орбиталей атома углерода в основном состоянии. Атом углерода имеет шесть электронов ($1s^2 2s^2 2p^2$), которые так располагаются по орбитальным группам: $(1s)^2 (2s2p)^4$. Электрон, находящийся на $1s$-орбитали, имеет константу экранирования 0,3. Для электрона на уровне $2s$ или $2p$ эта константа равна сумме вкладов: $2 \cdot 0{,}85 + 3 \cdot 0{,}35 = 2{,}75$.

Радиальные функции слэтеровского типа недостаточно точно описывают поведение АО Хартри — Фока на небольших расстояниях от ядра. Этот недостаток можно устранить, если использовать для аппроксимации каждой АО Хартри — Фока по крайней мере две слэтеровские функции с разными орбитальными экспонентами:

$$\psi_i = C\,(r^{n^*-1} e^{-\xi_1 r} + r^{n^*-1} e^{-\xi_2 r})\, Y_{lm}(\Theta, \varphi). \qquad (I.41)$$

Двухэкспоненциальные функции дают хорошее приближение к функциям Хартри — Фока почти во всей области изменения r. Эти функции называют дубль-дзета-функциями, а базисный набор, построенный на них,— дубль-дзета-базисом (D_z).

При расчете волновых функций молекул широкое распространение получили гауссовские функции типа

$$\psi_j = C_n(\alpha)\, r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)\, Y_{lm}(\Theta, \varphi), \qquad (I.42)$$

где C_n — нормировочный множитель; α — варьируемый параметр. Эти орбитали более просты при квантово-химических расчетах, но они хуже аппроксимируют атомную орбиталь. Этот их недостаток компенсируется тем, что для описания одной атомной орбитали используют сумму нескольких гауссовых функций. Численные значения α и C_i выбирают минимизацией энергии основного состояния атома с выбранным базисом.

В заключение рассмотрим, какие орбитали двух атомов могут комбинироваться между собой при образовании молекулы. Для того чтобы такая комбинация была эффективной, необходимо, чтобы: а) энергии соответствующих АО были сравнимы по величине; б) их электронные облака, характеризующие плотность вероятности нахождения электрона вблизи ядра атома, по возможности полнее перекрывались; в) АО обладали одинаковыми свойствами симметрии.

Все эти положения нетрудно доказать. Пусть энергия φ_a будет намного больше энергии φ_b. Это означает, что объем электронного облака атома

b много меньше, чем объем электронного облака атома a. Вследствие этого перекрывание их электронных облаков будет мало и связь не образуется.

Условие «б» легко понять, если учесть, что при отсутствии перекрывания атомных орбиталей связь не образуется. Если АО имеют разную симметрию, например s- и p-типа (рис. I.1), то перекрывание атомных орбиталей происходит в двух приблизительно равных по величине объемах, но противоположных по знаку (условие «в»). При этом химическая связь не образуется. Такие орбитали принято называть ортогональными.

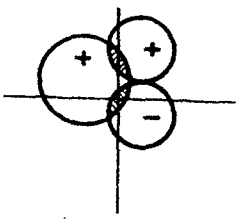


Рис. I.1. Перекрывание атомных орбиталей, не приводящее к образованию химической связи

Орбиталь

$$\psi_1 = C_{11}\varphi_a + C_{12}\varphi_b \qquad \text{(I.43)}$$

при $C_{11} = C_{12}$ симметрична относительно центра молекулы. Такая орбиталь называется связывающей, так как перекрывание атомных орбиталей в этом случае максимально. Если $C_{11} = -C_{12}$, то такая орбиталь называется разрыхляющей. Эта орбиталь антисимметрична относительно центра молекулы:

$$\psi_2 = C_{11}\varphi_a - C_{12}\varphi_b. \qquad \text{(I.44)}$$

Так как ψ_1 и ψ_2 различной симметрии, то их линейная комбинация не может давать новую МО.

§ I.4 Расчет молекулы водорода методом валентных связей (ВС)

В соответствии с методом ВС волновую функцию для молекулы составляют из волновых функций атомов. В основном состоянии для двух невзаимодействующих атомов водорода a и b волновую функцию, зависящую от координат электронов (спиновое состояние системы из двух электронов учтем отдельно), можно записать в виде

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\,\varphi_b(2), \qquad \text{(I.45)}$$

где φ_a и φ_b — функции $1s$-АО водорода, которая имеет вид

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-R/a_0}. \qquad \text{(I.46)}$$

Ввиду неразличимости электронов эквивалентной является и другая форма записи:

$$\psi_2 = \varphi_a(2)\,\varphi_b(1). \qquad \text{(I.47)}$$

Линейная комбинация функций ψ_1 и ψ_2 была использована Гейтлером и Лондоном в качестве пробной функции для расчета молекулы водорода:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 = C_1\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + C_2\varphi_a(2)\,\varphi_b(1). \qquad \text{(I.48)}$$

При составлении данной волновой функции учтено, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы взаимодействия между атомами обусловлены обменом электронов между ними.

Чтобы решить стационарное уравнение Шредингера, используем вариационный метод и приведем выражение (I.29) к виду

$$\varepsilon \int \psi^2 \, d\theta = \int \psi H \psi \, d\theta. \tag{I.49}$$

При этом учтем, что согласно уравнению (I.46) атомные орбитали водорода 1*s* вещественны и поэтому $\psi^* = \psi$. В связи с тем, что оператор является линейным [см. соотношение (I.12)], выражение $H\psi$ в уравнении (I.49) имеет вид

$$H\psi = C_1 H\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + C_2 H\varphi_a(2)\,\varphi_b(1). \tag{I.50}$$

Подставляя выражение для волновой функции (I.48) в уравнение (I.49) и учитывая соотношение (I.50), получаем

$$\varepsilon \iint [C_1\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + C_2\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]^2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 =$$
$$= \iint [C_1\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + C_2\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]\,[C_1 H\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + C_2 H\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]\, d\theta_1 \, d\theta_2.$$

После возведения в квадрат имеем в левой части уравнения три интеграла, а в правой (после перемножения двух выражений в скобках) — четыре. Обозначая эти интегралы

$$\begin{aligned}
&H_{11} = H_{22} = \iint \varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\, H\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\, d\theta_1 \, d\theta_2;\\
&H_{12} = H_{21} = \iint \varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\, H\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\, d\theta_1 \, d\theta_2;\\
&S_{11} = S_{22} = \iint \varphi_a^2(1)\,\varphi_b^2(2)\, d\theta_1 \, d\theta_2 = \iint \varphi_a^2(2)\,\varphi_b^2(1)\, d\theta_1 \, d\theta_2 = 1;\\
&S_{ab} = S_{ba} = \int \varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\, d\theta_1 = \int \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\, d\theta_2,
\end{aligned} \tag{I.51}$$

окончательное выражение можно записать в виде

$$\varepsilon(C_2^1 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{ab} S_{ba}) = C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + C_1 C_2 H_{12} + C_1 C_2 H_{21}, \tag{I.52}$$

где S_{ab} — интеграл перекрывания волновых функций φ_a и φ_b. Подставляя в выражение (I.52): $H_{22} = H_{11}$; $H_{21} = H_{12}$; $S_{11} = S_{22} = 1$; $S_{ab} = S_{ba}$, получаем

$$\varepsilon(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{ab}^2) = (C_1^2 + C_2^2) H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12}. \tag{I.53}$$

Согласно вариационному методу возьмем от этого выражения производную сначала по C_1, считая все величины, кроме ε и C_1, постоянными:

$$\varepsilon(2C_1 + 2C_2 S_{ab}^2) = 2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{22},$$

или

$$C_1(H_{11} - \varepsilon) + C_2(H_{12} - \varepsilon S_{ab}^2) = 0. \tag{I.54}$$

Аналогично после взятия производной по C_2 от уравнения (I.53) и преобразований получаем

$$C_1(H_{12} - \varepsilon S_{ab}^2) + C_2(H_{11} - \varepsilon) = 0. \tag{I.55}$$

Детерминант, составленный из коэффициентов уравнений (I.54) и (I.55), имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{11} - \varepsilon S_{ab}^2 \\ H_{12} - \varepsilon S_{ab}^2 & H_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{I.56}$$

Решая его, находим

$$(H_{12} - \varepsilon S_{ab}^2)^2 = (H_{11} - \varepsilon)^2$$

или

$$H_{12} - \varepsilon S_{ab}^2 = \mp (H_{11} - \varepsilon).$$

Отсюда получим два значения энергии:

$$\varepsilon_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2}, \tag{I.57}$$

$$\varepsilon_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2}. \tag{I.58}$$

Вычисления показывают, что $\varepsilon_S < \varepsilon_A$. Следовательно, ε_S — энергия основного состояния молекулы водорода, а ε_A — энергия возбужденного состояния. Вычислим коэффициенты C_1 и C_2 из уравнений (I.54) и (I.55). Для ε_S имеем

$$\begin{aligned} C_1(H_{11}-\varepsilon_S)+C_2(H_{12}-\varepsilon_S S_{ab}^2)=0,\\ C_1(H_{12}-\varepsilon_S S_{ab}^2)+C_2(H_{11}-\varepsilon_S)=0. \end{aligned} \tag{I.59}$$

Принимая во внимание (I.57), находим, что $C_1 = C_2$.

Числовые значения коэффициентов находим из условий нормировки волновой функции [см. уравнение (I.7)]:

$$\iint \psi^2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 = C_1^2 \iint [(\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]^2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 =$$

$$= C_1^2 \iint [\varphi_a^2(1)\,\varphi_b^2(2)+2\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)+\varphi_a^2(2)\,\varphi_b^2(1)]\,d\theta_1 \, d\theta_2 =$$

$$= C_1^2(2+2S_{ab}^2)=1.$$

Отсюда

$$C_1 = C_2 = \pm\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}}. \tag{I.60}$$

Знаки при коэффициентах C_1 и C_2 являются относительными, т. е. их можно заменить на обратные, но последовательность знаков должна оставаться неизменной. Окончательный вид функции основного состояния атома водорода [нами выбран в (I.60) знак +]

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}}[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]. \tag{I.61}$$

Аналогично можно получить волновую функцию возбужденного состояния, используя для решения задачи значение ε_a:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}}[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)-\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]. \tag{I.62}$$

Функции ψ_S и ψ_A соответственно симметричны и антисимметричны относительно перестановок координат электронов.

Сравним значения энергий электронов ε_S и ε_A в молекуле водорода с энергией изолированных атомов E_H. Для этого рассмотрим оператор Гамильтона для молекулы водорода как сумму трех слагаемых (рис. I.2):

$$H = H_a(1)+H_b(2)+H_{ab}, \tag{I.63}$$

где

$$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{R_{a1}};$$

$$H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{R_{b2}}; \tag{I.64}$$

$$H_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}} + \frac{e^2}{R_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}. \tag{I.65}$$

В соответствии с тем, что атомные орбитали являются нормированными решениями уравнения Шредингера, имеем

$$\int \varphi_a(1)\, H_a \varphi_a(1)\, d\theta_1 = \int \varphi_b(2)\, H_b \varphi_b\, d\theta_2 = E_H. \tag{I.66}$$

Вычислим интегралы H_{11} и H_{12} в уравнениях (I.51) и (I.53):

$$H_{11} = \iint \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, [H_a(1) + H_b(2) + H_{ab}]\, \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, d\theta_1\, d\theta_2 =$$
$$= \iint \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, H_{ab} \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, d\theta_1\, d\theta_2 + \int \varphi_a(1)\, H_a(1)\, \varphi_a(1)\, d\theta_1 \int \varphi_b^2(2)\, d\theta_2 +$$
$$+ \int \varphi_b(2)\, H_b(2)\, \varphi_b(2)\, d\theta_2 \int \varphi_a^2(1)\, d\theta_1$$

или, учитывая уравнение (1.66),

$$H_{11} = J + 2E_H, \tag{I.67}$$

где J — кулоновский интеграл, определяемый как

$$J = \iint \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, H_{ab} \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, d\theta_1\, d\theta_2. \tag{I.68}$$

Аналогичным образом можно оценить интеграл H_{12}:

$$H_{12} = K - 2E_H S_{ab}^2, \tag{I.69}$$

где $K = \iint \varphi_a(2)\, \varphi_b(1)\, H_{ab} \varphi_a(1)\, \varphi_b(2)\, d\theta_1\, d\theta_2$ — обменный интеграл. Подставляя (I.67) и (I.69) в (I.57) и (I.58), получаем выражения для энергий

$$\varepsilon_S = 2H_H + \frac{J+K}{1+S_{ab}^2}, \tag{I.70}$$

$$\varepsilon_A = 2E_H - \frac{J-K}{1-S_{ab}^2}. \tag{I.71}$$

Все интегралы подсчитываются в адиабатическом приближении, т. е. при закрепленных на расстоянии R_{ab} ядрах. Меняя межъядерное расстояние R_{ab} и решая для каждого R_{ab} задачу заново, мы получаем зависимость ε_S и ε_A от R_{ab} (рис. I.3).

Как видно из рис. I.3, молекула водорода в энергетическом состоянии ε_S и с волновой функцией ψ_S отвечает устойчивому состоянию системы с минимумом энергии.

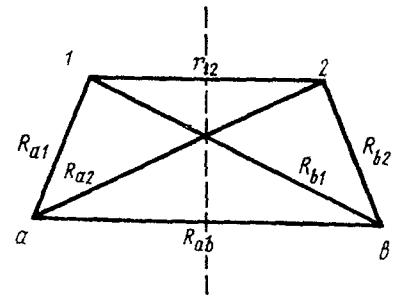


Рис. 1.2. Схематическая модель молекул водорода:
a и *b* ядра атома; *1* и *2* электроны

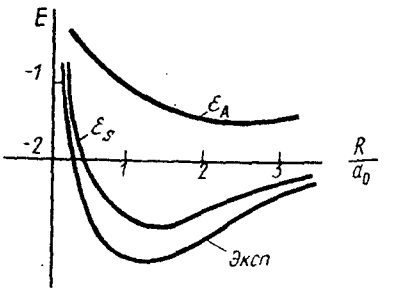


Рис. 1.3. Кривые полной энергии для различных состояний молекулы водорода

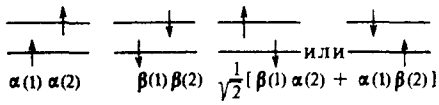
Состояние молекулы водорода, описываемое волновой функцией ψ_A и имеющее энергию ε_A, отвечает отталкиванию атомов; молекула водорода в этом энергетическом состоянии существовать не может.

Минимум энергии на кривой $\varepsilon_S(R_{ab})$ достигается при $R_{ab}=0{,}087$ нм. Экспериментальное значение равновесного расстояния в молекуле водорода $R_{ab}=0{,}074$ нм, что указывает на удовлетворительное согласие с расчетной величиной. Энергия связи (глубина минимума) оказывается равной 3,14 эВ. Это значение заметно ниже экспериментальной величины 4,747 эВ.

Учтем теперь спиновое состояние электронов. Для этого необходимо пространственные волновые функции ψ_S и ψ_A умножить на спиновые функции, причем такой симметрии, чтобы это произведение было антисимметрично по отношению к перестановке координат электронов (принцип Паули). Следовательно, функцию ψ_S необходимо умножить на антисимметричную спиновую функцию, а ψ_A — на симметричную:

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}}[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]\,\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\,\beta(2)-\alpha(2)\,\beta(1)]. \qquad (I.72)$$

Индекс вверху слева у волновой функции указывает на мультиплетность молекулярного терма (см. § I.6). Индекс «1» указывает, что такое состояние единственное. Оно называется синглетным и соответствует основному состоянию молекулы водорода. Спиновое состояние задается при этом спиновой волновой функцией $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\,\beta(2)-\alpha(2)\,\beta(1)]$, которая соответствует антипараллельному направлению спинов электронов. Суммарный спин электронов в этом состоянии равен нулю. Вследствие понижения потенциальной энергии (рис. I.3) возникает химическая связь, называемая ковалентной. В случае ковалентной связи оба ядра молекулы владеют электроном в равной мере. Общее электронное облако обтекает оба ядра. Возбужденное состояние молекулы водорода может осуществляться в нескольких вариантах:



Состояние молекулы водорода в этом случае описывается тремя волновыми функциями, которые отвечают одной энергии:

$$^3\psi=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}}[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)-\varphi_a(2)\,\varphi_b(1)]\begin{cases}\alpha(1)\,\alpha(2)\\ \beta(1)\,\beta(1)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(1)\,\alpha(2)-\alpha(1)\,\beta(2)]\end{cases} \qquad (I.73)$$

Такое трижды вырожденное состояние молекулы водорода называется триплетным. Триплетное состояние не может возникнуть из основного при поглощении кванта света, ибо переходы с изменением мультиплетности запрещены правилами отбора так же, как и в случае атома. Однако такое состояние может возникнуть термическим путем, т. е. возбуждением при столкновении.

Отталкивательное триплетное состояние, как и основное, возникает из основного состояния двух атомов водорода. Какое из молекулярных состоя-

ний реализуется чаще при встрече двух атомов? Согласно квантовой статистике вероятность состояния пропорциональна его мультиплетности. Синглетное состояние реализуется одним способом (суммарный спин равен нулю), а триплетное — тремя (проекция суммарного спина может принимать значения 1, 0, и -1). Поэтому при встрече двух атомов состояние отталкивания реализуется с вероятностью 75%.

§ I.5. Применение метода МО ЛКАО к молекулярному иону и молекуле водорода. Сравнение методов ВС И МО ЛКАО

Молекулярный ион водорода. Ион H_2^+ — наиболее простая молекулярная система, имеющая на два протона всего один электрон. Считая, что в соответствии с принципом Борна — Оппенгеймера ядра закреплены на месте, напишем гамильтониан для системы H_2^+:

$$H=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{e^2}{R_{ab}}-\frac{e^2}{R_a}-\frac{e^2}{R_b}, \tag{I.74}$$

где R_{ab} — расстояние между ядрами; R_a, R_b — расстояние между электроном и ядрами a и b. Поскольку электрон в равной мере принадлежит как атому a, так и атому b, то волновую функцию для электрона в молекуле на основе метода МО ЛКАО составляем как линейную комбинацию атомных волновых функций 1s-водорода:

$$\psi_1=C_1\varphi_a+C_2\varphi_b. \tag{I.75}$$

Вследствие симметричности иона коэффициенты C_1 и C_2 по абсолютной величине должны быть одинаковы, но могут иметь противоположные знаки, т. е. $C_1=C_2=C_S$; $C_1=-C_2=C_A$.

Таким образом, молекулярная орбиталь для H_2^+ может быть описана двумя волновыми функциями:

$$\psi_S=C_S(\varphi_a+\varphi_b); \tag{I.76}$$

$$\varphi_A=C_A(\varphi_a-\varphi_b), \tag{I.77}$$

где ψ_S — симметричная волновая функция; ψ_A — антисимметричная волновая функция. Численное значение коэффициентов C_S и C_A находят из условия нормировки

$$\int\psi^2\,\mathrm{d}\theta=1; \tag{I.78}$$

$$C_S=\frac{1}{\sqrt{2+2S}};\ C_A=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}, \tag{I.79}$$

где $S=\int\varphi_a\varphi_b\,\mathrm{d}\theta$ — интеграл перекрывания, который отражает степень перекрывания двух атомных орбиталей φ_a и φ_b.

Подставив полученные значения коэффициентов C_S и C_A в (I.76) и (I.77), получим выражение для двух молекулярных орбиталей:

$$\psi_S=\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\varphi_a+\varphi_b); \tag{I.80}$$

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2-2C}}(\varphi_a-\varphi_b). \tag{I.81}$$

Сравним плотности вероятности этих орбиталей, условно приняв $|C_S|=|C_A|=1$:

$$|\psi|_S^2=|\varphi_a+\varphi_b|^2=\varphi_a^2+\varphi_b^2+2\varphi_a\varphi_b; \quad (I.82)$$

$$|\psi|_A^2=|\varphi_a-\varphi_b|^2=\varphi_a^2+\varphi_b^2-2\varphi_a\varphi_b. \quad (I.83)$$

Величина $\varphi_a\varphi_b$ существенно отличается от нуля там, где φ_a и φ_b перекрываются, т. е. в пространстве между ядрами. Поэтому из уравнений (1.82) и (1.83) видно, что для симметричной орбитали вероятность найти электрон в пространстве между ядрами по сравнению с суммой вероятностей для отдельных атомов $\varphi_a^2+\varphi_b^2$ увеличена, а для антисимметричной она уменьшена. Поэтому молекулярная орбиталь ψ_S называется *связывающей молекулярной орбиталью*, а ψ_A — *разрыхляющей*.

При рассмотрении волновых функций ψ_S и ψ_A (рис. I.4) нетрудно заметить, что ψ_A имеет узловую плоскость на середине расстояния между атомами, при прохождении через которую функция меняет знак. Вследствие этого ψ_A^2 равна нулю на половине расстояния между атомами, т. е. электрон, находящийся в состоянии ψ_A, «избегает» находиться между ядрами.

Рассчитаем энергии орбиталей иона H_2^+ с использованием вариационного метода. Энергетическая функция ε в данном случае имеет вид

$$\varepsilon=\frac{\int(C_1\varphi_a+C_2\varphi_b)H(C_1\varphi_a+C_2\varphi_b)\,d\theta}{\int(C_1\varphi_a+C_2\varphi_b)^2\,d\theta}; \quad (I.84)$$

раскрывая скобки и заменяя интеграл суммы суммой интегралов, получаем

$$\varepsilon[C_1^2\int\varphi_a^2\,d\theta+C_2^2\int\varphi_b^2\,d\theta+2C_1C_2\int\varphi_a\varphi_b\,d\theta]=$$

$$=C_1^2\int\varphi_aH\varphi_a\,d\theta+C_2^2\int\varphi_bH\varphi_b\,d\theta+C_1C_2\int\varphi_aH\varphi_b\,d\theta+C_1C_2\int\varphi_bH\varphi_a\,d\theta. \quad (I.85)$$

Для упрощения записи интегралов вводим обозначения, учитывая, что оператор H является линейным самосопряженным (см. § I.1):

$$S=S_{ab}=S_{ab}=\int\varphi_a\varphi_b\,d\theta; \quad (I.86)$$

$$H_{ab}=H_{ab}=\int\varphi_aH\varphi_b\,d\theta=\int\varphi_bH\varphi_a\,d\theta; \quad (I.87)$$

$$H_{aa}=H_{bb}=\int\varphi_aH\varphi_a\,d\theta=\int\varphi_bH\varphi_b\,d\theta, \quad (I.88)$$

где S — интеграл перекрывания, отражает степень перекрывания атомных орбиталей φ_a и φ_b (S может иметь значения от 0 до 1); H_{ab}, H_{ba} — резонансный, или обменный, интеграл; H_{aa}, H_{bb} — кулоновский интеграл. Для соседних атомов углерода в молекуле бензола $S=0{,}25$. При увеличении расстояния между атомами интеграл перекрывания очень быстро уменьшается. Кулоновский интеграл характеризует на языке квантовой механики классическое кулоновское взаимодействие частиц. Он включает энергию электрона в атоме водорода в основном состоянии, кулоновское отталкивание ядер и энергию кулоновского взаимодействия второго

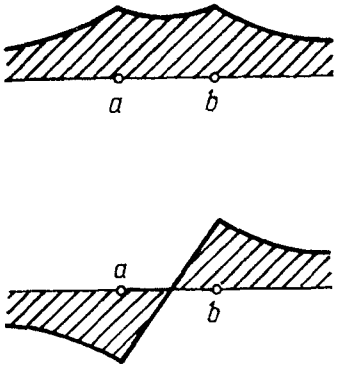


Рис. I.4. Симметричная и антисимметричная волновые функции электрона в молекулярном ионе H_2^+

протона с электронным облаком, окружающим первый протон. На расстояниях порядка равновесного и выше этот интеграл отрицателен.

Резонансный, или обменный, интеграл, впервые введенный в квантовой механике, не имеет аналогов в классической физике. Однако он играет важную роль в теории химической связи. Резонансный интеграл описывает добавочное понижение энергии, которое возникает из-за возможности перехода электрона от ядра a к ядру b. Этот интеграл на бесконечно большом расстоянии между ядрами равен нулю. При уменьшении расстояния он становится отрицательным, а на очень малых расстояниях — положительным и возрастает неограниченно. Его вклад определяет энергию химической связи: чем он больше, тем прочнее связь. На равновесных расстояниях между атомами обменный интеграл тем больше по модулю, чем больше интеграл перекрывания. Поэтому принято считать, что чем больше перекрываются АО, образующие МО, тем прочнее связь (*принцип максимального перекрывания*). Подставляя в (I.85) выражения (I.86) — (I.88), получаем

$$\varepsilon(C_1^2+C_2^2+2C_1C_2S)=(C_1^2+C_2^2)H_{aa}+2C_1C_2H_{ab}. \tag{I.89}$$

При этом считаем, что атомные волновые функции φ_a и φ_b нормированы. Поэтому

$$\int \varphi_a \mathrm{d}\theta=\int \varphi_b^2 \mathrm{d}\theta=1. \tag{I.90}$$

Продифференцируем уравнение (I.89) по C_1, считая $C_2=\text{const}$:

$$\varepsilon(2C_1+2C_2S)+(C_1^2+C_2^2+2C_1C_2S)\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_1}=2C_1H_{aa}+2C_2H_{ab}.$$

После преобразований, полагая в соответствии с вариационным принципом $\partial\varepsilon/\partial C_1=0$, получаем

$$C_1(H_{aa}-\varepsilon)+C_2(H_{ab}-\varepsilon S)=0. \tag{I.91}$$

Аналогично находим $\partial\varepsilon/\partial C_2$ и получаем

$$C_1(H_{ab}-\varepsilon S)+C_2(H_{aa}-\varepsilon)=0. \tag{I.92}$$

Наиболее простой, но менее общий метод решения системы уравнений (I.91) и (I.92) для определения энергии ε и соотношения между коэффициентами C_1 и C_2 состоит в следующем. Обозначим через ω выражение

$$\omega=\frac{H_{aa}-\varepsilon}{H_{ab}-\varepsilon S}. \tag{I.93}$$

Тогда уравнениям (I.91) и (I.92) можно придать вид

$$C_1\omega+C_2=0, \tag{I.94}$$

$$C_1\frac{1}{\omega}+C_2=0. \tag{I.95}$$

Чтобы уравнения (I.94) и (I.95) были совместимы и тождественны, коэффициенты при C_1 в обоих уравнениях должны быть одинаковы:

$$\omega=\frac{1}{\omega};\ \omega^2=1;\ \omega_1=-1;\ \omega_2=1.$$

Подставляя два значения ω в формулу (I.93), получаем энергии двух молекулярных орбиталей:

$$\varepsilon_S = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}; \tag{I.96}$$

$$\varepsilon_A = \frac{X_{aa} - X_{ab}}{1-S}, \tag{I.97}$$

где ε_S — энергия системы, описываемой симметричной волновой функцией; ε_A — энергия системы, описываемая антисимметричной волновой функцией. В связи с тем, что величина резонансного интеграла меньше нуля ($H_{ab} < 0$), энергия ε_S меньше энергии ε_A. Следовательно, устойчивое состояние иона H_2^+ описывается волновой функцией ψ_S и имеет энергию ε_S.

Молекула водорода. Посмотрим, какой вид примет волновая функция, если в систему добавить еще один электрон, т. е. рассмотрим молекулу водорода H_2. В молекуле водорода имеется два электрона, движущихся в поле двух ядер. Волновая функция для первого электрона в приближении МО ЛКАО может быть записана в виде

$$\psi_1 = C_1\varphi_a(1) + C_2\varphi_b(1). \tag{I.98}$$

В силу эквивалентности электронов аналогичную молекулярную орбиталь можно составить и для второго электрона:

$$\psi_2 = C_3\varphi_a(2) + C_4\varphi_b(2). \tag{I.99}$$

Волновая функция для двух электронов

$$\psi = \psi_1\psi_2 = [C_1\varphi_a(1) + C_2\varphi_b(1)][C_3\varphi_a(2) + C_4\varphi_b(2)]. \tag{I.100}$$

Решая задачу в одноэлектронном приближении Хартри и используя вариационную теорему, находим энергии связывающей и разрыхляющей МО аналогично тому, как это было сделано для молекулярного иона H_2^+. Необходимо только учесть, что для молекулы водорода оператор Гамильтона будет учитывать энергию, связанную со взаимным отталкиванием электронов:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_a} - \frac{e^2}{R_b}, \tag{I.101}$$

где e — заряд электрона; R_{ab} — расстояние между ядрами; r_{12} — расстояние между электронами; R_a и R_b — расстояние электронов до соответствующих ядер.

В рассматриваемом случае явный вид волновых функций легко получить, учитывая, что $C_1 = C_2$ — из условия симметрии (S); $C_1 = -C_2$ — из условия антисимметрии (A).

Учитывая условие нормировки, находим численное значение коэффициента C_1 и C_2 и окончательный вид молекулярных орбиталей [см. вывод уравнений (I.80) и (I.81)]:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\varphi_a + \varphi_b), \tag{I.102}$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\varphi_a - \varphi_b), \tag{I.103}$$

где ψ_S — молекулярная орбиталь, симметричная относительно перестановки ядер; ψ_A — антисимметричная МО.

Выражения для энергии связывающей и разрыхляющей МО будут иметь вид (приводим эти выражения без вывода):

$$\varepsilon_S = H_{11} + \frac{H_{12} - H_{11}S}{1+S}, \tag{I.104}$$

$$\varepsilon_A = X_{11} - \frac{X_{12} - X_{11}C}{1-S}, \tag{I.105}$$

где H_{11} — кулоновский интеграл; H_{12} — обменный интеграл.

Из уравнений видно, что атомные уровни энергии водорода при взаимодействии атомов расщепляются на два новых уровня. Один из уровней оказывается выше, а второй — ниже первоначального уровня. Величина расщепления определяется значениями обменного интеграла H_{12} и интеграла перекрывания (рис. I.5).

Величина обменного интеграла отрицательна, поэтому более низкой энергией обладает уровень ε_S. Вследствие разных знаменателей в уравнениях (I.104) — (I.105) расщепление несимметрично относительно H_{12}, причем

$$\left|\frac{H_{12} - H_{11}S}{1-S}\right| > \left|\frac{H_{12} - H_{11}S}{1+S}\right|.$$

На связывающей молекулярной орбитали ψ_s, согласно принципу Паули, могут находиться два электрона, имеющих антипараллельные спины. Возбуждение молекулы водорода позволяет одному из электронов перейти на более высокий энергетический уровень, характеризующийся разрыхляющей молекулярной орбиталью ψ_A.

Согласно уравнению (I.42) суммарная энергия всей молекулы водорода зависит от расположения электронов на молекулярных орбиталях: $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_S$, $\eta_S = 2$ — основное нормальное состояние; $\varepsilon_2 = \varepsilon_S + \varepsilon_A$; $\eta_S = \eta_A = 1$ — возбужденное состояние молекулы H_2. Так как $\varepsilon_S < \varepsilon_A$, то и $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. Отсюда энергия химической связи в молекуле водорода равна $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - 2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома водорода в его основном состоянии.

Равновесное расстояние (R_0), полученное для молекулы H_2 по методу МО ЛКАО, равно 0,084 нм, а энергия связи 2,68 эВ.

Как видно из сравнения результатов теоретического расчета R_0 и энергии диссоциации в молекуле H_2 с экспериментальными данными, оба метода ВС и МО — приближенные. Для качественного описания свойств молекул метод МО имеет преимущества перед методом ВС, ибо является хорошей основой для описания электронных спектров. С помощью метода МО можно рассматривать как молекулы с четным числом электронов связи, так и с нечетным, которые «неудобны» для описания методом ВС.

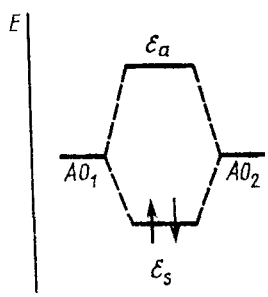


Рис. I.5. Образование молекулярных уровней энергии из атомных

Однако метод МО имеет и недостатки. Рассчитывая энергию связи в молекуле водорода методом ВС, получаем 3,14 эВ, а методом МО ЛКАО — только 2,86 эВ (экспериментальное значение 4,747 эВ). Для того чтобы методы МО и ВС давали более правильные результаты, необходимо их уточнить.

Улучшить вид пробной волновой функции для молекулы H_2 в методе ВС можно, если ввести члены, учитывающие возможность существования ионных структур, когда оба электрона принадлежат одному атому:

$$\psi_{\text{улуч}} = C_1\ [\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)] + C_2\,[\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_b(2)]. \quad \text{(I.106)}$$

Если обозначить ранее рассмотренную волновую функцию [см. уравнение (I.61)], отражающую чисто ковалентный характер связи, через ψ, а волновую функцию, связанную с ионным характером связи, через $\psi_{\text{ион}}$, то улучшенную волновую функцию можно представить в виде

$$\psi_{\text{улуч}} = \lambda_1 \psi_{\text{ков}} + \lambda_2 \psi_{\text{ион}}. \quad \text{(I.107)}$$

Расчет показывает, что доля ковалентной связи в молекуле водорода составляет 83%, а доля ионной — 17%. Для H_2 по методу МО ЛКАО имеем:

$$\psi_{\text{МО}} = \psi_{\text{I}}\psi_{\text{II}} = C_2\,[\varphi_a(1) + \varphi_b(1)]\,[\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] =$$

$$= C_2\ [\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\,\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_b(2)]. \quad \text{(I.108)}$$

Конфигурация $\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)$ соответствует ионной форме связи в молекуле водорода, когда оба электрона находятся около ядра атома (a); $\varphi_b(1)\,\varphi_b(2)$ — то же для атома (b). Таким образом, метод ВС переоценивает вклад ионной связи в общую связь в молекуле водорода ($\psi_{\text{ион}} = 50\%$).

Джеймс и Кулидж (1933) с учетом физической модели молекулы водорода предложили 13-членную волновую функцию и вычислили энергию связи, превышающую лишь на 0,03 эВ экспериментальное значение. Наиболее точные расчеты молекулы H_2 проведены Колосом и Рутааном (1960) и Колосом и Вольниевичем (1965) соответственно с 50- и 100-членными волновыми функциями. Полученная в результате расчетов энергия диссоциации молекулы H_2 оказалась практически совпадающей с экспериментальными данными. Все эти расчеты привели к важному результату: основные уравнения квантовой механики применимы к химическим системам, иначе не было бы согласия с экспериментом.

Для расчета многоатомных систем в настоящее время предпочтение отдается методу МО. Метод ВС более трудоемкий и поэтому не получил широкого распространения. В последнее время развивается новый подход — обобщенный метод валентных связей, который синтезирует эти два метода.

§ I.6. Характеристики молекулярных орбиталей. Молекулярные термы

Подразделение МО на связывающие и разрыхляющие проводится по тому действию, какое оказывает электрон на химическую связь, поступая на молекулярную орбиталь. На связывающей МО энергия электрона ниже, чем она была в атоме на соответствующей АО, вследствие чего достигается выигрыш энергии, возникает или упрочняется связь между атомами. На антисвязывающей, или разрыхляющей, МО энергия электрона выше, чем на соответствующей АО. Поэтому переход на разрыхляющую МО связан с затратой энергии, в результате чего связь не может возникнуть или она дестабилизируется, разрыхляется. При записи МО у разрыхляющей орбитали ставят значок (*). Помимо связывающих и разрыхляющих МО в молекулах различают и несвязывающие МО. Энергия электронов на такой МО практически не отличается от его энергии на соответствующей АО.

Важнейшей характеристикой МО является ее симметрия. В то время как атомная орбиталь имеет один центр — ядро атома, молекулярная орбиталь, например, в двухатомной молекуле имеет два центра, ядра a и b. Здесь в отличие от атома уже не все направления в пространстве равноценны. Между атомами возникает сильное электрическое поле. Таким образом, направление межъядерной оси — особое направление в пространстве для молекулярного электрона. Симметрия МО относительно этой оси определяет ее главные свойства.

Для классификации состояний электрона в молекуле с осевой симметрией используют абсолютное значение магнитного квантового числа электрона (обозначаемое $\lambda_0 = |m_l|$), определяющее проекцию момента количества движения электрона на межъядерную ось. Молекулярные орбитали обозначаются строчными греческими буквами:

Квантовое число λ_i 0 1 2

Символ МО . . . . . σ π δ

Симметрии σ- и π-орбиталей относительно межъядерной оси различны: σ-орбиталь не изменяет знака при отражении в плоскости, проходящей через ось молекулы (рис. I.6, *а*), π-орбиталь — изменяет (рис. I.6, *б*). В обозначении молекулярных орбиталей указывается их поведение относительно центра инверсии i. Инверсия относительно центра симметрии состоит в том, что каждая точка молекулы перемещается в центр молекулы, а затем откладывается на равное расстояние с другой стороны. Орбиталь, сохраняющую знак при инверсии, обозначают индексом «g» (gerade — четный), а меняющую — u (ungerade — нечетный). Четность и нечетность МО лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов. Возможны переходы $u \leftrightarrow g$ и невозможны переходы $u \leftrightarrow u$ и $g \leftrightarrow g$.

Для основного состояния иона H_2^+ связывающая орбиталь сохраняет знак при инверсии — это σ_g-орбиталь, разрыхляющая МО меняет знак — это σ_u^*-орбиталь. Молекулярная орбиталь определяется типом АО, из которых она построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Например, запись $\sigma 2p_z$ означает, что данная МО σ-типа построена из $2p_z$-АО и переходит в них при $R_{ab} \to \infty$ (рис. I.6), p_z-АО дают σ_g и σ_u^*-МО, а p_x- и p_y-АО образуют, соответственно, π_u- и π_g^*-МО. π-Молекулярные орбитали дважды вырождены, так как каждая π-МО состоит из двух (π_y и π_x) МО, имеющих одинаковую энергию. Это вырождение, однако, сразу снимается при отражении молекулы в плоскости, перпендикулярной межъядерной. Индексы (+) или (−) характеризуют симметрию МО по отношению к этой плоскости.

Как в случае атома, заполнение молекулярных орбиталей электронами происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилами Гунда. Порядок, в котором возрастают энергии молекулярных орбиталей, устанавливается экспериментально или расчетным путем. Величина зарядов ядер может влиять на очередность заполнения орбиталей. Для гомоядерных молекул, более тяжелых, чем N_2, Малликеном установлена последовательность орбиталей по энергии для молекул, построенных из атомов первого и второго периодов:

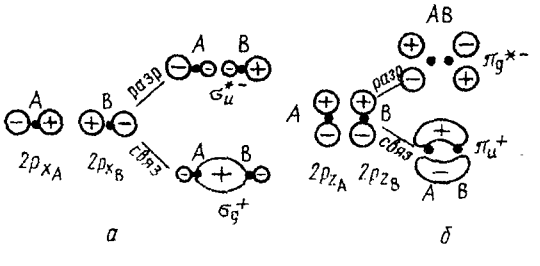


Рис. I.6 Симметрия σ- и π-орбиталей в двухатомной молекуле относительно межъядерной оси

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p_z < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_y^* 2p_z.$$

Орбитали $\sigma_g 2p_z$ и вырожденные $\pi_u 2p_y$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в зависимости от конкретной молекулы. Так, для молекул B_2, C_2, N_2 уровень МО $\sigma_g 2p_z$ лежит выше $\pi_u 2p_{x(y)}$.

Для молекулы, как и для атома, можно записать терм, который выражает состояние электронов и содержит квантовые числа и другие характеристики симметрии молекул. Термы молекул определяют из спектроскопических экспериментальных данных или квантово-химических расчетов. Точное знание молекулярных термов важно, в частности, при выполнении термодинамических расчетов статистическими методами (см. гл. IV), а также при расчете энергии активации (см. § XI.8).

Систематика электронных термов молекул ведется по значениям квантового числа Λ, определяющего проекцию орбитального момента всей молекулы на линию связи. Для многоэлектронных линейных систем $\Lambda = |\sum m_i|$. Для обозначения молекулярных термов используются прописные греческие буквы:

Квантовое число Λ	. . . . .	0	1	2	3
Молекулярный терм	. . . . .	Σ	Π	Δ	Φ
Символ МО	. . . . .	σ	π	δ	φ

В верхнем левом углу символа молекулярного терма указывают его мультиплетность, которая равна $M = 2S + 1$, где S — суммарный спин состояния. Для молекул характерны состояния со взаимно скомпенсированными (спаренными) спинами ($S = 0$) и, следовательно, синглетные термы ($M = 1$). Для σ-электронов $\Lambda = 0$, поэтому σ-электроны в любой комбинации дают только Σ-термы.

Термы с $\Lambda \neq 0$, как и одноэлектронные состояния с $\lambda_i \neq 0$, будут двукратно вырожденными соответственно двум значениям m_l:

$$\left.\begin{array}{l} \xrightarrow{m_{l_1}=1 \;\; m_{l_2}=1} \sum m_l = 2 \\ \xrightarrow{m_{l_1}=-1 \;\; m_{l_2}=-1} \sum m_l = -2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Lambda = |\sum m_l| = 2; \\ \Delta\text{-терм.} \end{array}$$

Вырождение Σ-термов зависит от их «происхождения»: Σ-термы, образованные σ-электронами, будут невырожденными, так как m_l для этих электронов равно нулю, а любая комбинация нулей дает нуль. Σ-Термы, образованные π-электронами, будут двукратно вырожденными:

$$\left.\begin{array}{l} m_1 = +1 \;\; m_2 = -1 \\ m_1 = -1 \;\; m_2 = +1 \end{array}\right\} \Lambda = 0;\ \Sigma\text{-терм.}$$

Это выражение, однако, снимается при отражении молекулы в плоскости, перпендикулярной межъядерной, и получаются термы Σ^+ и Σ^- с разной энергией.

Четность термов (g- или u-характер) определяется числом «нечетных (σ_u^-, π_u^-) электронов». При определении четности терма используют правила перемножения характеристик симметрии g и u: $g \times g = g$, $u \times u = g$, $g \times u = u \times g = u$. Эти правила распространяются на любое число электронов. Если число электронов четное, то термы имеют g-характер, а если нечетное, то u-характер.

В качестве примера рассмотрим определение терма молекулы C_2, в которой имеется $2 \times 6 = 12$ электронов. Первые четыре электрона на двух первых

МО — $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$ для простоты не пишем. Остается $12-4=8$ электронов, которые располагаются согласно последовательности Малликена (см. выше) следующим образом:

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_u 2p_z)^2, \quad (1)$$

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_u 2p_z)^1 (\sigma_y 2p_x)^1. \quad (2)$$

Определим квантовое число $\Lambda = |\sum m_l|$: для σ-электронов $m_l = 0$, для π-электронов $m_l = 1$. Следовательно

$$\Lambda_1 = \underbrace{0+0}_{\sigma_g} + \underbrace{0+0}_{\sigma_u} + \underbrace{1-1+1-1}_{\pi_u} = 0.$$

Это соответствует $\sum$-состоянию. Аналогично для П-построения

$$\Lambda_2 = \underbrace{0+0}_{\sigma_g} + \underbrace{0+0}_{\sigma_u} + \underbrace{1-1+1}_{\pi_u} + \underbrace{0}_{\sigma_g} = 1.$$

В первом случае мультиплетность равна 1, так как все электроны спарены: во втором случае имеется 2 неспаренных электрона ($S = 2 \times 1/2 = 1$), т. е. $M = 2S + 1 = 3$; «+» и «−» — симметрия определяется только для $\sum$-состояния. Знак символа симметрии для молекулы C_2 будет «+», так как все электроны на орбиталях расположены парами. Симметрия относительно инверсии в первом случае будет g (так как все электроны располагаются парами), а во втором — u (так как для всех пар электронов симметрия будет g, а для двух непарных $g \times u = u$). Таким образом, терм основного состояния — $^1\sum_g^+$, а возбужденного — $^3\Pi_u$.

Приводим термы некоторых гомоядерных молекул в основном состоянии (известно, что молекула O_2 диамагнитна, т. е. имеет два неспаренных электрона, поэтому для нее мультиплетность — 3):

$H_2\ (\sigma_g 1s)^2$	$^1\sum_g^+$
$O_2 KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2$	$^3\sum_g^-$
$N_2\ (CO)\ KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p_z)^2$	$^1\sum_g^+$
$Cl_2 KKLL (\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_x)^2 (\pi_u 3p_y)^2 (\pi_g^* 3p_x)^2 (\pi_g^* 3p_y)^2$	$^1\sum_g^+$

§ I.7. Полуэмпирические методы расчета молекул

Уже в 1929 г. Дирак писал: «Основные физические законы, необходимые для построения математической теории большей части физики и всей химии, полностью известны, трудность только в том, что точное применение этих законов приводит к слишком сложным уравнениям. Следовательно, желательно развить приближенные практические методы применения квантовой механики, которые могут объяснить главные особенности сложных атомных систем без привлечения слишком сложных расчетов». Действительно, при решении уравнения Шредингера возникает колоссальный объем расчетов, связанных, в основном, с вычислением интегралов кулоновского отталкивания электронов. В связи с этим теоретические полные расчеты интегралов в вычис-

лительных схемах даже на современных ЭВМ возможны только для молекул, содержащих 15—20 атомов и 100—150 электронов.

При квантово-химических расчетах молекул методом МО ЛКАО в большинстве случаев используют эмпирические и полуэмпирические методы, которые основаны на ряде приближений. Упрощение расчетов идет несколькими путями: понижение порядка детерминанта за счет уменьшения числа атомных орбиталей, вовлекаемых в расчет от каждого атома; упрощение детерминанта за счет пренебрежения некоторыми интегралами или замена их эмпирическими величинами. Такая методика, называемая *полуэмпирической*, позволяет при удачном выборе параметров компенсировать недостатки теоретической схемы, связанные с многочисленными приближениями. Чаще всего в полуэмпирических методах используют валентное приближение, согласно которому при разложении МО в ЛКАО учитывают только валентные электроны и соответствующие им орбитали валентной оболочки; внутренние электроны считают локализованными на соответствующих атомных орбиталях и образующими неполяризованный остов.

При расчете ненасыщенных соединений с кратными связями обычно используют так называемое π-электронное приближение (Э. Хюккель, 1931). π-Электронное приближение заключается в том, что вместо решения вариационной задачи для всех валентных электронов решают уравнения только для π-электронов, а σ-АО считают неполяризованными и включают в ядерный остов молекулы. Этот метод позволяет достаточно просто, хотя и приближенно, рассчитывать сложные молекулы.

Например, для этилена вместо 12 электронов квантово-механическая задача решается только для двух π-электронов. Для антрацена вместо 66 атомных орбиталей необходимо рассмотреть только 14.

Число интегралов кулоновского отталкивания электронов можно резко сократить, используя приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП), введенное впервые Парром (1952). Приближение НДП используется в настоящее время во всех расчетных схемах и является почти универсальным. Оно основано на том, что многие интегралы кулоновского отталкивания электронов близки к нулю, особенно те, которые включают в себя функции типа $\varphi_\mu^{(1)}\varphi_\nu(1)$ с $\mu \neq \nu$. Интегралы перекрывания АО тоже принимают равными нулю для $\mu \neq \nu$. Основные интегралы $H_{\mu\nu}$ считают отличными от нуля и рассматривают как варьируемые параметры. Приближение НДП превращает четырехцентровые интегралы в двухцентровые, что значительно уменьшает время вычисления одного интеграла. Например, для $N=10$ (число базисных функций) необходимо вычислить только 45 двухцентровых, в то время как общее число интегралов при этом базисе равно 4595.

Приближение НДП используется в расчетной схеме ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), предложенной Поплом с сотр. (1965), и в ряде других вариантов этого полуэмпирического подхода, например ЧПДП — частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, МЧПДП — модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием и ОПДП — ограниченное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Метод ППДП и его разновидности являются в настоящее время наиболее разработанными полуэмпирическими методами, которые учитывают при расчете молекул не только π-, но и σ-электроны.

Наряду с относительно строгими и обоснованными полуэмпирическими методами (ППДП, ЧПДП, МЧПДП, ОПДП) получили развитие и использование более простые методы расчета. В этих методах пренебрегают всеми интегралами кулоновского отталкивания и компенсируют грубость этого приближения соответствующей параметризацией интегралов.

Так, одноцентровые кулоновские интегралы можно выразить через (найденные по данным метода атомной спектроскопии) потенциал ионизации I_μ и сродство к электрону A_μ. В принципе этот интеграл $J_{\mu\mu}$ может быть вычислен, например, с функциями АО Слэтера:

$$J_{\mu\mu}=\iint \varphi_\mu(1)\,\varphi_\mu(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\mu(2)\,\varphi_\mu(2)\,\mathrm{d}\theta_1\,\mathrm{d}\theta_2. \qquad \text{(I.109)}$$

Значение $J_{\mu\mu}$ для атома углерода, вычисленное с АО Слэтера, колеблется от 16,9 до 17,5 эВ. Расчеты, проведенные Паризером и Парром, показали, что с данной величиной $J_{\mu\mu}$ не удается правильно описать спектральное поведение бензола, нафталина, этилена и других углеводородов. В связи с этим они предложили оценивать значения кулоновского интеграла, используя экспериментальные данные по I_μ и A_μ как

$$J_{\mu\mu}=I_\mu-A_\mu. \qquad \text{(I.110)}$$

Для атома, вносящего два π-электрона, значение $J_{\mu\mu}$ должно вычисляться как

$$J_{\mu\mu}=I_\mu^{(2)}-I_\mu^{(1)}, \qquad \text{(I.111)}$$

где $I_\mu^{(2)}$ и $I_\mu^{(1)}$ — соответственно второй и первый потенциалы ионизации; A_μ — сродство к электрону. Так, например, $J_{\mu\mu}(\mathrm{C})=11{,}13$ эВ, так как $I(\mathrm{C})=11{,}16$ эВ, $A(\mathrm{C})=0{,}03$ эВ. Аналогично могут быть получены $J_{\mu\mu}(\mathrm{N})=12{,}34$ эВ, $J_{\mu\mu}(\mathrm{O})=15{,}23$ эВ. В то же время расчет $J_{\mu\mu}(\mathrm{C})$ по формуле (I.109) с АО, взятой в виде $2p_z$-орбитали слэтеровского типа (I.43) $\xi=1{,}625$, дает $J_{\mu\mu}=16{,}06$ эВ. Расчеты показали, что применение интегралов $J_{\mu\mu}$, рассчитанных по формуле (I.109), ведет к ошибочным результатам для энергий электронных переходов в сопряженных молекулах. Применение полуэмпирического соотношения (I.110) исправляет это положение.

Существуют методы для аппроксимации двухцентровых кулоновских интегралов $J_{\mu\nu}$. Двухцентровые интегралы должны зависеть от межатомного расстояния $r_{\mu\nu}$ так, чтобы удовлетворять граничным условиям:

$$J_{\mu\nu}=J_{\mu\mu} \quad \text{при } r_{\mu\nu}=0;$$

$$J_{\mu\nu}\to\frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad \text{при } r_{\mu\nu}\to\infty.$$

Наиболее часто используется аналитическое выражение, предложенное Матага и Нашимото:

$$J_{\mu\nu}=\frac{1}{r_{\mu\nu}+a_{\mu\nu}}, \qquad \text{(I.112)}$$

где

$$a_{\mu\nu}=\frac{2}{J_{\mu\mu}+J_{\nu\nu}}. \qquad \text{(I.113)}$$

Другую параметризацию предложил Оно:

$$J_{\mu\nu}=\frac{1}{\sqrt{r_{\mu\nu}+a_{\mu\nu}}}. \qquad \text{(I.114)}$$

Если для кулоновских интегралов $J_{\mu\nu}$ существует 4—5 аппроксимаций, то для резонансного интеграла β их не менее 20. Наиболее подробно проведены и дают неплохие результаты три зависимости:

$$\beta_{\mu\nu} = A_0 + A_1 P_{\mu\nu}; \tag{I.115}$$

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu}; \tag{I.116}$$

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \frac{\mathrm{d}S_{\mu\nu}}{\mathrm{d}r_{\mu\nu}}, \tag{I.117}$$

где $P_{\mu\nu}$ — π-электронный порядок связи между атомами μ и ν; $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания $2p$-АО; A_0 и $K_{\mu\nu}$ — константы, подобранные так, чтобы лучше воспроизвести исследуемые свойства; A_1 — константа;

$$A_1 = K_1(\sigma)[r(s) - r(d)]^2, \tag{I.118}$$

где $K_1(\sigma)$ — силовая постоянная σ-связи; $r(s)$, $r(d)$ — длины одинарной и двойной связей. Соотношение (I.118), полученное Линдебергом, интересно тем, что не содержит эмпирических параметров. Значения $\beta_{\mu\nu}$, рассчитанные по (I.117), использовались для расчета спектров поглощения, и результаты вычислений оказались близкими к полученным с помощью эмпирических значений $\beta_{\mu\nu}$. Число различных комбинаций, предложенных для параметризации отдельных интегралов, составляет несколько десятков. Поэтому практически невозможно указать, какой из вариантов наиболее точно описывает все физические свойства молекул.

Следует указать, что вопреки существовавшему в начале 70-х годов мнению π-электронные методы еще не исчерпали себя. Несмотря на развитие теоретически более совершенных методов и вычислительной техники, вряд ли в ближайшем будущем для плоских сопряженных систем будут получены лучшие результаты, чем в π-электронном приближении, не говоря уже о том, что финансовые затраты, связанные с неэмпирическими расчетами, остаются непомерными. Вместе с тем параметризация в π-электронных методах достигла такого уровня, что они позволяют не только очень хорошо интерпретировать экспериментальные данные, но и достаточно надежно делать предсказания, решать структурные вопросы.

§ I.8. π-Электронное приближение в квантово-химических расчетах органических соединений. Метод МО в приближении Хюккеля

π-Электронное приближение в методе МО применяется к органическим соединениям с сопряженными связями к ароматическим соединениям. В этих соединениях вследствие перекрывания p_z и p_y-орбиталей π-электроны оказываются делокализованными и π-электронное облако свободно перераспределяется между атомами углерода, образующими π-сопряженную систему. Например, в 1,3,5-гексатриене

$$CH_2=CH—CH=CH—CH=CH_2$$

нет чистых двойных связей и правильнее его писать

$$CH_2\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH_2$$

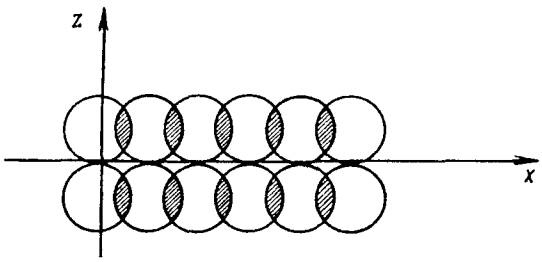


Рис. I.7. π-Сопряженная система с делокализованными электронами в 1,3,5-гексатриене $CH_2(CH)_4CH_2$

хотя π-электронные плотности на разных атомах углерода не одинаковы (рис. I.7).

При расчете молекул по методу Хюккеля делаем ряд упрощающих предположений.

1. В анализируемую электронную систему не включают σ-электроны, относя их к остову молекулы.

2. π-Электроны описывают при помощи МО, состоящих исключительно из p_z- или p_y-АО.

3. Для органических молекул, в которых π-система состоит исключительно из углеродных атомов, принимают, что все интегралы типа $H_{\mu\mu}$ и $H_{\nu\nu}$ равны между собой и равны полуэмпирическому параметру α. В α входит собственная энергия атомов (например, $2p$-состояний атома углерода) и кулоновский интеграл J, однако принято называть α кулоновским интегралом.

4. Принимают, что резонансные интегралы $H_{\mu\nu}$ для соседних пар атомов равны между собой и параметру β. Для несоседних атомов резонансные интегралы равны нулю. Это означает пренебрежение перекрыванием атомных орбиталей несоседних атомов, которое вообще невелико из-за большого расстояния между ними.

5. Интегралы перекрывания считают равными нулю даже для атомных орбиталей, относящихся к соседним атомам $S_{\mu\nu}=0$. Интегралы $S_{\mu\mu}=S_{\nu\nu}=1$ в силу того, что АО нормированы.

Рассмотрим квантово-механический расчет молекулы бутадиена по методу Хюккеля. Молекула бутадиена $CH_2=CH—CH=CH_2$ имеет четыре π-электрона. Электроны, образующие σ-связи, по методу Хюккеля не рассматриваются. Атомные $2p$-орбитали четырех атомов углерода обозначим символами φ_1, φ_2, φ_3, φ_4. Молекулярную орбиталь ψ составим как линейную комбинацию атомных орбиталей:

$$\psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4. \qquad \text{(I.119)}$$

Таких МО можно составить четыре для каждого из четырех π-электронов.

Энергию ε_i, соответствующую МО ψ_i, определяют из уравнения (I.29) из условия минимума энергетической функции ε. При этом с учетом приближений Хюккеля кулоновские и резонансные интегралы между соседними атомами соответственно равны ($2p_z$-орбитали вещественны, поэтому $\varphi^* = \varphi$):

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 \, d\theta = \int \varphi_2 H \varphi_2 \, d\theta = \int \varphi_3 H \varphi_3 \, d\theta = \int \varphi_4 H \varphi_4 \, d\theta = \alpha; \qquad \text{(I.120)}$$

$$\int \varphi_1 X \varphi_2 \, d\theta = \beta_{12};$$

$$\beta_{12} = \beta_{21} = \beta_{23} = \beta_{32} = \beta_{34} = \beta_{43} = \beta. \qquad \text{(I.121)}$$

Для резонансных интегралов, относящихся к несоседним атомам, принимаем

$$\beta_{13} = \beta_{31} = \beta_{24} = \beta_{42} = \beta_{14} = \beta_{41} = 0. \qquad \text{(I.122)}$$

Учитывая, что в соответствии с приближениями Хюккеля все интегралы перекрывания принимаются равными нулю и что атомные волновые функции нормированы, получаем

$$\int \psi^2 \, d\theta = \int [C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4]^2 \, d\theta = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2. \qquad \text{(I.123)}$$

Подставляя в уравнение (I.29) выражение (I.119) и учитывая (I.120)—(I.123), получаем

$$\varepsilon(C_1^2+C_2^2+C_3^2+C_4^2)=(C_1^2+C_2^2+C_3^2+C_4^2)\alpha+2(C_1C_2+C_2C_3+C_3C_4)\beta. \quad \text{(I.124)}$$

В соответствии с вариационной теоремой находим $\frac{\partial\varepsilon}{\partial C_i}=0$, беря последовательно производные по коэффициентам C_1, C_2, C_3, C_4. При этом получим систему уравнений

$$\begin{aligned}
&C_1(\alpha-\varepsilon)+C_2\beta=0;\\
&C_1\beta+C_2(\alpha-\varepsilon)+C_3\beta=0;\\
&C_2\beta+C_3(\alpha-\varepsilon)+C_4\beta=0;\\
&C_3\beta+C_4(\alpha-\varepsilon)=0.
\end{aligned} \quad \text{(I.125)}$$

Разделив обе части уравнений (I.125) на β и обозначив

$$\omega=\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}, \quad \text{(I.126)}$$

получим

$$\begin{aligned}
&C_1\omega+C_2=0;\\
&C_1+C_2\omega+C_3=0;\\
&C_2+C_3\omega+C_4=0;\\
&C_3+C_4\omega=0.
\end{aligned} \quad \text{(I.127)}$$

Уравнения (I.127) имеют решение, если определитель, составленный из коэффициентов, равен нулю:

$$\begin{vmatrix}
\omega & 1 & 0 & 0\\
1 & \omega & 1 & 0\\
0 & 1 & \omega & 1\\
0 & 0 & 1 & \omega
\end{vmatrix}=0. \quad \text{(I.128)}$$

Раскрывая этот определитель, получаем четыре значения ω: $\omega_1=-1{,}618$; $\omega_2=+0{,}618$; $\omega_3=-0{,}618$; $\omega_4=+1{,}618$.

Из равенства (I.126) следует

$$\varepsilon=\alpha-\beta\omega. \quad \text{(I.129)}$$

Подставив в соотношение (I.127) найденные значения ω, получим энергии электронов для различных МО:

$$\begin{aligned}
&\varepsilon_1=\alpha+1{,}618\beta; \qquad \varepsilon_3=\alpha-0{,}618\beta;\\
&\varepsilon_2=\alpha+0{,}618\beta; \qquad \varepsilon_4=\alpha-1{,}618\beta.
\end{aligned} \quad \text{(I.130)}$$

Так как резонансный интеграл β отрицателен, соотношения между энергиями следующие: $\varepsilon_1<\varepsilon_2<\varepsilon_3<\varepsilon_4$. Выражение орбитальных энергий в единицах α и β удобно и приемлемо только в тех случаях, когда речь идет о расчетах сравнительного или относительного характера. Только такие расчеты и имеют смысл при использовании метода Хюккеля.

В единицах α и β строим диаграмму заселенности энергетических уровней молекулы бутадиена (рис. I.8). За нулевую точку шкалы принимаем α; масштабом шкалы и переменной энергетической величиной метода является β. Согласно принципу Паули на каждой МО могут находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами. Если молекула бутадиена находится в основном (невозбужденном) состоянии, то два электрона находятся на низшем уровне ε_1, а остальные два — на следующем за ним уровне ε_2.

Таким образом, полная энергия π-электронов в молекуле бутадиена в основном состоянии равна

$$\varepsilon_{\text{пол}} = 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 4\alpha + 4{,}472\beta. \qquad \text{(I.131)}$$

Энергия изолированных π-электронов равна сумме энергий четырех p_z-орбиталей:

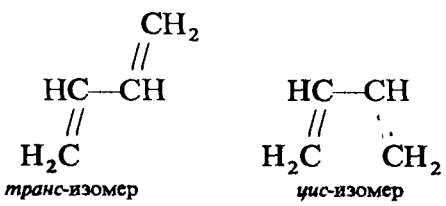
$$\varepsilon_{\text{изол}} = 4\alpha. \qquad \text{(I.132)}$$

Отсюда энергия π-связей в молекуле бутадиена равна

$$\varepsilon_{\text{св}} = \varepsilon_{\text{изол}} - \varepsilon_{\text{пол}} = -4{,}472\beta.$$

Решая систему уравнений (I.125) последовательно для ε_1, ε_2, ε_3 и ε_4 и учитывая условие нормировки для каждой МО, получаем коэффициенты разложения C_1, C_2, C_3, C_4 для всех четырех МО.

Однако более простой метод нахождения коэффициентов МО основан на свойствах симметрии молекулы. Ядерная конфигурация бутадиена может быть представлена в виде двух изомеров:



транс-изомер *цис*-изомер

Устойчивой конформацией бутадиена является *транс*-изомер, так как у него энергия на 9,6 кДж/моль меньше, чем у *цис*-изомера. Метод МОХ не различает, однако, эти структуры, так как он по существу является топологическим, т. е. учитывает только последовательность атомов, которые образуют химические связи, но не их геометрическое расположение.

В случае, когда молекула имеет элементы симметрии, расчет, а также классификацию МО проводят с учетом симметрии молекулы на основе аппарата теории групп. Мы воспользуемся упрощенным подходом, введенным Коулсоном и особенно полезным для плоских сопряженных молекул. Кроме молекулярной плоскости учитывают две другие плоскости симметрии: вдоль осей x и y (рис. I.9).

Учитывая топологичность метода Хюккеля, мы выберем для бутадиена любую плоскую конформацию, обладающую свойством симметрии относительно плоскостей x и y. Как видно из рис. I.9, *цис*-структура симметрична относительно оси y.

МО молекулы имеют ту же симметрию, что и ее атомный состав. Молекулярные орбитали могут быть или симметричными (S), или антисимметричными (A) относительно любого элемента симметрии ядерной конфигурации, но не могут быть по отношению к нему несимметричными.

Следовательно, возможны лишь такие соотношения между коэффициентами АО в МО бутадиена:

$$C_1 = C_4, \quad C_2 = C_3, \quad (S_y); \tag{I.133}$$

$$C_1 = -C_4, \quad C_2 = -C_3, \quad (A_y). \tag{I.134}$$

Свойство симметрии молекулы позволяет снизить порядок определителя, так как в уравнениях (I.127) два последних соотношения становятся тождественны двум первым. Из условия симметрии (I.133) находим:

$$C_1\omega + C_2 = 0; \quad C_1 + C_2(\omega + 1) = 0,$$

откуда

$$\begin{vmatrix} \omega & 1 \\ 1 & \omega+1 \end{vmatrix} = 0; \quad \omega_1 = -1{,}618 \text{ и } \omega_3 = 0{,}618.$$

Из условия антисимметрии (I.134) получаем

$$C_1\omega + C_2 = 0; \tag{а}$$

$$C_1 + C_2(\omega - 1) = 0, \tag{б}$$

откуда

$$\begin{vmatrix} \omega & 1 \\ 1 & \omega-1 \end{vmatrix} = 0; \ \omega_2 = -0{,}618 \text{ и } \omega_4 = 1{,}618.$$

Учитывая, что волновые функции молекулы бутадиена нормированы,и считая, что интеграл перекрывания $S = 0$, находим из (I.123) с учетом (I.133) или (I.134)

$$\int \psi_1^2 \, d\theta = 2C_1^2 + 2C_2^2 = 1. \tag{в}$$

Для расчета C_1 и C_2 можно использовать уравнения (в) и (а) или (в) и (б). В первом случае решение системы уравнений дает

$$C_1 = \pm 1/\sqrt{2(\omega^2+1)} \text{ и } C_2 = \pm/\sqrt{2(\omega^2+1)}.$$

Во втором случае

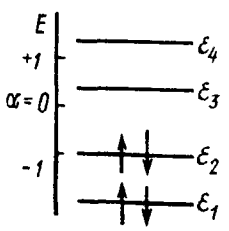


Рис. I.8. Энергии и заселенность электронами четырех молекулярных орбиталей в молекуле бутадиена

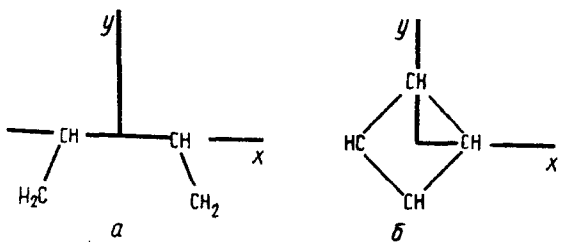


Рис. I.9. Плоскости симметрии в молекулах *цис*-бутадиена (*а*) и циклобутадиена (*б*)

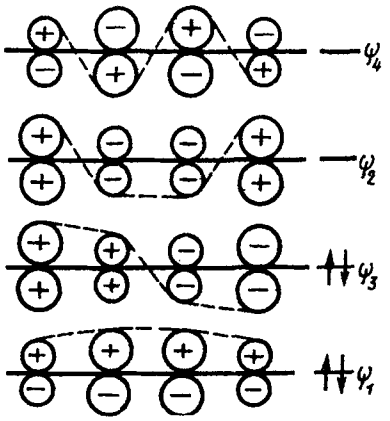


Рис. I.10. Вид и узловые свойства π-молекулярных орбиталей бутадиена (без учета реальных валентных углов)

$$C_1 = \pm(\omega-1)/\sqrt{2[(\omega-1)^2+1]} \text{ и } C_2 = \pm 1/\sqrt{2[(\omega-1)^2+1]}.$$

Несмотря на разный вид выражений для C_1 и C_2 из двух рассмотренных систем уравнений, коэффициенты в четырех волновых функциях (I.135) для найденных величин ω_1 и ω_2 получаются одинаковыми. Система уравнений (*а*) и (*б*) решается только при $C_1 = \pm C_2 = 0$, что не имеет физического смысла.

Для условия симметрии (I.133) при $\omega_1 = -1{,}618$ имеем $C_1 = C_4 = 0{,}372$ и $C_2 = C_3 = 0{,}602$. При $\omega_3 = 0{,}618$ $C_1 = C_4 = 0{,}602$ и $C_2 = C_3 = -0{,}372$. Для условия антисимметрии (I.131) при $\omega_2 = -0{,}618$ находим $C_1 = -C_4 = 0{,}602$ и $C_2 = -C_3 = 0{,}372$. При $\omega_4 = 1{,}618$ имеем $C_1 = -C_4 = 0{,}372$ и $C_2 = -C_3 = -0{,}602$. Волновые функции четырех π-электронов в молекуле бутадиена имеют вид:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= 0{,}372\varphi_1 + 0{,}602\varphi_2 + 0{,}602\varphi_3 + 0{,}372\varphi_4 \quad S_y;\\
\psi_3 &= 0{,}602\varphi_1 - 0{,}372\varphi_2 - 0{,}372\varphi_3 + 0{,}602\varphi_4 \quad S_y;\\
\psi_2 &= 0{,}602\varphi_1 + 0{,}372\varphi_2 - 0{,}372\varphi_3 - 0{,}602\varphi_4 \quad A_y;\\
\psi_4 &= 0{,}372\varphi_1 - 0{,}602\varphi_2 + 0{,}602\varphi_3 - 0{,}372\varphi_4 \quad A_y.
\end{aligned} \tag{I.135}$$

Из четырех МО две (ψ_1 и ψ_2) являются связывающими и соответствуют электронам с минимальными энергиями ε_1 и ε_2. Две другие орбитали (ψ_3 и ψ_4) — разрыхляющие. Они описывают поведение электронов на более высоких разрешенных энергетических уровнях ε_3 и ε_4.

С помощью полученных коэффициентов можно изобразить молекулярные орбитали графически. Каждая из них выглядит как соответствующий набор p_z-орбиталей с размерами, пропорциональными коэффициентам у соответствующей АО. Знаки при коэффициентах являются относительными, т. е. их все сразу можно изменить на обратные, но последовательность знаков должна оставаться неизменной.

Как видно из рис. I.10, каждая молекулярная орбиталь имеет узловые точки, где она меняет знак. Существует взаимосвязь между энергиями МО и их узловыми свойствами: чем больше узловых точек содержит орбиталь, тем выше на энергетической шкале она располагается.

§ I.9. Расчет молекул с гетероатомами методом МОХ

Рассмотрим в качестве примера молекулу формальдегида $\begin{matrix} & & \mathrm{H} & & \\ & \diagdown^{2} & & & \\ \mathrm{C} & & = & & \mathrm{O}^{1} \\ & \diagup & & & \\ & \mathrm{H} & & & \end{matrix}$. Сопряженная связь между С и О осуществляется двумя π-электронами. Можно показать, что детерминант секулярных уравнений для этой молекулы в приближении Хюккеля имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{I.136}$$

Из трех параметров этого уравнения α_1, β_{12} и α_2 нам известен лишь α_2 — кулоновский интеграл углеродного атома. Выразим α_1 и β_{12} через α_2 с помо-

щью эмпирических соотношений. Резонансный интеграл связи C=O выражаем через резонансный интеграл связи C=C:

$$\beta_{12}=\beta_{C=O}=K_\beta; \tag{I.137}$$

кулоновский интеграл кислорода β_{12} связан с кулоновским интегралом β уравнением*

$$\alpha_1=\alpha+h\beta, \tag{I.138}$$

где h и K_β — безразмерные параметры. Подставив β_{12} и α_1 из уравнений (I.137) и (I.138) в (I.136) и поделив каждый член детерминанта на β, получим

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}+h & K \\ K & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} \end{vmatrix}=0. \tag{I.139}$$

Используя обозначение (I.126), имеем

$$\begin{vmatrix} \omega+h & K \\ K & \omega \end{vmatrix}=0. \tag{I.140}$$

Так как величина кулоновского интеграла симбатна электроотрицательности атома, можно ожидать связи между ними. Для атомов X, вносящих в π-систему один электрон, предложена следующая корреляция между электроотрицательностями Полинга и h:

$$h_X=\chi_X-\chi_C. \tag{I.141}$$

Если атом вносит в π-систему два электрона, как например, азот в анилине, его эффективная электроотрицательность будет выше, так как электроны находятся в поле двухположительного атомного остова и притягиваются к нему сильнее. В этом случае h должна быть увеличена.

Значения K для резонансных интегралов подбирают эмпирически. Хорошим ориентиром для такого подбора служит ожидаемая пропорциональность между резонансными интегралами и интегралами перекрывания:

$$K_{CX}=\frac{\beta_{CX}}{\beta_{CC}}=\frac{S_{CX}}{S_{CC}}.$$

В настоящее время из многих систем параметров наибольшее распространение получил набор параметров Стрейтвизера (табл. I.1).

Из табл. I.1 выберем параметры h и K для карбонильного кислорода формальдегида и подставим в (I.140):

$$\begin{vmatrix} \omega+1 & 1 \\ 1 & \omega \end{vmatrix}=0. \tag{I.142}$$

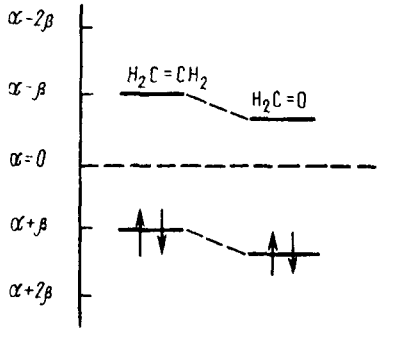


Рис. I.11. Диаграмма энергетических уровней молекул этилена и формальдегида

*В дальнейшем индекс 2 для углерода у параметров α и β для простоты опускаем.

Таблица I.1. **Параметры h и K, используемые в методе МОХ**

Атом	h	Связь	K	Атом	h	Связь	K
$\dot{C}$	0	$=C-C_{ар}=$	1	$\dot{N}$	0,5	$-N=C$	1
$\ddot{O}$	2,0	$-O-C=$	0,8	$\ddot{N}$	1,5	$N-C=$	0,8
O^+	2,5	$-O^+=C$	1	$\ddot{C}l$	2,0	$Cl-\overset{+}{C}=$	0,4
$\dot{O}$	1,0	$O=C$	1	$\ddot{F}$	3,0	$F-C=$	0,7

Корни этого уравнения: $\omega_1 = -1{,}618$. Откуда $\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}618\beta$, $\varepsilon_2 = \alpha - 0{,}618\beta$, $\omega_2 = 0{,}618$.

Диаграмма энергетических уровней молекулы формальдегида в сравнении с этиленом приведена на рис. I.11.

Из диаграммы видно, что увеличение электроотрицательности одного из атомов в сопряженной системе приводит к «проседанию» уровней. Этот эффект является общим для сопряженных систем с гетероатомами. Уравнения для расчета коэффициентов при АО формальдегида соответствуют его детерминанту:

$$\begin{gathered} C_1(\omega+1)+C_2=0; \\ C_1+C_2\omega=0; \\ C_1^2+C_2^2=1. \end{gathered} \tag{I.143}$$

Их решение приводит к следующим МО:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0{,}850\varphi_1 + 0{,}525\varphi_2; \\ \psi_2 &= 0{,}525\varphi_1 - 0{,}850\varphi_2. \end{aligned} \tag{I.144}$$

§ I.10. Описание свойств молекул по данным метода МО Хюккеля

Электронная плотность. В сопряженных системах π-электроны не локализованы около какого-либо атома или связи, а находятся в поле всего ядерного остова молекулы (см. рис. I.7). Поэтому имеет смысл говорить лишь о вероятности пребывания электронов в данной области молекулы. Если принять, что свойства каждого π-электрона определяются характером занимаемой им молекулярной орбитали, то π-электронную плотность можно вычислить следующим образом.

Определим i-ю молекулярную орбиталь в сопряженной системе как

$$\psi_i = C_{i1}\varphi_1 + C_{i2}\varphi_2 + \ldots + C_{in}\varphi_n, \tag{I.145}$$

где φ_1, φ_2, ..., φ_n — атомные орбитали атомов 1, 2, ..., n. Вероятность пребывания электрона, занимающего молекулярную орбиталь в элементе объема $d\theta$, выражается $\psi_i^2 d\theta$; при интегрировании по всему объему, считая $S=0$, получаем

$$\int \psi_i^2 d\theta = C_{i1}^2 \int \varphi_1^2 d\theta + \ldots + C_{in}^2 \int \varphi_i^2 d\theta = 1. \tag{I.146}$$

Если все атомные орбитали нормированы к единице, то

$$C_{i1}^2 + C_{i2}^2 + \ldots + C_{in}^2 = \sum_{r=1}^{n} C_{ir}^2 = 1. \qquad \text{(I.147)}$$

Поскольку заряд электрона равен $-e$, каждый электрон сообщит атомам 1, 2, ..., n частичные заряды, равные, соответственно, $-C_{i1}^2$, $-C_{i2}^2$, ..., $-C_{in}^2$, сумма которых равна $-e$. Рассмотрим теперь μ-й атом в молекуле. За счет электрона на i-й орбитали атом приобретает частичный отрицательный заряд, который равен

$$q_\mu e = C_{i\mu}^2 e. \qquad \text{(I.148)}$$

Уравнение (I.147) допускает интерпретацию величины C_{ir} как задающей вероятность пребывания электрона, находящегося на i-й молекулярной орбитали в области r-го атома. Проведя суммирование по всем m занятым орбиталям, на каждой из которых находится по $\eta_i (\eta = 0, 1, 2)$ электронов, получим полный π-электронный заряд на атоме μ:

$$-q_\mu e = -\left(\sum_{i=1}^{m} \eta\, C_{i\mu}^2\right) e. \qquad \text{(I.149)}$$

Отсюда общая электронная плотность у атома μ представляет собой сумму электронных плотностей, вносимых электронами, которые находятся на занятых молекулярных орбиталях:

$$q_\mu = \sum_{i=1}^{m} \eta_i C_{i\mu}. \qquad \text{(I.150)}$$

Например, каждая из двух молекулярных орбиталей бутадиена ψ_1 и ψ_2 в уравнении (I.135) в основном состоянии занята двумя электронами. Следовательно, полная электронная плотность у атомов 1 и 2 равна:

$$\begin{aligned} q_1 &= 2(C_{11}^2 + C_{21}^2) = 2(0{,}372^2 + 0{,}602^2) = 1; \\ q_2 &= 2(C_{12}^2 + C_{22}^2) = 2(0{,}602^2 + 0{,}372^2) = 1. \end{aligned} \qquad \text{(I.151)}$$

Вследствие симметрии атомы 3 и 4 имеют тот же самый заряд, что и атомы 2 и 1. Следовательно, π-электронная плотность на каждом атоме в молекуле бутадиена равна 1.

Порядок связи. В классической органической химии порядок связи всегда является целым числом. Однако теоретически возможно существование связей любых порядков, включая и дробные.

Коулсон (1939) ввел представление о дробном подвижном порядке связи между двумя атомами. В случае π-электронного приближения порядок связи между двумя атомами μ и ν определяется следующим образом:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{m} \eta_i C_{i\mu} C_{i\nu}, \qquad \text{(I.152)}$$

где $\eta_i = 0$, 1 или 2.

Если учесть одинарную связь, образованную за счет σ-электронов, то полный порядок связи $\mathcal{P}_{\mu\nu}$ определяется как

$$\mathcal{P}_{\mu\nu} = 1 + P_{\mu\nu}. \qquad \text{(I.153)}$$

Физический смысл такого определения порядка связи легко выяснить на основании следующего рассуждения. Если орбитали атомов μ и ν в значительной степени перекрываются, то между ними образуется прочная связь. Это

условие выполняется, если коэффициенты при атомных волновых функциях φ_μ и φ_ν велики [см. уравнение (I.75)]. Произведение коэффициентов $C_{i\mu}$ и $C_{i\nu}$ в уравнении (I.152) характеризует прочность связи, образованной за счет i-й АО.

Подсчитаем порядок связи между атомами в молекуле бутадиена:

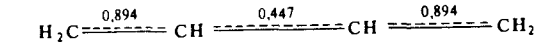
$$P_{12}=2C_{11}C_{12}+2C_{21}C_{22}=2\,(0{,}372\cdot 0{,}602)+2\,(0{,}602\cdot 0{,}372)=0{,}894; \qquad \text{(I.154)}$$

$$P_{23}=2C_{12}C_{13}+2C_{22}C_{23}=2\,(0{,}602\cdot 0{,}602)+2\cdot 0{,}372\,(-0{,}372)=0{,}447. \qquad \text{(I.155)}$$

В результате симметрии молекулы

$$P_{34}=P_{12}=0{,}894. \qquad \text{(I.156)}$$

Как видно из полученных данных, центральная π-связь в молекуле бутадиена в два раза менее прочная, чем крайние π-связи:



Экспериментально найдено, что порядок и длина π-электронной связи коррелируют друг с другом. Эмпирически была установлена линейная зависимость между длиной связи R (нм) и порядком связи P:

$$R=0{,}15-0{,}016P_{\mu\nu}. \qquad \text{(I.157)}$$

Для большинства соединений соотношение (I.157) хорошо выполняется.

Реакционная способность молекул. Реакционная способность — свойство веществ с большей или меньшей скоростью вступать в химическое взаимодействие. Реакции между органическими соединениями подразделяются на две основные группы: гетеролитические и гомолитические. Согласно электронной теории органической химии гетеролитическое присоединение происходит при действии электрофильного и нуклеофильного реагентов. Примером гомолитической реакции может служить присоединение к молекуле бутадиена. Расчеты этой молекулы методом МОХ показывают, что электронная плотность на всех атомах углерода одинакова и равна единице. Поэтому в первом приближении можно ожидать, что все атомы углерода в одинаковой степени будут подвергаться ионной атаке.

Иначе обстоит дело при действии незаряженных радикалов. Для реакций этого типа существенное значение имеет не электронная плотность, а индекс свободной валентности, который был введен Коулсоном и определяется по уравнению

$$F_\mu=N_{\max}-N_\mu, \qquad \text{(I.158)}$$

где N_μ — сумма порядков всех связей для атома μ; $N_{\max}$ — максимальная сумма порядков всех связей. Моффит показал, что для атома углерода

$$N_{\max}=3+\sqrt{3}=4{,}732. \qquad \text{(I.159)}$$

Если рассматривают только π-связи, то используют величины $N'_{\max}$ и N'_μ:

$$N'_{\max}=N_{\max}-3=\sqrt{3}=1{,}732, \qquad \text{(I.160)}$$

$$N'_\mu=N_\mu-3=\sum P_{\mu\nu}. \qquad \text{(I.161)}$$

Подставляя уравнения (I.159) и (I.161) в (I.158), получаем

$$F_\mu=4{,}732-N_\mu=1{,}732-N'_\mu. \qquad \text{(I.162)}$$

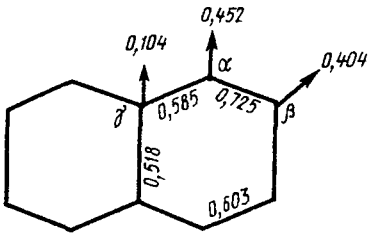


Рис. I.12. Молекулярная диаграмма нафталина

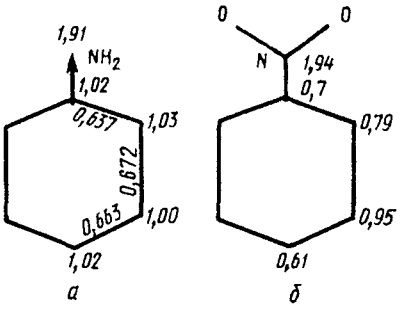


Рис. I.13. Молекулярные диаграммы анилина (*а*) и нитробензола (*б*)

Определение индекса свободной валентности основано на предположении, что атом обладает ограниченной способностью к образованию химических связей. В большинстве случаев $N_\mu < N_{max}$. Если $N_\mu = N_{max}$, то полагаем, что дальнейшее образование связей невозможно. Для бутадиена индексы свободной валентности равны:

$$F_1 = F_4 = 1{,}732 - 0{,}894 = 0{,}838;$$
$$F_3 = F_2 = 1{,}732 - (0{,}894 + 0{,}447) = 0{,}391. \qquad \text{(I.163)}$$

Из расчета видно, что для атомов 1 и 4 индекс свободной валентности выше, чем для атомов 2 и 3. Свободные радикалы атакуют в первую очередь атомы с бóльшим значением индекса свободной валентности. Поэтому концевые атомы углерода в молекуле бутадиена реагируют с незаряженным реагентом легче, чем центральные.

Основные результаты квантово-механических расчетов молекул обычно представляют в виде так называемых молекулярных диаграмм. Цифры на концах стрелок представляют собой индексы свободной валентности атомов. Числа вдоль линии связей обозначают порядок связи, осуществляемой π-электронами. Цифры около атомов обозначают π-электронную плотность на данном атоме. На молекулярной диаграмме могут быть указаны все перечисленные свойства молекулы или только часть из них. Зная молекулярную диаграмму нафталина, можно объяснить различную реакционную способность β- и α-положений атома углерода в молекуле (рис. I.12). Свободные радикалы будут в первую очередь реагировать с атомом углерода в α-положении, а затем с атомом углерода в β-положении.

Примером гетеролитической реакции может служить нитрование ароматических соединений, при котором активным агентом является ион нитрония NO_2^+. В молекулах типа C_6H_5X (где X — CH_3, F, Cl, OH или NH_2) замещение происходит в основном в *орто-* и *пара*-положениях, а в молекуле $C_6H_5NO_2^-$ — в *мета*-положении (рис. I.13). Молекулярные диаграммы анилина и нитробензола показывают, что в молекуле анилина π-электронами обогащены атомы углерода в *орто-* и *пара*-положениях, тогда как в нитробензоле самая высокая электронная плотность в кольце сосредоточена в *мета*-положении. Поэтому положительно заряженный ион NO_2^+ в одном случае атакует атомы углерода в *орто-* и *пара*-положениях, а в другом случае — в *мета*-положении.

Таким образом, квантово-механический расчет по методу МОХ позволяет судить о реакционной способности различных атомов углерода в молекуле органического соединения с сопряженными связями и ориентировочно предсказывать, какие атомы подвергаются атаке во время химической реакции.

В. ОСНОВЫ СПЕКТРОХИМИИ

§ I.11. Основные понятия спектроскопии

Электромагнитное излучение занимает широкий диапазон длин волн: от нескольких тысяч метров (радиоволны) до 10^{-12} и менее (гамма-излучение). Для изучения строения молекул, как правило, используют диапазон длин волн электромагнитного излучения от нескольких метров до 10^{-8} м, который охватывает области спектроскопии микроволновой, инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой (табл. I.2). Использование этих видов спектроскопии для изучения строения молекул называется молекулярной спектроскопией. Для изучения строения молекул используются также ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), спектроскопия комбинационного рассеяния света и ряд других методов, которые не отражены в данной книге.

Таблица I.2. **Области длин волн различных участков электромагнитного спектра**

Область электромагнитного спектра	Длина волны, м	Вид спектра
Радиочастотная	$10^{3}-0{,}3$	
Микроволновая	$0{,}3-6\cdot10^{-4}$	Вращательный
Инфракрасная	$6\cdot10^{-4}-7{,}8\cdot10^{-7}$	Колебательно-вращательный
Видимая	$7{,}8\cdot10^{-7}-3{,}8\cdot10^{-7}$	Электронно-колебательно-вращательный
Ультрафиолетовая	$3{,}8\cdot10^{-7}-10^{-8}$	
Рентгеновская	$10^{-8}-10^{-12}$	
Гамма-излучение	10^{-12} и менее	

Энергия $h\nu$ испускаемого или поглощаемого фотона (кванта света) определяется формулой

$$h\nu = E' - E'', \tag{I.164}$$

где ν — частота излучения; E' и E'' — энергия верхнего и нижнего состояний квантованного перехода. В соответствии с характером процесса различают молекулярные спектры поглощения и испускания.

Молекулярные спектры имеют сложную структуру. Типичными являются полосатые молекулярные спектры испускания и поглощения, наблюдаемые в ультрафиолетовой (УФ), видимой и близкой инфракрасной (ИК) областях в виде совокупности более или менее широких полос, распадающихся при достаточной разрешающей силе спектрального прибора на совокупность тесно расположенных линий. Полосатые молекулярные спектры отличаются от линейчатых атомных спектров тем, что внутреннее движение в молекулах более сложно, чем в атомах, для которых уровни энергии определяются только движением электронов относительно ядра атома. В молекуле наряду с движением электронов относительно ядер атомов, образующих молекулу, происходит колебательное движение ядер относительно их положений равновесия и вращательное движение молекулы как целого. В соответствии с этими тремя формами движения полная энергия молекулы с хорошим приближением может быть представлена как сумма квантованных значений *электронной* ($E_{эл}$), *колебательной* ($E_{кол}$) и *вращательной* ($E_{вр}$) *энергий*:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \tag{I.165}$$

По порядку величин эти энергии относятся как $1:\sqrt{m/M}: m/M$ (m — масса электрона, M — масса молекулы; $m/M = 10^{-3} - 10^{-5}$). Обычно $E_{эл}$ имеет порядок от нескольких десятков до сотен кДж/моль (от 1 до 10 эВ на молекулу); $E_{кол}$ — от сотен Дж/моль до нескольких кДж/моль ($10^{-2} - 10^{-1}$ эВ); $E_{вр}$ — от долей до нескольких десятков Дж/моль ($10^{-5} - 10^{-3}$ эВ).

Молекулярные спектры подразделяют на *электронные, колебательные* и *вращательные* (рис. I.14). В связи со сказанным выше наибольшее различие наблюдается в квантованных электронных уровнях энергии (*а* и *б*); на один-два порядка меньше колебательные уровни и еще на один-два порядка меньше вращательные уровни энергии. Одновременные переходы (рис. I.14, переходы *1—10*) между этими тремя видами уровней энергии и определяют сложный вид молекулярных спектров.

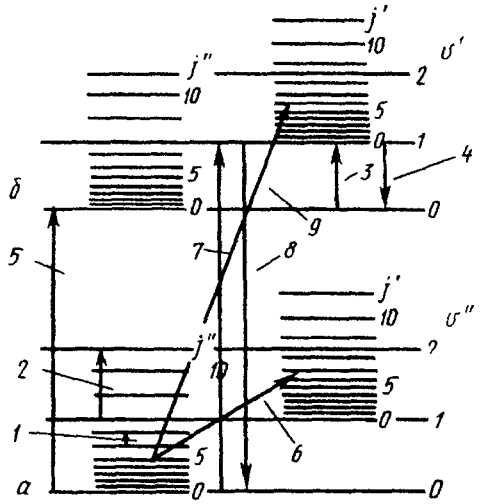


Рис. I.14. Схемы уровней энергии двухатомной молекулы:
а, б — электронные уровни; v', v'' — квантовые числа колебательных уровней; *j'*, *j''* — квантовые числа вращательных уровней

Одной из основных задач молекулярной спектроскопии является экспериментальное и теоретическое определение расстояния между энергетическими уровнями в молекуле. Эти расстояния выражают либо в единицах энергии (Дж, эВ), либо в единицах величин, пропорциональных энергии, например в частотах колебаний ν (Гц), либо в волновых числах $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ($см^{-1}$). Иногда используется единица длины волны λ (нм).

На основе этих опытных спектроскопических данных вычисляют моменты инерции молекул, расстояние между атомами (длину химической связи), собственную частоту колебаний атомов в молекуле, углы между химическими связями, энергию диссоциации молекулы и ряд других величин, которые используют в статистической термодинамике для расчета термодинамических функций, а также для других целей.

§ I.12. Вращательные спектры

Вращательные спектры наблюдаются в микроволновой области с длинами волн от 0,3 до $6 \cdot 10^{-4}$ м ($\tilde{\nu}$ от $1 \cdot 10^{9}$ до $5 \cdot 10^{11}$ $см^{-1}$). В этой области спектра энергия фотона мала (4—2000 дЖ/моль), поэтому возникают изменения только во вращательном движении.

Молекулы газообразных веществ постоянно совершают свободное вращательное движение вокруг осей симметрии, проходящих через центр тяжести молекулы. Рассмотрим несимметричную двухатомную молекулу. Кинетическая энергия вращательного движения такой молекулы вокруг оси координат, проходящей через центр тяжести молекулы и перпендикулярной межъядерной оси, выражается уравнением

$$E = \frac{I\omega^2}{2}, \qquad (I.166)$$

где I — момент инерции; ω — угловая скорость вращения.

Момент инерции несимметричной двухатомной молекулы равен

$$I=m_1a^2+m_2b^2, \tag{I.167}$$

где m_1 и m_2 — массы атомов; a и b — расстояния от центров атомов до центра тяжести молекулы, расположенного на межъядерной оси.

Учитывая, что момент силы тяжести относительно оси, проходящей через центр тяжести, должен быть равен нулю, имеем

$$m_1a=m_2b. \tag{I.168}$$

Так как $r=a+b$, то из уравнений (I.167) и (I.168) выразим a и b через r (r — расстояние между ядрами атомов):

$$a=\frac{m_2r}{m_1+m_2} \text{ и } b=\frac{m_1r}{m_1+m_2}$$

и, подставив в уравнение (I.167)

$$I=\frac{m_1m_2^2r^2}{(m_1+m_2)^2}+\frac{m_2m_1^2r^2}{(m_1+m_2)^2},$$

получаем выражение для момента инерции молекулы:

$$I=\mu r^2, \tag{I.169}$$

где $\mu=m_1m_2^2/(m_1+m_2)2$ — приведенная масса молекулы.

Молекулы не могут вращаться с произвольными угловыми скоростями, излучать или поглощать энергию произвольной величины. Вращательное движение молекулы описывается волновым уравнением Шредингера:

$$H\psi(x, y, z)=E_{\text{вр}}\psi(x, y, z), \tag{I.170}$$

где ψ — волновая функция молекулы. Решение этого уравнения дает значение энергии $E_{\text{вр}}$ как функцию вращательного квантового числа и момента инерции молекулы:

$$E_{\text{вр}}=\frac{h^2}{8\pi^2I}j(j+1),\ (j=1, 2, 3, \ldots). \tag{I.171}$$

Как видно из уравнения (I.171), энергия вращательного движения молекул зависит от квантового числа j и изменяется пропорционально произведению $j(+1)$. Изменение энергии при квантовом переходе равно:

$$E_{\text{вр}}=\frac{h^2}{8\pi^2I}[j(j+1)-j''(j''+1)]. \tag{I.172}$$

Согласно правилу отбора для вращательных переходов разрешенными являются лишь те из них, при которых вращательное квантовое число меняется на 1, т. е. на $+1$ при поглощении света и на -1 при излучении. Рассмотрим спектр поглощения. Тогда $j'-j''=+1$ и $j'=j''+1$. Подставляя значение j' в уравнение (I.172), получаем после небольших преобразований

$$E_{\text{вр}}=\frac{h^2}{8\pi^2I}2(j''+1). \tag{I.173}$$

Разделив (I.173) на h, перейдем к частотам:

$$\nu=\frac{\Delta E_{вр}}{h}=\frac{h}{8\pi^2 I}\,2(j''+1)=2B_e(j''+1), \qquad (I.174)$$

где $B_e=h/(8\pi^2 I)$ — вращательная постоянная молекулы. Согласно равенству (I.174) вращательный спектр двухатомной молекулы, имеющей определенный дипольный момент, состоит из серии линий, отстоящих друг от друга на расстоянии $2B_e$. Эту величину можно найти из спектра молекулы и использовать для вычисления момента инерции молекулы [см. уравнение (I.174)]:

$$I=\frac{h^2}{8\pi^2 B_e}. \qquad (I.175)$$

Зная момент инерции молекулы, определим по уравнению (I.169) длину связи между атомами в двухатомной молекуле:

$$r=\sqrt{\frac{I}{\mu}}. \qquad (I.176)$$

Заметим, что симметричные двухатомные молекулы типа H_2, O_2, имеющие дипольный момент, равный нулю, не способны поглощать или испускать энергию при изменении состояния вращения.

§ I.13. Колебательные спектры

Рассмотрим двухатомную молекулу с приведенной массой μ, в которой совершаются только колебательные движения ядер по линии химической связи. При малых амплитудах колебаний молекулу можно уподобить гармоническому осциллятору. При гармонических колебаниях сила, стремящаяся вернуть ядра в равновесное состояние, является величиной, прямо пропорциональной расстоянию, на которое ядра удаляются друг относительно друга:

$$F=-k\Delta r, \qquad (I.177)$$

где k — силовая постоянная связи; $\Delta r=r-r_0$ — смещение ядер от положения равновесия или амплитуда колебаний; r_0 — расстояние между ядрами в равновесном состоянии.

Волновое уравнение Шредингера для колебательного движения имеет вид

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial(\Delta r)^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}\left[E_{кол}-\frac{1}{2}k(\Delta r)^2\right]\psi=0, \qquad (I.178)$$

где $E_{кол}$ — кинетическая энергия колебательного движения; $\frac{1}{2}k(\Delta r)^2$ — потенциальная энергия гармонического осциллятора в соответствии с уравнением (I.177). Решив уравнение (I.178), получаем квантовое уравнение энергии колебательного движения:

$$E_{кол}=\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}=\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)h\nu_0, \qquad (I.179)$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, ...;

$$\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}=C\tilde{\nu}_0 \qquad (I.180)$$

— собственная частота гармонических колебаний атомов в молекуле, т. е. частота колебаний на нулевом колебательном уровне; $\tilde{\nu}_0$ — волновое число собственных колебаний. Из уравнения (I.179) следует, что энергия колеблющейся молекулы может принимать значения $^1/_2 h\nu_0$, $^3/_2 h\nu_0$, $^5/_2 h\nu_0$ и т. д., т. е. является *квантованной*. Колебательная энергия не равна нулю даже при квантовом числе $v=0$, а это означает, что при температуре абсолютного нуля атомы в молекуле совершают колебательные движения, энергия которых для гармонических колебаний равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0. \qquad \text{(I.181)}$$

В колебательном спектре разрешены переходы только между состояниями, квантовые числа которых отличаются на 1: $v_1 - v_2 = \pm 1$. Это означает, что в приближении гармонического осциллятора расстояние между уровнями энергии, для которых разрешен переход, во всех случаях одинаково.

Если бы колебания реальных молекул были гармоническими, то каждому типу колебаний соответствовала бы всего одна спектральная полоса. Однако кроме этих фундаментальных полос в спектре присутствуют дополнительные полосы с меньшими интенсивностями при бо́льших значениях волнового числа $\tilde{\nu}$.

Реальная кривая потенциальной энергии в области минимума близка к параболе: $E_{\text{кол}}^{\text{гарм}} = \frac{1}{2} k(\Delta r)^2$, форма которой характеризуется силовой постоянной связи. Затем она начинает значительно от нее отличаться (рис. I.15). С увеличением амплитуды появляется ангармоничность колебаний.

Вследствие ангармоничности колебательные уровни энергии с увеличением колебательного квантового числа и приближения к границе диссоциации молекулы (соответствующей бесконечно большому расстоянию между атомами) постепенно сближаются между собой (сходятся). Химическая связь при этом разрушается.

Учет ангармоничности колебаний при решении уравнения Шредингера дает значение энергии

$$E_{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 x_e, \qquad \text{(I.182)}$$

при этом нулевая энергия (при $v=0$) равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right), \qquad \text{(I.183)}$$

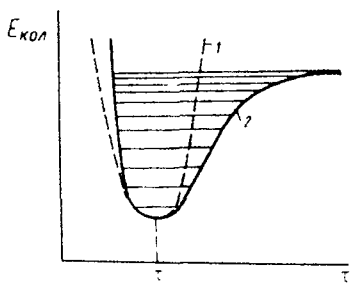


Рис. I.15. Потенциальная энергия колебательного движения для гармонического (*1*) и ангармонического (*2*) осциллятора

где $x_e \ll 1$ — коэффициент ангармоничности колебаний. При учете ангармоничности становятся возможными дополнительные переходы — обертоны, а частоты переходов $1 \rightleftarrows 0$; $2 \rightleftarrows 1$ и т. д. уже не совпадают друг с другом. Общая формула для частот переходов имеет вид (см. также рис. I.14)

$$\frac{\Delta E_{\text{кол}}}{h} = \nu_{v' \to v''} =$$

$$= \{(v' - v'') - [(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] x_e\} \nu_0. \qquad \text{(I.184)}$$

Сопоставление энергии колебательного движения со средней энергией поступательного движения молекул при нормальных температурах показывает, что при тепловом равновесии подавляющее число молекул находится на нулевом колебательном квантовом уровне ($v''=0$). При этом уравнение (I.184) примет более простой вид

$$\nu_{v'\to 0}=\mathrm{v}'\nu_0[1-(\mathrm{v}'+1)x_e]. \tag{I.185}$$

Отсюда следует, что максимальное число переходов при поглощении энергии излучения наблюдается при переходе с уровня $\mathrm{v}''=0$ на уровень $v'=1$. При этом в спектре поглощения наблюдается полоса, которая обусловлена поглощением, связанным с основным тоном колебательного спектра молекулы. Переход на уровень, для которого $\mathrm{v}'=2$, 3 и т. д., соответствует первому, второму обертонам и т. д. Таким образом, из уравнения (I.185) следует:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{v}'=1 \quad \nu_1=\nu_0(1-2x_e) \text{ — основной тон;}\\
&\mathrm{v}'=2 \quad \nu_2=2\nu_0(1-3x_e) \text{ — первый обертон;}\\
&\mathrm{v}'=3 \quad \nu_3=3\nu_0(1-4x_e) \text{ — второй обертон.}
\end{aligned} \tag{I.186}$$

В связи с тем, что большее число переходов происходит с нулевого уровня на первый, в спектре поглощения эта полоса (основной тон) будет наиболее интенсивная.

На основании экспериментально определенных частот основной полосы поглощения и обертонов можно по уравнениям (I.186) вычислить фактор ангармоничности x_e и собственную частоту колебаний v_0 ядер в молекуле. Наиболее простые колебательные спектры получаются для двухатомных молекул. Например, для молекулы HCL $x_e=1{,}618\cdot 10^{-2}$ и $\mathrm{v}_0=8{,}96\cdot 10^{13}$.

Из колебательного спектра двухатомной молекулы может быть определена ее энергия диссоциации, т. е. энергия, необходимая для разрушения химической связи между атомами в молекуле. Максимальное значение $E_{\text{кол}}$ равно энергии диссоциации D, отсчитанной от дна потенциальной кривой и отличающейся от экспериментальной энергии диссоциации D_0 на величину энергии колебания на нулевом квантовом уровне ($\mathrm{v}=0$), поскольку эта энергия содержалась в молекуле в невозбужденном состоянии:

$$D_0=D-E_0. \tag{I.187}$$

Если принять, что уравнение (I.182) описывает непрерывный ряд точек, т. е. непрерывную функцию, то можно найти значение аргумента $\nu_{\max}$, при котором функция $E_{\text{кол}}$ имеет максимальное значение. Для этого приравняем производную $\partial E_{\text{кол}}/\partial \mathrm{v}$ или $\partial K_{\text{кол}}/\left[\partial\left(\dot{\mathrm{v}}+\frac{1}{2}\right)\right]$ нулю:

$$h\nu_0-2\left(\mathrm{v}_{\max}+\frac{1}{2}\right)h\nu_0 x_e=0,$$

откуда

$$\mathrm{v}_{\max}+\frac{1}{2}=\frac{1}{2x_e}; \quad E_{\text{кол}}^{\max}=\frac{h\nu_0}{4x_e}=D. \tag{I.188}$$

Зная $E_{\text{кол}}^{0}$ и $E_{\text{кол}}^{\max}$ из (I.183) и (I.188), можно из уравнения (I.187) найти энергию диссоциации D_0 одной молекулы:

Рис. I.16. Распределение кантов полос молекулярного спектра паров иода

$$D_0 = \frac{h\nu_0}{4x_e}(1-x_e)^2. \qquad (I.189)$$

Для определения молярной энергии диссоциации полученный результат умножаем на постоянную Авогадро (N_A). На рис. I.16 показано распределение кантов полос молекулярного спектра паров иода. Канты вначале расположены почти на равных расстояниях друг от друга, затем сгущаются и примыкают к сплошному спектру поглощения. Сплошной спектр означает диссоциацию молекул. Начало сплошного спектра иода соответствует длине волны 499,5 нм, или энергии кванта 2,48 эВ. Это дает энергию диссоциации 239 кДж/моль. Энергия диссоциации иода, определенная из термохимических данных, равна 147 кДж/моль. Расхождение результатов объясняется тем, что при диссоциации молекулы по крайней мере один из образующихся атомов иода находится в возбужденном состоянии, т. е. обладает избыточной энергией. Изучение спектра атомарного иода позволяет определить энергию возбуждения атомов иода, равную 90,5 кДж/моль. Полагая, что только один атом иода находится в возбужденном состоянии, получаем энергию диссоциации молекулы иода на невозбужденные атомы: $239-90{,}5=148{,}5$ кДж/моль, что хорошо согласуется со значением 147 кДж/моль, определенным термохимическим методом.

Колебательный спектр многоатомной молекулы значительно сложнее спектра двухатомной молекулы. Обычно многоатомную молекулу рассматривают как совокупность гармонических осцилляторов. Для молекулы, состоящей из n атомов, число колебательных степеней свободы m в случае линейных молекул равно $m=3n-5$, а для нелинейных $m=3n-6$. В силу различия энергий колеблющихся атомов и химических связей между ними каждое колебание осуществляется с вполне определенной частотой. Энергия колебательного движения многоатомной молекулы равна

$$E_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{m} E_i = \sum_{i=1} h\nu_i\left(\mathrm{v}_i + \frac{1}{2}\right), \qquad (I.190)$$

где ν_i — частота нормального колебания (нормальное колебание — это коллективное колебание сложной системы); $\mathrm{v}_i=0, 1, 2, 3, \ldots$ — колебательное квантовое число. Согласно правилу отбора для совокупности гармонических осцилляторов при квантовом переходе может одновременно изменяться лишь одно из квантовых чисел на единицу ($\Delta v_i=1$, $\Delta v_j=0$, $j\neq i$). Поэтому в колебательном спектре возможны лишь переходы с частотами ν_i, соответствующие разным нормальным колебаниям (основные полосы). При учете ангармоничности в колебательных спектрах могут появляться обертоны основных частот колебаний.

Колебания в многоатомных молекулах можно разделить на преимущественно *валентные* или *деформационные*. При валентных колебаниях в основном изменяется межъядерное расстояние, а при деформационных колебаниях — угол между направлениями химических связей. Если в силу симметрии молекулы несколько колебаний совершается с одинаковой частотой и, следовательно, с одинаковой энергией, то такие колебания называются вырожденными.

Рассмотрим в качестве примера колебания в трехатомных линейных и нелинейных молекулах (рис. I.17). Линейные трехатомные молекулы имеют четыре степени свободы колебательного движения ($n=3$; $m=3\cdot 3-5=4$). При

колебаниях ν_1 и ν_2 (рис. I.17, *а*) изменяются только межъядерные расстояния. Это валентное симметричное (ν_1) колебание. При колебаниях ν_3 изменяется только угол между направлениями связей. Это деформационные колебания. Частота обоих колебаний одинакова (рис. I.17, *а*). Это колебание называется дважды вырожденным.

Нелинейная трехатомная молекула имеет три колебательные степени свободы (рис. I.17, *б*). Колебание ν_1 называется симметричным валентным, колебание ν_3 — антисимметричным валентным; колебание ν_2 — деформационным. Следует заметить, что при колебаниях ν_1 и ν_3 наряду с изменением межъядерного расстояния изменяется угол, а при колебаниях ν_2 одновременно с изменением угла изменяется и межъядерное расстояние. Эти колебания принято называть валентными (ν_1 и ν_3) и деформационными (ν_2). Тетраэдрические пятиатомные молекулы обладают девятью степенями свободы колебательного движения ($n=5$, $m=3\cdot5-6=9$). Однако имеются только четыре типа колебаний в таких молекулах: ν_1 — валентное симметричное, ν_2 — деформационное симметричное, ν_3 — валентное антисимметричное и ν_4 — деформационное антисимметричное. Колебания ν_2 — дважды вырожденные, ν_3 и ν_4 — трижды вырожденные (рис. I.17, *в*).

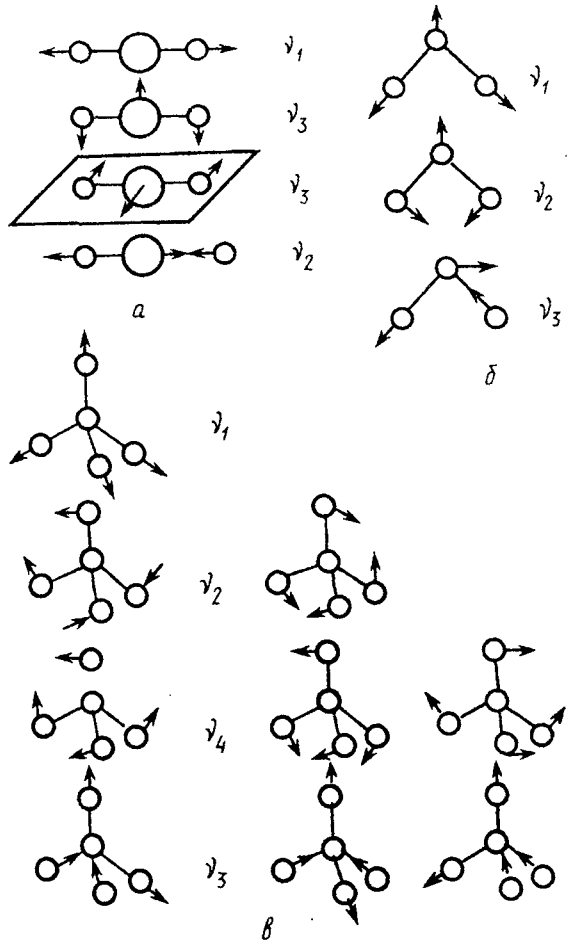


Рис. I.17. Типы колебательного движения для линейной (*а*) и нелинейной (*б*) трехатомных молекул и для тетраэдрической (пятиатомной) молекулы (*в*)

Интенсивность полосы поглощения линейно зависит от квадрата производной дипольного момента молекулы по колебательной координате: $(\partial\mu^*/\partial\Delta r)^2_{\Delta r=0}$. Сопоставление интенсивностей полос поглощения в соответствии с типом колебаний приведено в табл. I.3.

Сопоставление колебательных спектров многих органических соединений, в состав которых входят одинаковые (функциональные) группы атомов (CH_3, CH_2, OH, NH_2 и т. д.), показало, что в этих спектрах всегда присутствуют одни и те же или мало отличающиеся друг от друга частоты. На основании наблюдения за большим числом спектров различных соединений было установлено, что некоторые частоты возможно привести в соответствие с колебаниями ядер атомов в отдельных атомных группах. Такие частоты называют характеристическими. Обнаружение в спектре какого-либо соединения характеристических частот позволяет определить наличие

Таблица I.3. **Интенсивность полос поглощения у тетраэдрических пятиатомных молекул**

Колебание	Тип колебания	$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\Delta r}\right)_{\Delta r=0}$	Интенсивность
ν_1	Валентное симметричное	0	Не наблюдается
ν_2	Деформационное симметричное	0	Очень слабая
ν_3	Валентное симметричное	63	Очень сильная
ν_4	Деформационное асимметричное	15	Средняя

в нем определенных функциональных групп. Это лежит в основе функционального молекулярного спектрального анализа органических и, в некоторых случаях, координационных соединений.

§ I.14. Колебательно-вращательные спектры

Молекулы вещества, находящегося в газообразном состоянии, наряду с вращательным движением совершают и колебательные движения. При поглощении электромагнитного излучения увеличивается энергия колебательного движения и изменяется энергия вращения (см. рис. I.14; стрелка *б*).

Рассмотрим наиболее вероятные переходы с колебательного квантового уровня $v=0$ на уровень $v=1$. Изменение энергии вращения подчиняется правилу отбора: $\Delta j=\pm 1$. Учитывая, что $E_{\text{вр.кол}}=E_{\text{кол}}+E_{\text{вр}}$, частоту перехода можно рассматривать так же, как сумму $\nu=\nu_{\text{кол}}+\nu_{\text{вр}}$, и вычислить из соотношения

$$\nu=\frac{E'_{\text{кол}}-E''_{\text{кол}}}{h}+B'j'(j'+1)-B''j''(j''+1). \qquad \text{(I.191)}$$

Частоты колебательных переходов зависят от квантового числа v и для основного тона колебательного спектра определяются соотношением (I.186).

Из-за ангармоничности колебаний равновесное расстояние и момент инерции двухатомной молекулы зависят от колебательного квантового числа v. Следовательно, и вращательная постоянная молекулы B при v' и v'' будет иметь разное значение: B' и B''. Для заданного значения разности $\Delta j=j''-j'$ получается совокупность линий, соответствующих различным значениям j' и j'' — ветвь той или иной полосы. Разностям $\Delta j=-2,\ -1,\ 0,\ +1,\ +2$ соответствуют ветви, обозначаемые буквами *O*, *P*, *Q*, *R*, *S*.

В случае полос поглощения и испускания, соответствующих переходам между колебательными уровнями основного электронного состояния, обычно наблюдаются две ветви: *P*-ветвь ($\Delta j=-1$) и *R*-ветвь ($\Delta j=+1$). Соответствующая схема переходов показана на рис. I.18, *а*, а вид ИК-спектра и схема тонкой структуры спектра [на примере HCl (г)] — на рис. I.18, *б*, *в*. Частоты вращательных линий определяются формулой

$$\nu_{\text{вр}}=B'j'(j'+1)-B''j''(j''+1). \qquad \text{(I.192)}$$

Вращательная постоянная B убывает с увеличением v и вычисляется по приближенной формуле

$$B = B_e - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right), \qquad (I.193)$$

где B_e — чисто вращательная постоянная молекулы, связанная с моментом инерции двухатомной молекулы уравнением (I.175); α_e — константа колебательно-вращательного взаимодействия ($0 \ll \alpha_e \ll 1$). Учитывая (I.193), частота линий для R-ветви равна ($\Delta j = 1$)

$$\nu_R = \nu_0(1 - 2x_e) + 2B' + (3B' - B'')j'' + (B' + B'')j''^2. \qquad (I.194)$$

Для P-ветви ($\Delta j = -1$)

$$\nu_P = \nu_0(1 + 2x_e) - (B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2. \qquad (I.195)$$

Из уравнений (I.194) и (I.195) видно, что с ростом вращательного квантового числа разность частот соседних линий не остается постоянной:

$$\Delta\nu_R = 2B_e - 3\alpha_e(j' + 2); \qquad (I.196)$$

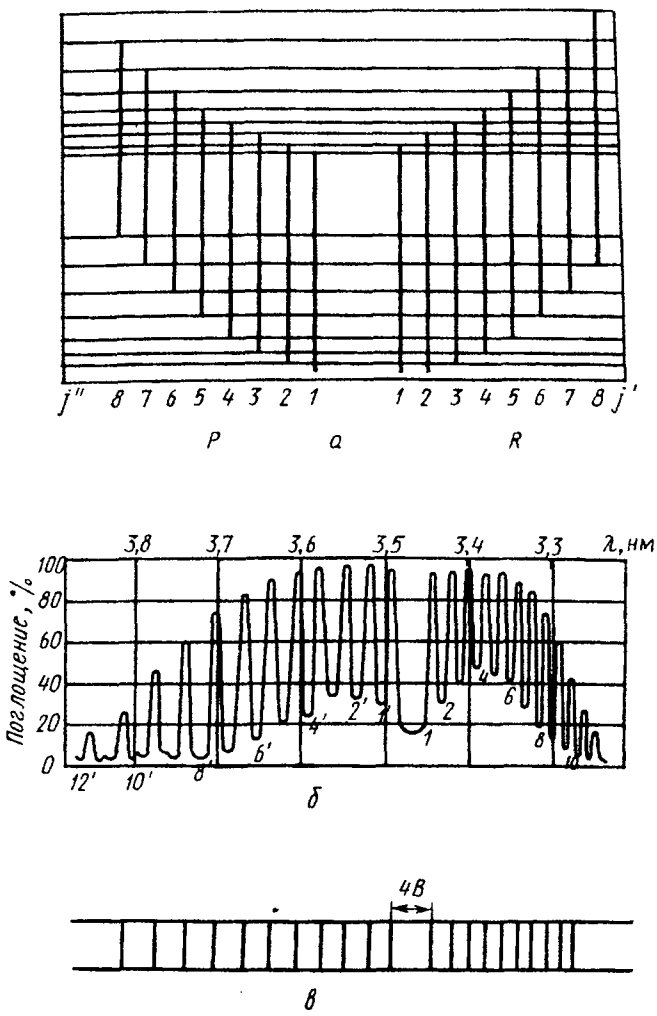


Рис. I.18. Схема переходов (*а*), тонкая структура (*б*) и ее схема (*в*) для колебательно-вращательной полосы в спектре HCl (газ)

$$\Delta\nu_P = 2B_e + 3\alpha_e(j'' - 1). \qquad (I.197)$$

Из (I.196) и (I.197) следует, что по мере увеличения j в R-ветви линии сближаются, а в P-ветви удаляются. По этим уравнениям вычисляем постоянные B_e и α_e, если известны опытные данные для колебательно-вращательных спектров (для R- и P-ветвей). Например, определив по спектру двухатомной молекулы разность частот соседних линий в R-ветви при двух разных вращательных числах (j_1 и J_2), получаем из уравнения (I.196) два уравнения с двумя неизвестными, из которых определяем B_e и α_e. Или, зная разность частот двух первых линий для R- и P-ветвей ($j = 1$), получаем из уравнений (I.196) и (I.197) $\Delta\nu_{R,P,j=1} = 4B_e$, откуда вычисляем B_e. Зная вращательную молекулярную постоянную B_e, легко рассчитать момент инерции и длину связи двухатомной молекулы по уравнениям (I.175) и (I.176).

§ I.15. Электронные спектры (электронно-колебательно-вращательные)

Эти спектры получаются при переходах между различными электронными уровнями энергии. Сравнение данных квантово-химического расчета и электронных спектров молекул позволяет определить строение молекул.

Электронные спектры многоатомных молекул представляют собой набор полос. Каждая полоса соответствует переходу электрона с одной из занятых МО на одну из незанятых МО. В соответствии с энергией электронных переходов электронные спектры делятся на спектры в вакуумной УФ-области ($\lambda = 100-190$ нм), в УФ-области (190 – 400 нм) и видимой области спектра (400 – 750 нм).

При поглощении кванта электромагнитного излучения (фотона) наблюдаются электронные переходы типа $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma$ (n — несвязывающая орбиталь). Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ можно различить экспериментально, например путем изучения влияния относительной диэлектрической проницаемости растворителя на положение полос поглощения. В то время как возрастание относительной диэлектрической проницаемости (например, при переходе от гексана к воде) вызывает для $n \rightarrow \pi^*$-полос сравнительно бóльший сдвиг в сторону меньших длин волн (гипсохромный сдвиг от 20 до 40 нм), для $\pi \rightarrow \pi^*$-полос обнаруживается небольшой сдвиг в сторону бóльших длин волн (батохромный сдвиг, от 3 до 10 нм). Кроме того, интенсивность полос поглощения соответствующих $n \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \sigma^*$-переходов значительно меньше, чем интенсивность полос $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Квантово-химические расчеты позволяют разъяснить электронные спектры сложных молекул. Поясним это на примере нафталина. На рис. I.19 представлен спектр поглощения раствора нафталина в этаноле. Цифры *1, 2, 3* обозначают три полосы поглощения при 310, 280 и 220 нм, которые соответствуют трем электронным переходам. Полоса вблизи 310 нм соответствует наиболее низкому энергетическому уровню.

На рис. I.20 представлены энергетические уровни нафталина, рассчитанные методом МОХ для первых четырех однократно возбужденных конфигураций. Как видно, два уровня ($E_{1,-2}$ и $E_{2,-1}$) оказываются одинаковыми, т. е. являются вырожденными. Этим вырожденным уровням соответствуют две вырожденные волновые функции $\psi_{1,-2}$ и $\psi_{2,-1}$. Квантово-химический расчет предполагает наличие взаимодействия между конфигурациями вырожденных состояний, называемого конфигурационным взаимодействием. Математически это означает, что нужно составить из двух вырожденных волновых функций две линейные комбинации (принцип суперпозиции; см. § I.1). Квантово-химический расчет дает

$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1,-2} + \psi_{2,-1}),$$

$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1,-2} - \psi_{2,-1}).$$

В результате вырожденный уровень расщепляется на два новых энергетических уровня (рис. I.21). Таким образом, первая полоса поглощения нафталина соответствует наиболее низкому энергетическому уровню, который получается в результате конфигурационного взаимодействия, а вторая и третья полосы поглощения соответствуют переходам $1 \rightarrow -1$ и $2 \rightarrow -2$. На рис. I.19 самый верхний энергетический уровень (см. рис. I.21) экспериментально не выявлен.

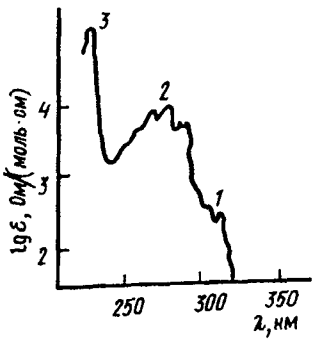


Рис. I.19. Спектр поглощения раствора нафталина в этаноле

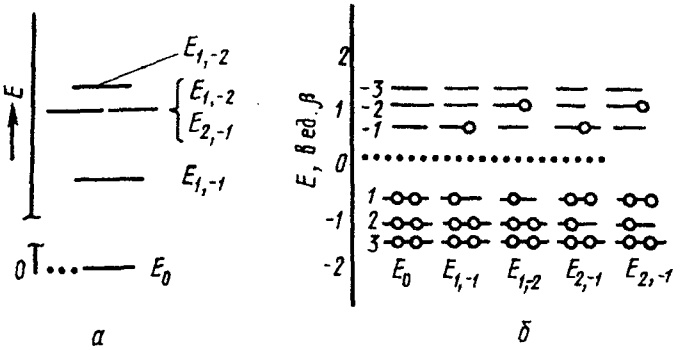


Рис. I.20. Вычисленные по методу МОХ энергетические уровни молекулы нафталина в основном и четырех однократно возбужденных конфигурациях (*а*) и заселенность электронами молекулярных орбиталей в этих состояниях молекулы (*б*)

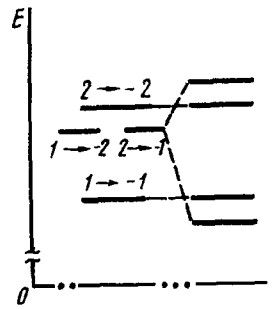


Рис. I.21. Влияние конфигурационного взаимодействия на вырождение возбужденных состояний

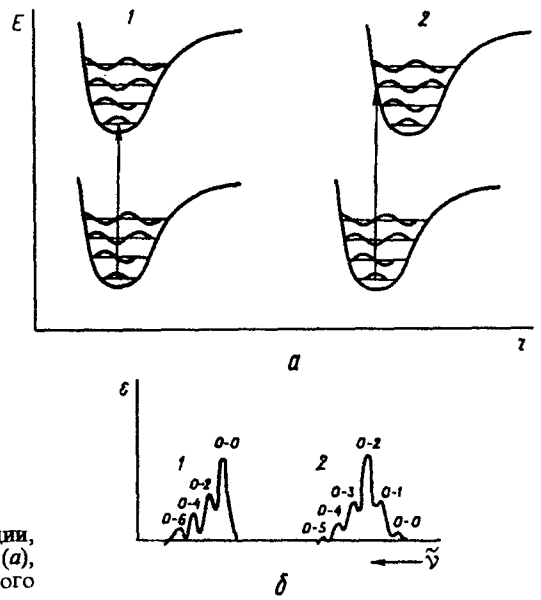


Рис. I.22. Колебательные волновые функции, вписанные в кривые потенциальной энергии (*а*), и колебательная структура полосы электронного перехода (кривая поглощения) (*б*)

Без учета конфигурационного взаимодействия первую полосу поглощения можно было бы отнести к электронному переходу $1 \rightarrow -1$, вторую — к двум вырожденным переходам $1 \rightarrow -2$ и $2 \rightarrow -1$, а третью — к переходу $2 \rightarrow -2$ (см. рис. I.20). Но это приводит к несоответствию с опытом других расчетных данных.

Переход электрона с одного энергетического уровня на другой не всегда возможен. Существуют так называемые «запрещенные» переходы. В молекулах, обладающих симметрией, можно на основании одних лишь сведений о свойствах симметрии орбиталей (или состояний), между которыми должен осуществляться переход, судить о том, разрешен он или запрещен. Поглощение кванта энергии возможно, если удовлетворяются условия: изменение орбитального квантового числа молекулы при переходе равно $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$;

мультиплетность состояния при электронном переходе не меняется ($\Delta S=0$); симметрия орбиталей удовлетворяет требованиям $(-)\to(-)$; $(+)\to(+)$; $(g)\to(u)$; $(u)\to(g)$. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, то квантовый переход запрещен. Запрещенными являются также квантовые переходы, при которых возбуждается более чем один электрон (подробно об этом см. § IX.7).

При любых дозволенных переходах происходит изменение потенциальной энергии молекулы. При этом можно рассмотреть два случая: 1) равновесное межъядерное расстояние не изменяется; 2) равновесное межъядерное расстояние увеличивается. Согласно принципу Франка — Кондона наиболее вероятными являются электронно-колебательные переходы, при которых межъядерное расстояние и скорость движения ядер не меняются (рис. I.22, *а*). Если равновесные расстояния в невозбужденном и в возбужденном состояниях одинаковы, то наиболее интенсивной полосой в спектре будет переход $0\to0$ (рис. I.22, *а1* и *б1*). Если же равновесное межъядерное расстояние при возбуждении увеличивается, то наибольшей интенсивностью обладает линия $0\to n$ перехода в зависимости от величины смещения минимумов потенциальных кривых (рис. I.22, *а2* и *б2*).

При значительном различии равновесных межъядерных расстояний происходят переходы, которые приводят к диссоциации молекулы. В спектре это проявляется в том, что более высокочастотный край полосы переходит в сплошную полосу.

Колебательная структура электронных спектров многоатомных молекул значительно сложнее по сравнению с соответствующей структурой спектров двухатомных молекул: вместо системы узких полос получаются широкие сплошные полосы. Вращательная структура электронно-колебательно-вращательных полос аналогична структуре колебательно-вращательных спектров. Однако в отличие от колебательно-вращательных спектров B' и B'' относятся к разным электронным состояниям и могут сильно отличаться за счет изменения межъядерного расстояния r. Поэтому B' и B'' в формуле (I.192) могут быть сравнимы между собой. Кроме того, наряду со случаем $B'<B''$ возможен случай $B'>B''$. В результате в одной из ветвей (в R-ветви при $B'<B''$ и в P-ветви при $B'>B''$) вращательные линии сгущаются, образуя резкую границу полосы — кант.

2 Часть

Химическая термодинамика

Глава II

ПЕРВОЕ И ВТОРОЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

А. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ II.1. Основные определения

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Для вывода закономерностей химической термодинамики нужно знать начальное и конечное состояния системы, а также внешние условия, при которых протекает процесс (температура, давление и т. п.). Таким образом, химическая термодинамика использует для расчетов параметры, которые известны из опыта. Химическая термодинамика не позволяет делать какие-либо выводы о внутреннем строении вещества и механизме протекания процессов. В этом заключается ограниченность термодинамического метода.

С середины XIX в. развивается так называемая линейная и, позднее, нелинейная термодинамика неравновесных процессов, которая позволяет рассматривать неравновесные стационарные состояния системы, далекие от состояния равновесия. Краткое представление об этом новом виде термодинамики см. приложение I.2.

В химической термодинамике применяются те же понятия, термины и величины, что и в общей термодинамике.

Системой называют отдельное тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).

Изолированной системой называют такую систему, которая не обменивается теплотой и работой с окружающей средой, т. е. энергия и объем которой постоянны. Если через границу переходят энергия и вещество, то система называется открытой, если происходит переход только энергии, система называется закрытой. Теплота может поступать в закрытую систему или выделяться из нее.

Когда система обменивается теплотой и работой с окружающей средой, происходят изменения как в системе, так и в окружающей среде. Если граница не пропускает теплоту, то процесс, происходящий в системе, называют адиабатическим, а границу — адиабатической оболочкой.

Состояние системы — совокупность физических и химических свойств, характеризующих эту систему. Состояние термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами* (температура, давление, объем, концентрация и др.).

Термодинамическим процессом называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров. Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется *функцией состояния*.

Круговым процессом, или *циклом*, называется процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние; в этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю. В зависимости от условий протекания различают процессы изобарный, изотермический, адиабатический, изохорный, изобарно-термический и др. Понятия обратимый и необратимый процесс будут даны в § II.11.

§ II.2. Внутренняя энергия, теплота и работа. Первое начало термодинамики

Движение является неотъемлемым свойством материи. Оно проявляется в разных формах, качественно отличающихся друг от друга, но взаимосвязанных между собой и превращающихся друг в друга. Мерой движения является энергия. В химической термодинамике важное значение имеет понятие внутренней энергии.

Внутренней энергией системы называется сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения, т. е. внутренняя энергия системы складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергии вращения электронов в атомах, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия и других видов энергии. Внутренняя энергия — это общий запас энергии системы за вычетом кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения. Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Все изменения внутренней энергии при ее переходе от одного тела к другому можно разбить на две группы. В первую группу входит форма перехода энергии за счет хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел. Мерой передаваемой таким способом энергии является теплота.

Во вторую группу входят многие формы перехода энергии при перемещении масс, состояниях из большого числа частиц, под действием каких-либо сил. Сюда относятся поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т. п. Общей мерой передаваемой таким способом энергии является работа.

Во многих процессах передача внутренней энергии может осуществляться частично в виде теплоты и частично в виде работы. Таким образом, теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одного тела к другому; они измеряются в тех же единицах, что и энергия.

Работу или энергию любого вида можно представить как произведение двух факторов: фактора интенсивности на изменение фактора емкости, называемого также фактором экстенсивности (если фактор интенсивности остается постоянным во время процесса). Так, например, обычная механическая работа равна произведению приложенной силы на приращение пути.

Электрическая энергия представляет собой произведение разности потенциалов на количество перенесенного электричества; объемная энергия, т. е. работа сжатия или расширения, равна давлению, умноженному на изменение объема; поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на приращение поверхности и т. д.

Если две системы могут взаимодействовать, то они образуют одну общую систему, причем фактор емкости новой системы равен сумме факторов емкости составляющих ее частей при условии, что факторы интенсивности обеих исходных систем одинаковы. Если факторы интенсивности исходных систем неодинаковы, то в общей системе начинается процесс выравнивания факторов интенсивности за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, например, давления выравниваются за счет изменения объемов.

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Первое начало термодинамики представляет собой постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой. Если одну из них рассматривать как исходную, то другие получаются из нее как следствия.

Первое начало термодинамики непосредственно связано с законом сохранения энергии: *в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным*. Отсюда следует закон эквивалентности различных форм энергии: *разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах*.

Первое начало можно выразить и в такой форме: *вечный двигатель первого рода невозможен*, т. е. невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Особенно важной для химической термодинамики формулировкой первого начала является выражение его через понятие внутренней энергии: *внутренняя энергия является функцией состояния*, т. е. *ее изменение не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы*.

Докажем, что внутренняя энергия является функцией состояния, взяв за основу первую формулировку первого начала термодинамики: в изолированной системе запас энергии остается неизменным. Пусть при переходе системы из первого состояния во второе по одному пути изменение внутренней энергии равно ΔU_A, а по другому пути — ΔU_B, т. е. предположим вначале, что изменение внутренней энергии зависит от пути процесса. Если величины ΔU_A и ΔU_B различны, то изолируя систему и переходя из состояния *1* в состояние *2* одним путем, а затем обратно из состояния *2* в состояние *1* другим путем, получали бы выигрыш или потерю энергии $\Delta U_B - \Delta U_A$. Но по условию система изолированная, т. е. она не обменивается теплотой и работой с окружающей средой и запас ее энергии согласно первому началу термодинамики должен быть постоянным. Таким образом, сделанное предположение ошибочно. Изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния *1* в состояние *2* не зависит от пути процесса, т. е. внутренняя энергия является функцией состояния.

Изменение внутренней энергии ΔU системы может происходить за счет обмена теплотой Q и работой W с окружающей средой. Условились считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную системой. Тогда из первого начала термодинамики следует, что полученная системой извне теплота Q расходуется на приращение внутренней энергии ΔU и работу W, совершенную системой, т. е.

$$Q = \Delta U + W. \qquad \text{(II.1)}$$

Уравнение (II.1) представляет собой математическую формулировку первого начала термодинамики. Величины ΔU, Q и W в уравнении (II.1) могут иметь как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от характера процесса. Если, например, все три величины отрицательны, то это означает, что отданная системой внешней среде теплота равна убыли внутренней энергии плюс полученная системой работа.

В отличие от внутренней энергии теплота Q и работа W не являются функциями состояния, они зависят от пути процесса. Разность их

$$Q-W=\Delta U \tag{II.2}$$

от пути процесса не зависит. Для бесконечно малого изменения этих величин имеем

$$\delta Q=\mathrm{d}U+\delta W, \tag{II.3}$$

где δQ — бесконечно малое количество теплоты; $\mathrm{d}U$ — полный дифференциал внутренней энергии системы*; δW — бесконечно малое количество работы.

§ II.3. Работа расширения идеального газа в разных процессах

Для многих систем единственный вид работы — работа расширения. Практическое значение имеет обычно работа расширения газа, причем многие газы при достаточно низких давлениях и сравнительно высоких температурах приближенно подчиняются законам идеальных газов. Рассмотрим математические соотношения для вычисления работы расширения идеального газа в разных процессах. При расширении газа совершается работа, которая вычисляется по уравнению

$$\delta W=p\,\mathrm{d}V, \tag{II.5}$$

или в интегральной форме

$$W=\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V. \tag{II.6}$$

Вычисленная по формуле (II.6) работа представляет собой максимальную работу, которую совершает газ при протекании процесса в условиях, близких к равновесным (обратимый процесс). При протекании процесса в условиях, далеких от равновесного (необратимый процесс), совершаемая газом работа меньше, чем вычисленная по этой формуле.

Для интегрирования уравнения (II.6) нужно знать зависимость между давлением и объемом газа, т. е. уравнение состояния газа. Эта зависимость для идеального газа описывается уравнением состояния Клапейрона— Менделеева:

$$pV=nRT, \tag{II.7}$$

---

*Свойства полного дифференциала соответствуют свойствам функции состояния. Как видно из соотношений

$$\int_{x_1}^{x_2}\mathrm{d}x=x_2-x_1 \text{ и } \oint \mathrm{d}x=0, \tag{II.4}$$

изменение функции x зависит только от начальных и конечных условий и не зависит от пути процесса.

где n — количество идеального газа в молях; R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Рассмотрим выражения для максимальной работы расширения идеального газа в пяти процессах: изобарном, изотермическом, адиабатическом, изохорном и изобарно-изотермическом.

1. Изобарный процесс осуществляется при постоянном давлении ($p=\text{const}$). При этом из уравнения (II.6) получаем

$$W=p(V_2-V_1). \tag{II.8}$$

Учитывая, что $pV_2=nRT_2$ и $pV_1=nRT_1$, имеем

$$W=nR(T_2-T_1). \tag{II.9}$$

2. Изотермический процесс протекает при постоянной температуре ($T=\text{const}$). Подставляя в уравнение (II.6) вместо p величину nRT/V из (II.7), получаем после интегрирования

$$W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{II.10}$$

Учитывая, что при $T=\text{const}$ $p_1V_1=p_2V_2$, получаем

$$W=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}. \tag{II.11}$$

3. Адиабатический процесс отвечает условию $Q=0$. В этом процессе одновременно изменяются температура и давление газа. В связи с тем, что газ не получает теплоты извне, работа адиабатического расширения производится за счет уменьшения внутренней энергии и газ охлаждается:

$$W=-\Delta U. \tag{II.12}$$

Приращение внутренней энергии зависит от молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме C_V, т. е.

$$\Delta U=nC_V(T_2-T_1). \tag{II.13}$$

Из сравнения уравнений (II.12) и (II.13) получаем

$$W=nC_V(T_1-T_2), \tag{II.14}$$

где T_1, T_2 — начальная и конечная температура, соответственно.

Из соотношения (II.3) для адиабатического процесса, полагая $\delta W=p\,\mathrm{d}V$, получаем выражение

$$\mathrm{d}U=-p\,\mathrm{d}V.$$

Производная от (II.13) равна $\mathrm{d}U=C_V\,\mathrm{d}T$ и при $n=1$ и $p=RT/V$ имеем:

или
$$C_V\,\mathrm{d}T=-RT\frac{\mathrm{d}V}{V},$$

$$C_V\frac{\mathrm{d}T}{T}=-R\frac{\mathrm{d}V}{V}.$$

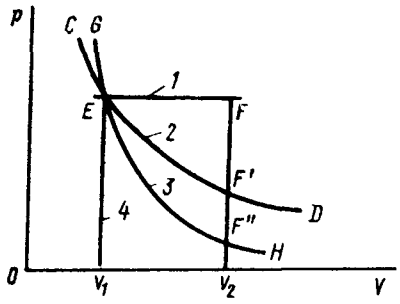


Рис. II.1. Работа расширения идеального газа в изобарном (*1*), изотермическом (*2*), адиабатическом (*3*) и изохорном (*4*) процессах

Учитывая, что для идеального газа $C_V = \text{const}$, получаем в результате интегрирования

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Откуда

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Между параметрами p, V, T при протекании адиабатического процесса в идеальном газе имеют место соотношения

$$pV^\gamma = \text{const} \text{ и } TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

где $\gamma = C_p/C_V$.

4. Изохорный процесс протекает при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Из уравнения (II.6) получаем $W = 0$.

График в координатах p, V для четырех перечисленных процессов расширения или сжатия газа представлен на рис. II.1. Площадь под кривой для соответствующего процесса дает максимальную работу расширения газа в этом процессе.

5. Изобарно-изотермический процесс отвечает условию, когда $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Если число молей n в смеси газов изменяется в результате химической реакции, например

$$2CO + O_2 = 2CO_2,\ N_2O_4 = 2NO_2$$

или в результате физического процесса, например при испарении жидкости, то протекает изобарно-изотермический процесс расширения или сжатия смеси газов. При этом максимальная работа расширения идеального газа в соответствии с уравнением (II.8) равна

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ из уравнения (II.7) получаем

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

отсюда

$$W = \Delta nRT, \tag{II.15}$$

где Δn — приращение числа молей газов в результате реакции.

Величина Δn может иметь положительное и отрицательное значения в зависимости от того, увеличивается или уменьшается количество молей газов во время процесса.

§ II.4. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Закон Гесса

Примем, что единственным видом работы, которая совершается системой, является работа расширения. Подставляя уравнение (II.5) в (II.3), получаем

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \tag{II.16}$$

Рассмотрим два процесса: изохорный и изобарный. При изохорном процессе $V = \text{const}$, $\mathrm{d}V = 0$ и интегрирование уравнения (II.16) дает

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \qquad \text{(II.17)}$$

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии системы.

При изобарном процессе ($p = \text{const}$) интегрирование уравнения (II.16) и простое преобразование дают

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad \text{(II.18)}$$

В химической термодинамике важное значение имеет термодинамическая функция — энтальпия H, которая связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + pV. \qquad \text{(II.19)}$$

Энтальпия, так же как и внутренняя энергия, является функцией состояния (так как pV — функция состояния). Из уравнений (II.18) и (II.19) получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \qquad \text{(II.20)}$$

Таким образом, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса. Для бесконечно малого изменения теплоты в изохорном и изобарном процессах можно написать

$$\delta Q_V = \mathrm{d}U; \quad \delta Q_p = \mathrm{d}H. \qquad \text{(II.21)}$$

Из уравнений (II.17) и (II.20) следует, что для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы. Это положение было сформулировано на основании опытных данных Г.И. Гессом и называется законом Гесса. Закон Гесса — математическое следствие первого начала термодинамики и составляет теоретическую основу термохимии.

Термохимией называется раздел химической термодинамики, в котором рассматривается применение первого начала (закон Гесса) для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др. Для практики наибольший интерес имеют термохимические расчеты теплового эффекта химической реакции.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения. При этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

В соответствии с уравнениями (II.17) и (II.20) тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме Q_V равен приращению внутренней энергии системы во время реакций; тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении Q_p равен приращению энтальпии во время этой реакции:

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H. \qquad \text{(II.22)}$$

При этом тепловой эффект эндотермической реакции, т. е. реакции, протекающей с поглощением теплоты, в соответствии с общими правилами знаков для переданной теплоты будет положительным; а тепловой эффект экзотермической реакции, т. е. реакции, протекающей с выделением теплоты, — реакции при постоянном объеме будет обозначаться ΔU и при постоянном давлении ΔH.

Из (II.19) для процесса, протекающего при $p=\text{const}$, имеем соотношение

$$\Delta H=\Delta U+p\Delta V. \qquad \text{(II.23)}$$

Для химической реакции из уравнений (II.23) и (II.15) получаем

$$\Delta H=\Delta U+\Delta nRT, \qquad \text{(II.24)}$$

где Δn — приращение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции. Из уравнения (II.24) можно вычислить тепловой эффект реакции ΔH, если известен тепловой эффект ΔU.

Если реакция происходит в конденсированных фазах, т. е. когда реагенты представляют собой жидкие и твердые продукты, то различием между ΔH и ΔU можно пренебречь, так как изменения объема системы, состоящей из жидких и твердых фаз, в ходе реакции практически не происходит.

При написании термохимических уравнений реакций указывают агрегатное состояния реагентов и тепловой эффект реакции. Так, например,

$$PCl_5\,(ж)+H_2O\,(г)\rightarrow POCl_3\,(ж)+2HCl\,(г),\quad \Delta H=-111{,}4\ \text{кДж}$$

где т — твердый продукт; г — газообразный; ж — жидкий. Такая запись означает, что при взаимодействии 1 моль PCl_5 в жидком состоянии с 1 моль водяного пара получается 1 моль жидкого $POCl_3$ и моль газа HCl, причем тепловой эффект данной реакции при постоянном давлении равен $\Delta H=-111{,}4$ кДж.

Поясним на примере окисления железа приемы использования первого начала термодинамики (закона Гесса) при расчете тепловых эффектов реакций. Железо, реагируя с кислородом, может образовать оксид железа (III):

$$2Fe\,(т)+\frac{3}{2}O_2\,(г)\rightarrow Fe_2O_3\,(т),\quad \Delta H_1=-821\ \text{кДж} \qquad (1)$$

Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта — оксида железа (II):

$$2Fe\,(т)+O_2\,(г)\rightarrow 2FeO\,(т),\quad \Delta H_2=-527\ \text{кДж} \qquad (2)$$

$$2FeO\,(т)+\frac{1}{2}O_2\,(г)\rightarrow Fe_2O_3\,(т),\quad \Delta H_3=-294\ \text{кДж} \qquad (3)$$

Все эти реакции протекают при постоянном давлении, причем начальные и соответственно конечные состояния (температура, агрегатное состояние и др.) для реакций (1) — (3) одинаковы.

При помощи закона Гесса можно определить тепловой эффект одной из этих реакций [например, реакции (1)], если известны тепловые эффекты двух других реакций. Для этого используются два приема.

1. Алгебраическое сложение термохимических уравнений. После алгебраического суммирования уравнений реакций (2) и (3) и сокращения одинаковых слагаемых получим

$$2Fe\,(т)+\frac{3}{2}O_2\,(г)\rightarrow Fe_2O_3\,(т),\quad \Delta H_2+\Delta H_3 \qquad (4)$$

Как видно, термохимическое уравнение (4) совпадает с (1). Отсюда в соответствии с законом Гесса получаем

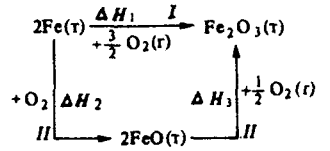
$$\Delta H_2+\Delta H_3=\Delta H_1.$$

Действительно,

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 = -527 + (-294) = -821 \text{ кДж}$$

что совпадает со значением $\Delta H_1 = -821$ кДж.

2. Составление термохимических схем. Термохимическая схема для расчета тепловых эффектов имеет вид



Тепловой эффект реакции (1) по первому пути (I) равен сумме тепловых эффектов реакций (2) и (3) по второму пути (II).

§ II.5. Термохимия

Термохимия позволяет вычислять тепловые эффекты процессов, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Это относится не только к химическим реакциям, но и к процессам растворения, испарения, сублимации, кристаллизации и др.

Большое практическое значение имеют расчеты тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования и сгорания, которые можно найти в справочниках. Теплотой образования называют тепловой эффект при образовании из простых веществ одного моля соединения. При этом теплота образования простых веществ (N_2, H_2, O_2 и др.) принимается равной нулю. Стандартные теплоты образования вычисляются при стандартных условиях: 298 К и 0,1013 МПа (1 атм). Простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и в той модификации, в каких они устойчивы при стандартных условиях. Например, стандартная теплота образования карбоната кальция — это тепловой эффект реакции

$$Ca\,(т) + C\,(\text{графит}) + 1{,}5O_2\,(г) = CaCO_3\,(т), \quad \Delta_f H^0 = -1206 \text{ кДж}$$

По сравнительно небольшому числу стандартных теплот образования можно вычислить тепловые эффекты многих химических реакций. При этом пользуются правилом, которое вытекает из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ*. В математической форме это правило записывается следующим образом:

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^0_{\text{пр}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0_{\text{исх}}, \qquad \text{(II.25)}$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; $\sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^0_{\text{пр}}$ — сумма теплот образования продуктов реакции; $\sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0_{\text{исх}}$ — сумма теплот образования исходных веществ; $\nu_{\text{пр}}$ и $\nu_{\text{исх}}$ — стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.

Если известен тепловой эффект реакции ΔH, то тепловой эффект ΔU вычисляется по уравнению (II.24).

Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\Delta H_f^1 = \Delta H_f^1 + \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_f^2 + \Delta H_{\text{исп}},$$
$$\Delta H_f^2 = \Delta H_f^1 + \Delta H_{\text{пл}}, \quad \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}, \qquad \text{(II.26)}$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{возг}}$ — теплоты плавления, испарения и возгонки одного моля химического соединения.

При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, надо учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе.

Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего в нем на ионы, определяется по теплотам образования ионов в растворе. Например, теплота образования иона SO_4^{2-} представляет собой тепловой эффект реакции

$$S(т) + 2O_2(г) + aq + 2e \rightarrow SO_4^{2-} \cdot aq, \quad \Delta_f H^0_{SO_4^{2-} \cdot aq}$$

Теплота образования иона гидроксония в растворе условно принимается равной нулю:

$$\frac{1}{2} H_2 + aq \rightarrow H^+ \cdot aq + e, \quad \Delta_f H^0_{H^+ \cdot aq} = 0 \qquad \text{(II.27)}$$

aq означает, что реакция проводится в водном растворе (от лат. aqua — вода). В термохимических уравнениях принято вместо иона гидроксония H_3O^+ условно писать $H^+ \cdot aq$. Согласно закону Гесса теплота образования вещества в растворе равна его теплоте образования плюс теплота растворения.

Теплота растворения зависит от концентрации химического соединения в растворе. Теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной моляльностью m, называется интегральной теплотой растворения.

Теплота растворения твердого соединения с ионной кристаллической решеткой определяется в основном суммой двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов молекулами растворителя. В связи с тем, что на разрушение кристалла теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Например, при растворении 1 моль $CuCO_2 \cdot 2H_2O$ в 8 моль воды поглощается 3,35 кДж теплоты; при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 моль воды теплота растворения равна нулю, а при его растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты.

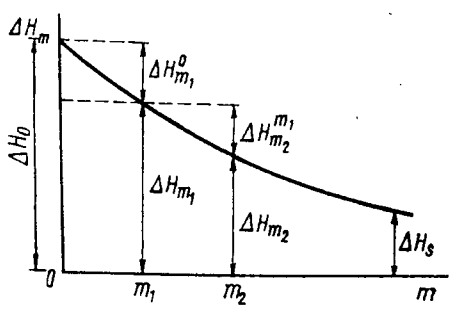


Рис. II.2. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔN_m от моляльности m раствора приведена на рис. II.2. Значение ΔH_0 равно первой интегральной теплоте растворения; она равно тепловому эф-

фекту при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя; ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к $m=0$. Отрезок ΔN_s на рис. II.2 соответствует последней или полной интегральной теплоте растворения; она равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Пример II.1. Пользуясь интегральными теплотами растворения, вычислить теплоту образования кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ из $CuSO_4$ (т) и H_2O (ж) при стандартных условиях.

Решение. Рассмотрим процессы, осуществляемые двумя путями:

$$\text{I.}\quad CuSO_4\,(т) + 5H_2O\,(ж) = CuSO_4 \cdot 5H_2O\,(т);\quad \Delta H^0$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O\,(т) + 795H_2O\,(ж) = CuSO_4 \cdot aq;\quad \Delta H_1^0$$

$$\text{II.}\quad CuSO_4\,(т) + 800H_2O\,(ж) = CuSO_4 \cdot aq;\quad \Delta H_2^0$$

По справочнику находим $\Delta H_2^0 = -66{,}53$ кДж/моль; $\Delta H_1^0 = 11{,}72$ кДж/моль. По закону Гесса

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0, \text{ откуда } \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0,$$

где ΔH_2^0 — интегральная теплота растворения безводной соли; ΔH_1^0 — интегральная теплота растворения кристаллогидрата. Отсюда

$$\Delta H^0 = -66{,}53 - 11{,}72 = -78{,}25 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция образования кристаллогидрата идет со значительным выделением теплоты.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом — теплотой разведения. Чем разбавленнее раствор, тем теплота разведения меньше. Пользуясь интегральными теплотами растворения, можно вычислить теплоты разведения. Различают две теплоты разведения — интегральную и промежуточную. Интегральной теплотой разведения ΔH_m^0 называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего один моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, т. е. до $m=0$. Тогда (см. рис. II.2)

$$\Delta H_{m_1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m_1}.$$

Промежуточной теплотой разведения $\Delta H_{m_2}^{m_1}$ называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего один моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1; она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}.$$

Тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от m_1 до m_2, называется промежуточной теплотой растворения:

$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}.$$

Понятие дифференциальной (или парциальной) теплоты растворения и разбавления будет дано в гл. VI.

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты $\Delta_f H = -55{,}9$ кДж/моль при 298 К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H^+ (точнее из ионов гидроксония H_3O^+) кислоты и OH^- основания образуются молекулы воды:

$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- = Cl^- + K^+ + H_2O\,(ж)$$

Нейтрализация слабых кислот сильными основаниями или сильных кислот слабыми основаниями сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита. При этом выделяется или поглощается теплота диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}}$, которая зависит от теплоты, поглощаемой при распаде молекулы на ионы, и теплоты гидратации ионов молекулами растворителя. Теплота диссоциации может быть как положительной, так и отрицательной. Таким образом, теплота нейтрализации слабых кислот и оснований складывается из двух величин: теплоты образования воды из ионов и теплоты диссоциации слабого электролита:

$$\Delta H = -55{,}9 + \Delta H_{\text{дисс}}, \qquad \text{(II.28)}$$

где ΔH — теплота нейтрализации слабого электролита, кДж/моль; $\Delta H_{\text{дисс}}$ — теплота диссоциации слабого электролита, кДж/моль.

Кроме того, при более точных расчетах теплоты нейтрализации нужно учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов как кислоты, так и основания, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления.

Тепловые эффекты химических реакций с участием органических соединений удобно вычислять по теплотам сгорания, которые легко определяются из опыта. Теплотой сгорания называется тепловой эффект при постоянном давлении реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием продуктов сгорания. В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S и Cl принимают CO_2 (г), H_2O (ж), N_2 (г), SO_2 (г) и HCl (г).

Теплоты сгорания, найденные из опыта, пересчитывают к стандартным условиям (298 К и 0,1013 МПа) и помещают в таблицы. Стандартная теплота сгорания, например, жидкого анилина представляет собой тепловой эффект реакции (при 298 К и 0,1013 МПа)

$$C_6H_5NH_2\,(\text{ж}) + 7\frac{3}{4}\,O_2\,(\text{г}) \rightarrow 6CO_2\,(\text{г}) + 3\frac{1}{2}\,H_2O\,(\text{ж}) + \frac{1}{2}\,N_2,\quad \Delta H_{\text{сг}} = -3396 \text{ кДж/моль}$$

Вычисление тепловых эффектов реакций по теплотам сгорания производится на основании правила, являющегося следствием закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0_{\text{исх}} - \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^0_{\text{пр}}, \qquad \text{(II.29)}$$

где ΔH — тепловой эффект реакции при стандартных условиях (298 К и 0,1013 МПа); $\sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0_{\text{исх}}$ — сумма теплот сгорания исходных веществ; $\sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^0_{\text{пр}}$ — сумма теплот сгорания продуктов реакции.

Пример II.2. Составить уравнение для вычисления стандартного теплового эффекта ΔH^0 образования моля жидкого бензола из графита и водорода, если известны молярные теплоты сгорания жидкого бензола ΔH^0_1, графита ΔH^0_2 и водорода ΔH^0_3.

Решение. Пусть по первому пути идет процесс образования бензола из графита и водорода и процесс сгорания бензола (реакции 1 и 2):

$$6C\,(\text{г}) + 3H_2\,(\text{г}) = C_6H_6\,(\text{ж}); \quad \Delta H^0 \qquad (1)$$

$$C_6H_6\,(\text{ж}) + 7{,}5O_2\,(\text{г}) = 6CO_2\,(\text{г}) + 3H_2O\,(\text{ж}), \quad \Delta H^0_1 \qquad (2)$$

К этому же результату можно прийти по второму пути (реакции 3 и 4):

$$6C\,(\text{г}) + 6O_2\,(\text{г}) = 6CO_2\,(\text{г}), \quad 6\Delta H^0_2 \qquad (3)$$

$$3H_2\,(\text{г}) + 1{,}5O_2\,(\text{г}) = 3H_2O\,(\text{ж}), \quad 3\Delta H^0_3 \qquad (4)$$

Таким образом,

$$\Delta H^0 + \Delta H^0_1 = 6\Delta H^0_2 + 3\Delta H^0_3, \text{ откуда } \Delta H^0 = 6\Delta H^0_2 + 3\Delta H^0_3 - \Delta H^0_1,$$

где $6\Delta H_2^0 + 3H_3^0$ — сумма теплот сгорания исходных веществ; ΔH_1^0 — теплота сгорания продукта реакции, т. е. бензола.

Пример II.3. Вычислить стандартный тепловой эффект реакции растворения цинка в разбавленном водном растворе медного купороса, взяв необходимые данные из справочника.

Решение. Требуется найти ΔH^0 для реакции

$$Zn\,(т) + CuSO_4 \cdot aq = Cu\,(т) + ZnSO_4 \cdot aq$$

Эту реакцию можно записать так:

$$Zn\,(т) + Cu^{2+} \cdot aq = Zn^{2+} \cdot aq + Cu\,(т), \quad \Delta H^0$$

По справочнику находим: для $Zn^{2+} \cdot aq$ $\Delta H^0_{f,298} = -152{,}42$ кДж/моль; для $Cu^{2+} \cdot aq$ $\Delta H^0_{f,298} = 64{,}39$ кДж/моль.

В соответствии с уравнением (II.25) получим

$$\Delta H = -152{,}42 - (+64{,}39) = -216{,}81 \text{ кДж/моль}.$$

§ II.6. Приближенные методы расчета теплот образования и сгорания

Если в таблицах стандартных термодинамических величин отсутствуют данные по теплотам образования или теплотам сгорания, то эти величины можно вычислить при помощи различных приближенных методов. Наиболее употребительными методами расчета теплот образования являются методы расчета по энергиям связи, при помощи тепловых поправок и метод сравнительного расчета.

Метод расчета теплот образования газообразных или парообразных органических соединений по энергиям связей отличается малой точностью и состоит в том, что простые вещества разделяют мысленно на газообразные атомы. Затем из этих атомов образуют органическое соединение. При этом затрачивается теплота на разрыв химических связей простых веществ и выделяется теплота при образовании новых химических связей. Энергия связи представляет собой долю энергии, которая поглощается при диссоциации молекулы на атомы и приходится на данную связь. При использовании метода расчета по энергиям связей приближенно полагают, что энергия связи данных двух атомов в разных органических молекулах, например C—C, C=C, C≡C, C—O, O—H, одинакова. Приближенно теплоты образования газообразных соединений можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_f H^0 = \sum \nu_{исх} \varepsilon_{исх} + \nu_C Q^C_{возг} - \sum \nu_{пр} \varepsilon_{пр}, \qquad (II.30)$$

где $\Delta_f H^0$— теплота образования; $\sum \nu_{исх} \varepsilon_{исх}$ — сумма средних энергий связи в молекулах исходных веществ; $\nu_C Q_{возг}$ — теплота возгонки ν_C молей углерода (графита); $\sum \nu_{пр} \varepsilon_{пр}$ — сумма средних энергий связи в молекулах продуктов реакции.

Метод расчета теплот образования по энергиям связи целесообразно применять только для алифатических органических соединений, так как в ароматических и гетероциклических соединениях энергия связи сильно зависит от строения молекулы и полученные значения значительно отличаются от истинных.

Более точные результаты дает метод тепловых поправок, так как в нем приближенно учитывается влияние соседних атомов на энергию связей в органических соединениях. В этом методе используется ряд таблиц, содержащих тепловые поправки для разного рода замещающих групп. По методу тепловых поправок можно с точностью до 5% вычислять теплоты образования алифатических и ароматических органических соединений.

Теплоты образования и другие термодинамические величины можно вычислять методом сравнительного расчета для подобных химических соединений,

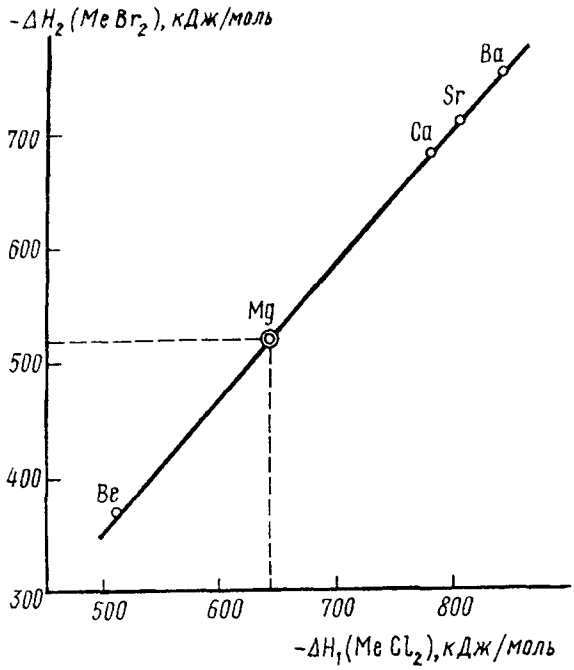


Рис. II.3. Определение теплот образования химических соединений по методу Лотье — Карапетьянца

пользуясь правилом, что в двух рядах подобных веществ теплоты образования и другие термодинамические величины меняются одинаковым образом. Метод предложен М. Лотье и М.Х. Карапетьянцем. В качестве примера рассмотрим вычисление теплоты образования газообразного бромида магния, зная теплоты образования хлоридов и бромидов бериллия, кальция, стронция и бария и теплоту образования хлорида магния. Если теплоты образования хлоридов бериллия, кальция, стронция и бария отложить на оси абсцисс, а теплоты образования бромидов этих металлов — на оси ординат, то опытные точки расположатся приблизительно на одной прямой (рис. II.3), которую аналитически можно выразить уравнением

$$\Delta H_{f_2} = a\,\Delta H_{f_1} + b, \quad \text{(II.31)}$$

где ΔH_{f_2} — теплота образования бромида металла; ΔH_{f_1} — теплота образования хлорида металла; $a = 1{,}10$ и $b = 192$ — опытные коэффициенты.

Зная теплоту образования хлорида магния $\Delta H_{f_1} = -642$ кДж/моль, можно графически или по уравнению (II.31) вычислить теплоту образования бромида магния. Она равна $\Delta H_{f_2} = -514$ кДж/моль.

Многочисленные примеры использования метода сравнительного расчета приведены в специальной литературе.

Недостаток метода сравнительного расчета теплот образования ряда подобных соединений заключается в том, что не всегда ясно, какие соединения считать подобными.

Б. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

§ II.7. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями

При термохимических и термодинамических расчетах используются теплоемкости газообразных, твердых и жидких тел. Рассмотрим основные закономерности этих термодинамических величин и способы их вычисления при разных температурах.

Теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости. *Удельной теплоемкостью с называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на* 1 К, а *молярной теплоемкостью С — количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на* 1 К. При физико-химических и термодинамических расчетах, как правило, пользуются молярными теплоемкостями. В зависимости от

условий нагревания или охлаждения вещества различают теплоемкость при постоянном объеме C_V и теплоемкость при постоянном давлении C_p.

Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается*:

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}, \tag{II.32}$$

где C — молярная теплоемкость, Дж/(моль·К).

Средней молярной теплоемкостью $\bar{C}$ *в интервале температур от* T_1 *до* T_2 *называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур* T_2-T_1:

$$\bar{C}=\frac{Q}{T_2-T_1}. \tag{II.33}$$

Количество теплоты, переданное телу при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии тела $Q_V=\Delta U$. Количество теплоты, переданное телу при постоянном давлении, равно приращению энтальпии тела $Q_p=\Delta H$. Отсюда для истинной молярной теплоемкости при постоянных объеме и давлении получаем выражения*:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \tag{II.34}$$

Если постоянство объема или давления указано, то частную производную по температуре можно заменить полной производной и написать (для n молей вещества):

при $V=\mathrm{const}$

$$\mathrm{d}Q_V=\mathrm{d}U=nC_V\,\mathrm{d}T; \tag{II.35}$$

при $p=\mathrm{const}$

$$\mathrm{d}Q_p=\mathrm{d}H=nC_p\,\mathrm{d}T. \tag{II.36}$$

Или в интегральной форме:

$$Q_V=\Delta U=n\int_{T_1}^{T_2}C_V\,\mathrm{d}T; \quad Q_p=\Delta H=n\int_{T_1}^{T_2}C_p\,\mathrm{d}T. \tag{II.37}$$

Если теплоемкость в рассматриваемом интервале температур можно считать приближенно постоянной, то, интегрируя (II.37), получаем

$$Q_V=\Delta U=nC_V(T_2-T_1); \quad Q_p=\Delta H=nC_p(T_2-T_1). \tag{II.38}$$

В расчетах C_p определяют по опытным данным для C_V и наоборот. Для этого нужно знать разность теплоемкостей C_p-C_V.

Возьмем частную производную по температуре от уравнения

$$H=U+pV$$

для одного моля вещества (при $p=\mathrm{const}$)

*В термодинамические выражения обычно входит истинная теплоемкость, поэтому в дальнейшем изложении (кроме специально оговоренных случаев) вместо «истинная теплоемкость» будем писать для краткости «теплоемкость».

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(II.39)}$$

Согласно равенствам (II.34)

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad \text{(II.40)}$$

Подставляя уравнение (II.39) в (II.40), получаем

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(II.41)}$$

Для твердых и жидких тел разность C_p-C_V мала, так как их объем почти не меняется от температуры.

Для газов разность C_p-C_V достаточно велика и ее нужно учитывать. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления. Поэтому разность первых двух членов в правой части уравнения (II.41) равна нулю. Дифференцируя по T уравнение (II.7) состояния одного моля идеального газа, получаем соотношение

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=R.$$

Подставляя полученное выражение в (II.41), получаем для идеального газа

$$C_p-C_V=R=8{,}314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad \text{(II.42)}$$

§ II.8. Зависимость теплоемкости от температуры. Истинная и средняя теплоемкости

Для многих термодинамических расчетов нужно знать значение теплоемкости веществ, участвующих в реакции (или в другом термодинамическом процессе), и зависимость теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкости веществ при разных температурах определяются из опыта или вычисляются теоретически.

Опытные значения теплоемкости при разных температурах обычно представляют в виде следующих интерполяционных уравнений:

$$C_p=a+bT+\frac{c'}{T^2}, \quad \text{(II.43)}$$

или

$$C_p=a+bT+cT^2+dT^3, \quad \text{(II.44)}$$

где a, b, c', d — коэффициенты.

Интерполяционные уравнения (II.43) и (II.44) пригодны только в том интервале температур, в котором они изучены экспериментально.

Молярную теплоемкость при постоянном объеме C_V вычисляют по уравнениям (II.41) или (II.42), используя численные значения C_p, найденные по интерполяционным уравнениям (II.43) или (II.44).

В термодинамических расчетах часто приходится вычислять среднюю теплоемкость по данным для истинной теплоемкости при разных температурах и наоборот.

Установим зависимость между истинной и средней теплоемкостями при постоянном давлении. Подставляя выражение (II.37) в (II.33), получаем урав-

нение для вычисления средней полярной теплоемкости в данном интервале температур, зная истинные теплоемкости C_p:

$$\bar{C}_p=\frac{Q_p}{T_1-T_2}=\frac{1}{T_2-T_1}\int_{T_1}^{T_2} C_p\,\mathrm{d}T. \quad \text{(II.45)}$$

Расчет $\bar{C}_p$ можно провести графически и аналитически. Если известны значения истинной теплоемкости при нескольких температурах, то среднюю теплоемкость удобнее рассчитывать графически. На рис. II.4 зависимость $C_p=f(T)$ представлена кривой AB. Интеграл $\int_{T_1}^{T_2} C_p\,\mathrm{d}T$ в уравнении (II.45) представляет собой площадь T_1ABT_2 под кривой AB. Средняя теплоемкость $\bar{C}_p$ является высотой прямоугольника с основанием T_1T_2, равновеликого площади T_1ABT_2. Таким образом, измерив площадь T_1ABT_2 под кривой AB, определяем среднюю теплоемкость $\bar{C}_p$ по уравнению

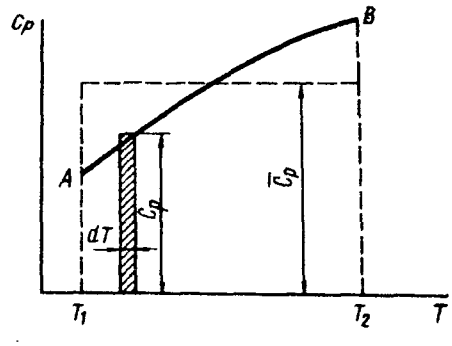


Рис. II.4. Зависимость между истинной и средней теплоемкостями

$$C_p=S/(T_2-T_1),$$

где S — площадь T_1ABT_2. При этом площадь нужно выразить в Дж/моль.

Аналитически среднюю теплоемкость можно рассчитать по (II.45), если известна зависимость истинной теплоемкости от температуры: $C_p=f(T)$. Подставляя уравнение (II.43) или (II.44) в (II.45), получаем выражения:

$$\bar{C}_p=a+\frac{1}{2}b(T_1+T_2)-\frac{c'(T_2-T_1)}{T_1T_2}, \quad \text{(II.46)}$$

или

$$\bar{C}_p=a+\frac{1}{2}b(T_1+T_2)+\frac{1}{3}c(T_1^2+T_1T_2+T_2^2)+\frac{1}{4}d(T_1+T_2)(T_1^2+T_2^2). \quad \text{(II.47)}$$

Истинную теплоемкость можно рассчитать по опытным данным для средней теплоемкости при разных температурах. Перепишем равенство (II.45), считая температуру $T_2=T$ переменной величиной:

$$\bar{C}_p(T-T_1)=\int_{T_1}^{T} C_p\,\mathrm{d}T. \quad \text{(II.48)}$$

Известно, что производная от определенного интеграла по верхнему пределу при постоянном нижнем пределе интегрирования равна подынтегральной функции, поэтому, взяв производную по температуре от уравнения (II.48), получим

$$C_p=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}[\bar{C}_p(T-T_1)]=\frac{\mathrm{d}(\bar{C}_pT)}{\mathrm{d}T}. \quad \text{(II.49)}$$

Средняя теплоемкость $\bar{C}_{1,2}$ в интервале температур от T_1 до T_2 вычисляется по уравнению

$$\bar{C}_{1,2}=\bar{C}_2\frac{T_2-298}{T_2-T_1}-\bar{C}_1\frac{T_1-298}{T_2-T_1}, \quad \text{(II.50)}$$

где $\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$ — средние теплоемкости в интервале температур от 298 К до T_1 и от 298 до T_2.

Уравнение (II.50) является следствием уравнения (II.48) и известного свойства определенного интеграла:

$$\int_{298}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = \int_{298}^{T_2} C_p \mathrm{d}T + \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T. \qquad \text{(II.51)}$$

Пример II.4. Истинная молярная теплоемкость серебра в интервале от 273 до 1234 К выражается уравнением $C_p = 23{,}97 + 5{,}28 \cdot 10^{-3} T - 0{,}25 \cdot 10^5 T^{-2}$. Вычислить среднюю молярную теплоемкость C_p в интервале от 298 до 700 К.

Решение. Подставляя в уравнение (II.46) коэффициенты и температуру из условия задачи, получаем

$$\bar{C}_p = 23{,}97 + \frac{1}{2} 5{,}28 \cdot 10^{-3} (298 + 700) - \frac{0{,}25 \cdot 10^5}{298 \cdot 700} = 23{,}97 + 2{,}63 - 0{,}12 = 26{,}48 \text{ Дж/(моль · К)}. \qquad \text{(II.52)}$$

§ II.9. Теплоемкость газов и твердых тел

Молярную теплоемкость при постоянном объеме идеального газа можно представить в виде

$$C_V = C_\text{п} + C_\text{в} + C_\text{к} + C_\text{э}, \qquad \text{(II.53)}$$

где $C_\text{п}$ — теплоемкость газа, связанная с поступательным движением молекул; $C_\text{в}$ — теплоемкость газа, связанная с вращательным движением молекул; $C_\text{к}$ — теплоемкость газа, связанная с колебательным движением молекул; $C_\text{э}$ — теплоемкость, связанная с электронными переходами в молекулах. Переход электронов в молекулах на более высокие уровни энергии происходит только при сравнительно высоких температурах (более 2000 К), с которыми редко приходится встречаться на практике, поэтому последнее слагаемое далее не будем принимать во внимание.

Согласно молекулярно-кинетической теории теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы, равна $R/2$ для одного моля газа. *Под степенью свободы в молекулярно-кинетической теории понимается число независимых видов движения, на которые может быть разложено сложное движение молекулы.* Молекулы газа имеют три поступательные степени свободы в соответствии с тремя взаимно перпендикулярными направлениями по трем осям координат, по которым может быть разложено поступательное движение молекулы в произвольном направлении в пространстве. Поэтому молярная теплоемкость газа, связанная с поступательным движением, равна $^3/_2 R$.

Нелинейные многоатомные молекулы имеют кроме трех поступательных еще три вращательные степени свободы, так как вращательное движение молекулы вокруг оси, произвольно направленной в пространстве, может быть разложено на вращение вокруг трех взаимно перпендикулярных осей вращения. Поэтому молярная теплоемкость газа, состоящего из многоатомных нелинейных молекул и обусловленная вращательным движением, равна $^3/_2 R$.

Двухатомные и линейные трехатомные молекулы имеют две вращательные степени свободы, так как момент инерции молекулы вокруг оси, проходящей через центры атомов, очень мал и им можно пренебречь. Поэтому теплоемкость газа, состоящего из линейных молекул, обусловленная вращательным движением, равна R.

Таким образом, молярная теплоемкость газа для нелинейных молекул равна

$$C_V = 3R + C_\text{к} \qquad \text{(II.54)}$$

и для линейных молекул

$$C_V = \frac{5}{2}R + C_к. \qquad \text{(II.55)}$$

Теплоемкость газа $C_к$, связанная с колебательным движением атомов в молекуле, подчиняется законам квантовой механики и не подчиняется закону равномерного распределения энергии по степеням свободы*. Эта часть теплоемкости газа вычисляется по уравнению, выведенному Эйнштейном [см. уравнение (IV.113)].

Теплоемкость твердых веществ с атомной кристаллической решеткой можно вычислить по уравнению Дебая:

$$C_V = C_D(x); \quad x = \frac{\Theta}{T}, \qquad \text{(II.56)}$$

где $\Theta = h\nu_m/k$ — характеристическая температура данного твердого тела; $C_D(x)$ — функции Дебая, которые вычислены и приведены в таблицах при разных $x = \Theta/T$.

Дебай предположил, что атомы в твердом теле могут колебаться в кристаллической решетке с разными частотами, но для каждого вещества с атомной кристаллической решеткой имеется некоторая определенная максимальная характеристическая частота ν_m и соответствующая ей характеристическая температура Θ. Значения Θ находятся из опыта и приводятся в справочниках. Характеристические температуры Θ для веществ с атомной решеткой можно также вычислить по полуэмпирической формуле Линдемана:

$$\Theta = 135\sqrt{\frac{T_{пл}}{AV^{2/3}}}, \qquad \text{(II.57)}$$

где $T_{пл}$ — температура плавления вещества; A — молярная масса вещества; V — молярный объем вещества.

При повышении температуры $\left(x = \frac{\Theta}{T} \to 0\right)$ функция C_D и молярная теплоемкость C_V твердых веществ с атомной кристаллической решеткой стремятся к предельному значению $3R$ в соответствии с классической теорией теплоемкости твердых веществ. При очень низких температурах $\left(T < \frac{\Theta}{12}\right)$ получается так называемый закон кубов Дебая:

$$C_C = 3R\frac{12\pi^4}{15\Theta^3}T^3 = \frac{1945}{\Theta^3}T^3 \text{ Дж/(моль·К)}; \qquad \text{(II.58)}$$

при $T = 0$ $C_V = 0$.

Теплоемкости C_p по опытным значениям C_V (или наоборот) для веществ с атомной кристаллической решеткой можно рассчитать по уравнению

$$C_p = C_V\left(1 + 0{,}0214\, C_V \frac{T}{T_{пл}}\right). \qquad \text{(II.59)}$$

---

*При очень низкой температуре (несколько десятков абсолютных градусов) вращательное движение молекул не подчиняется молекулярно-кинетической теории.

Для ориентировочного вычисления теплоемкости кристаллических веществ можно пользоваться следующим правилом: молярная теплоемкость сложных веществ в кристаллическом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей входящих в них элементов, т. е. является величиной аддитивной.

В основе этого правила лежит установленная Дюлонгом и Пти (1819) закономерность о постоянстве величины молярной теплоемкости металлов, равной около 26 Дж/моль (около $3R$), что является следствием теории Дебая; при комнатной температуре теплоемкость многих твердых веществ с атомной решеткой достигает предельного значения $3R$. У неметаллов молярная теплоемкость при комнатной температуре значительно меньше, так как ее предельное значение достигается при температуре выше комнатной.

Копп и Нейманн (1831) сформулировали правило о вычислении молярной теплоемкости кристаллических веществ при комнатной температуре. По этому правилу молярная теплоемкость неметаллов равна

Элемент	C	H	B	Si	O	F	P	S
C_p, Дж/(моль·К)	7,6	9,6	11,3	15,9	16,8	21,0	22,6	22,6

Например, для $CaCO_3$ $C_p = 26{,}0 + 7{,}6 + 3 \cdot 16{,}8 = 84{,}0$ Дж/(моль·К), а экспериментальное — $C_p = 82{,}2$ Дж/(моль·К) при 298 К.

Пример II.5. Вычислить молярную теплоемкость серебра при 173 К. Для кристаллического серебра характеристическая температура $\Theta = 214$.

Решение. По уравнению (II.58) $C_V = C_D(x)$; значение $x = \Theta/T = 214/173 = 1{,}237$. Для найденного значения x по таблице функций Дебая, приводимой в справочниках, находим $C_V = 23{,}14$ Дж/(моль·К).

§ II.10. Зависимость теплового эффекта от температуры

Рассмотрим зависимость теплоты процесса при постоянном давлении от температуры. Возьмем частную производную по температуре от теплоты процесса ΔN при постоянном давлении или от теплоты процесса ΔU при постоянном объеме, учитывая уравнения (II.34)*:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \tag{II.60}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V. \tag{II.61}$$

Отсюда получаем

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta H}{\mathrm{d}T} = \Delta C_p; \quad \frac{\mathrm{d}\,\Delta U}{\mathrm{d}T} = \Delta C_V, \tag{II.62}$$

где ΔC_p, ΔC_V — изменение молярной теплоемкости в результате протекания процесса при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$.

Уравнения (II.62) называют уравнениями Кирхгофа; из них следует, что температурный коэффициент процесса (теплового эффекта реакции, фазового

*Операторы Δ и ∂ обладают свойствами коммутативности, т. е. $\partial(\Delta x) = \Delta(\partial x)$. Действительно,

$$\partial(x_2 - x_1) = \partial x_2 - \partial x_1.$$

перехода и т. д.) равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Для химической реакции

$$aA + bB \rightleftarrows dD + eE \tag{II.63}$$

изменение теплоемкости (при постоянном давлении ΔC_p) определяется выражением

$$\Delta C_p = dC_{p,D} + eC_{p,E} - aC_{p,A} - bC_{p,B}, \tag{II.64}$$

или

$$\Delta C_p = \sum \nu_{пр} C_p^{пр} - \sum \nu_{исх} C_p^{исх}, \tag{II.65}$$

где $C_{p,D}$, $C_{p,E}$, $C_{p,A}$, $C_{p,B}$ — молярные теплоемкости реагентов при постоянном давлении; $\sum \nu_{пр} C_p^{пр}$ и $\sum \nu_{исх} C_p^{исх}$ — сумма теплоемкостей соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Из уравнения (II.62) следует, что если изменение теплоемкости ΔC_p во время процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры становится более положительным:

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} > 0; \tag{II.66}$$

и наоборот

$$\text{при } \Delta C_p < 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} < 0. \tag{II.67}$$

Если теплоемкость во время процесса не меняется, т. е. сумма теплоемкостей продуктов реакции равна сумме теплоемкостей исходных веществ, то тепловой эффект процесса согласно (II.62) не зависит от температуры:

$$\text{при } \Delta C_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \text{ и } \Delta H = \text{const}.$$

Аналогичные равенства получаются для теплового эффекта ΔU процесса, протекающего при постоянном объеме. Изменение теплоемкости при фазовом переходе, например в процессе плавления одного моля вещества А(т)⇄А(ж), определяют по уравнению

$$\Delta C_p = C_{p,ж} - C_{p,т}, \tag{II.68}$$

где $C_{p,ж}$ и $C_{p,т}$ — молярные теплоемкости при постоянном давлении вещества А в жидком и твердом состояниях (при температуре плавления).

Для вычисления теплового эффекта процесса ΔH_2 при T_2 ($p = \text{const}$), если известен тепловой эффект процесса ΔH_1 при T_1, уравнение Кирхгофа (II.62) нужно проинтегрировать:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT. \tag{II.69}$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме. При использовании уравнения (II.69) нужно иметь в виду, что в температурном интервале от T_1 до T_2 не должно быть фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

Если известны теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции в данном интервале температур, то тепловой эффект можно вычислить графически. Для этого определяют значения ΔC_p по уравнению (II.67) при нескольких

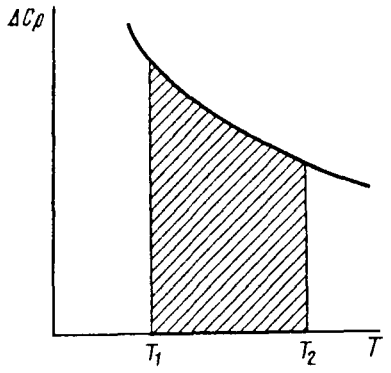


Рис. II.5. Определение теплового эффекта реакции

температурах и строят график в координатах $\Delta C_p - T$ (рис. II.5). Интеграл $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \mathrm{d}T$ равен площади под кривой в интервале температур от T_1 до T_2.

Для аналитического вычисления теплового эффекта по уравнению (II.69) нужно знать зависимость ΔC_p от температуры.

Считая приближенно $\Delta C_p = a = \text{const}$, из уравнения (II.69) получаем

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + a(T_2 - T_1), \qquad \text{(II.70)}$$

или принимая $a \approx \Delta C_p^{298}$,

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p^{298}(T_2 - T_1). \qquad \text{(II.71)}$$

Более грубым приближением будет допущение, что $\Delta C_p = 0$. Учитывая (II.69), получаем

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 = \text{const}. \qquad \text{(II.72)}$$

Предположение $\Delta C_p = 0$ равносильно допущению, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Более точные разультаты получаются, если использовать в расчетах интерполяционные уравнения (II.43) и (II.44). При этом для зависимости ΔC_p от температуры согласно уравнению (II.65) получаем

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \qquad \text{(II.73)}$$

Подставляя уравнение (II.73) в (II.69), после интегрирования находим

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_1 - T_2) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4}\Delta d(T_2^4 - T_1^4) - \Delta c'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad \text{(II.74)}$$

или, если взять неопределенный интеграл, то вместо (II.47) получим

$$\Delta H = B + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 + \frac{1}{4}\Delta d T^4 - \frac{\Delta c'}{T}, \qquad \text{(II.75)}$$

где B — постоянная интегрирования, которая определяется обычно по значению теплового эффекта при стандартных условиях (298 К и 0,1018 МПа). Следует заметить, что интерполяционное уравнение (II.75) справедливо только в том интервале температур, для которого опытным путем найдены коэффициенты в уравнении (II.73) для теплоемкостей.

Пример II.6. Вычислить тепловой эффект реакции синтеза метанола из водорода и оксида углерода на твердом катализаторе при 500 К. Как изменится тепловой эффект при повышении температуры от $T_1 = 298$ до $T_2 = 500$ К.

Решение. Термохимическое уравнение реакции:

$$2H_2(г) + CO(г) = CH_3OH(г); \quad \Delta H$$

По стандартным теплотам образования метанола (−201,2 кДж/моль) и оксида углерода (−110,5 кДж/моль) вычисляем ΔH_1^0 по уравнению (II.25):

$$\Delta H_1^0 = -201{,}2 - (-110{,}5) = -90{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

Находим ΔC_p по уравнению (II.65). (Значения коэффициентов a, b, c и c' берем из справочников):

$$\Delta C_p = -67{,}69 + 94{,}58 \cdot 10^{-3} T - 31{,}04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0{,}544 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Подставляя полученное значение ΔC_p в уравнение (II.69) и интегрируя в пределах от 298 до 500 К, получаем $\Delta H_2^0 = -7802$ Дж/моль $= -7{,}8$ кДж/моль.

Таким образом, тепловой эффект процесса равен

$$\Delta H_2^0 = -90{,}7 - 7{,}8 = -98{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

При повышении температуры от 298 до 500 К тепловой эффект стал более экзотермичным.

В. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

§ II.11. Основные понятия

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет в действительности протекать процесс, при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции и как температура и давление влияют на это состояние равновесия — на все эти вопросы первое начало термодинамики не может ответить. Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды, называют *самопроизвольными, естественными* или *положительными*. Эти процессы протекают, сопровождаясь уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы, полученной из окружающей среды. Эндотермические самопроизвольные процессы не противоречат этому определению, так как они могут протекать в неизолированной системе и производить работу за счет теплоты окружающей среды. Например, известны гальванические элементы, в которых протекают эндотермические процессы, но производящие работу за счет теплоты окружающей среды. Они работают с охлаждением.

Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой и др.

Процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут, называют *несамопроизвольными, неестественными* или *отрицательными*. Такие процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для этого они требуют взаимодействия извне, со стороны окружающей среды. Это воздействие осуществляется передачей системы энергии из окружающей среды в форме теплоты или работы. Примеры несамопроизвольных процессов: переход теплоты от холодного тела к горячему; переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации; выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и др.

Различают необратимые и обратимые процессы. *Необратимыми процессами называются такие процессы, после протекания которых систему*

и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. При необратимом процессе систему можно вернуть к первоначальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения, «следы» необратимого процесса (например, изменится энергия тел окружающей среды).

Обратимыми процессами называются такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние. При этом в обратном процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Необратимость и обратимость процесса определяются условиями, способом проведения данного процесса. Например, расширение газа можно осуществить, если какой-либо сосуд разделить перегородкой на две части, в одну часть поместить определенное количество газа, а в другой создать глубокий вакуум. Если мгновенно убрать перегородку, то газ начнет расширяться в «пустоту». Этот процесс будет необратимым, так как для проведения противоположного процесса (сжатия газа) необходимо затратить работу, которую можно получить за счет изменения энергии окружающей среды. Тот же процесс расширения газа можно повести обратимо, если поместить газ под поршнем и расширить его, уменьшая давление на поршень, причем таким образом, чтобы в каждый момент времени внешнее давление на поршень было на бесконечно малую величину меньше, чем давление газа. Если поршень безынерционный и движется без трения, то процесс будет обратимым. При перемещении поршня расширяющимся газом совершается определенная работа. Если это работу аккумулировать (например, сжать пружину), то запасенной энергии должно в точности хватить для проведения обратного процесса сжатия газа. Работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая; она называется максимальной работой.

Таким образом, обратимый процесс можно заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-либо независимую переменную на бесконечно малую величину. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как невозможно, например, создать невесомый поршень, работающий без трения. Максимальная работа получается только в обратимом процессе. Это означает, что чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. При этом чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа, так как обратимое расширение, например, газа происходит бесконечно медленно, хотя и производит максимальное количество работы.

Если горячее и холодное тела привести в термический контакт, то, согласно второму началу термодинамики, теплота переходит от горячего тела к холодному. Этот процесс идет до установления термического равновесия, характеризуемого выравниванием температур обоих тел, и он необратим.

Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести «обычным способом», например взорвать смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если ее провести, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе (см. § VII.8.)

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это такие процессы, единственным результатом которых является превращение работы в теплоту (механическое трение твердых поверхностей, внутреннее трение в жидкостях и газах, электрическое сопротивление, теплопроводность и т. п.).

Во всех необратимых процессах происходит выравнивание в системе давлений, температур, концентраций и других интенсивных параметров, т. е. осуществляется более равномерное распределение энергии и вещества. Эти процессы

называют диссипацией энергии, т. е. рассеиванием энергии (от лат. dissipatio — рассеивание).

Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия. Кроме того, эти процессы связаны с передачей теплоты или беспорядочным движением молекул. В сложном процессе если хотя бы одна стадия необратима, то и весь процесс в целом необратим. В реальных процессах часто такой стадией являются трение (разных видов), процессы теплопередачи или массопередачи (диффузии, конвекции), в связи с чем реально протекающие процессы будут необратимыми.

§ П.12. Второе начало термодинамики. Принцип Каратеодори

Вывод о недостаточности первого начала термодинамики для определения направления и предела протекания процессов привел к установлению второго начала термодинамики. Второе начало термодинамики, так же как и первое начало, является постулатом. Доказательством правильности второго начала может служить то, что все выводы, вытекающие из него, до сих пор всегда находили подтверждение на опыте. В 1824 г. С. Карно установил некоторые положения второго начала термодинамики. В середине XIX в. Р. Клаузиус, У. Томсон и Дж. Максвелл показали, что второе начало термодинамики — один из наиболее общих законов природы*.

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой. Приводим формулировки Клаузиуса, Томсона и Оствальда.

Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (Клаузиус).

Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (Томсон).

Невозможно создание вечного двигателя второго рода (В. Оствальд). Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

Второе начало термодинамики — это общий закон природы, действие которого простирается на самые разные системы. Второе начало термодинамики носит статистический характер и применимо только к системам из большого числа частиц, т. е. таким, поведение которых подчиняется законам статистики. Второе начало получило более полное физическое разъяснение в статистической термодинамики. Но это не противоречит сделанному утверждению: один постулат заменяется другим.

Можно показать, что из второго начала следует вывод о существовании у термодинамических систем новой функции состояния.

Анализ термодинамических процессов показывает, что для их полного описания недостаточно первого начала термодинамики, согласно которому возможны только процессы, в которых соблюдается закон сохранения

*За 80 лет до установления второго начала термодинамики М. В. Ломоносов при разработке им механической теории теплоты высказал мысль, близкую к формулировке второго начала: «холодное тело B, погруженное в (теплое) тело A, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет A».

энергии. Как видно из выражения (II.1), представленного в виде равенства $\Delta U = Q - W$, изменению внутренней энергии на величину ΔU может соответствовать множество процессов с передачей различных количеств теплоты и работы, лишь бы их алгебраическая сумма оставалась равной значению ΔU. Однако, как показывает опыт, некоторые процессы, для которых соблюдается первое начало и уравнение (II.1), не осуществимы на практике, т. е. не все процессы равноценны. Это позволило сделать вывод о существовании у системы особой, неизвестной функции или параметра состояния. Значение этого параметра неодинаково для разных процессов, возможных согласно первому началу, что и вызывает их неравноценность. Новая функция была названа Клаузиусом энтропией.

Второе начало термодинамики особенно наглядно проявляется в работе тепловых машин, для которых оно и было сформулировано. Поэтому и теперь часто вводят в рассмотрение второе начало термодинамики путем анализа тепловых машин (цикл Карно). Это создает иногда представление о втором начале как о частной закономерности, отражающей особенности работы тепловых машин. В действительности это общий закон природы, по своей фундаментальности уступающий лишь закону сохранения энергии. Второе начало термодинамики можно сформулировать без анализа тепловых машин.

Приведенные выше формулировки второго начала сводятся к утверждению существования у термодинамических систем новой функции состояния. Особенно ясно это следует из принципа Каратеодори, называемого принципом адиабатической недостижимости некоторых состояний.

Рассмотрим процесс, в результате которого система переходит одним путем из состояния *1* в состояние *2* с поглощением теплоты (рис. II.6). Предположим, что из состояния *2* можно вновь вернуться к первоначальному состоянию *1* другим путем посредством адиабатического процесса (без теплообмена). Для прямого и обратного путей процесса согласно первому началу термодинамики имеем уравнения:

$$Q = \Delta U + W_1,$$

$$0 = -\Delta U + W_2,$$

в результате кругового процесса получаем

$$Q = (W_1 + W_2). \qquad \text{(II.76)}$$

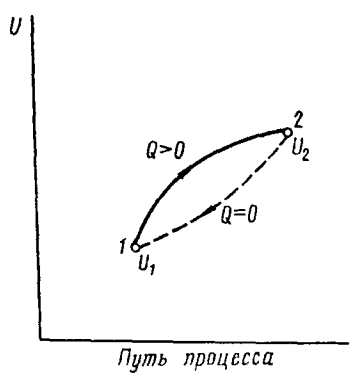


Рис. II.6. К выводу принципа Каратеодори

Так как в рассматриваемом процессе теплота поглощается ($Q > 0$), то суммарная работа кругового процесса оказывается больше нуля, т. е. она совершается системой ($W_1 + W_2 > 0$). Таким образом, результатом кругового процесса должно быть возвращение системы в исходное состояние *1* и полное превращение поглощенной системой теплоты в работу, что невозможно согласно второму началу термодинамики в формулировке Томсона.

Следовательно, в непосредственной близости от любого состояния термодинамической системы имеются такие состояния, которые недостижимы адиабатическим путем, т. е. без передачи теплоты.

Из принципа Каратеодори вытекает не только утверждение о существовании новой функции состояния, но и ее связь с теплотой процесса. Действительно, если из состояния *1* система перешла в состояние *2* с поглощением теплоты (см. рис. II.6), то почему нельзя вернуться обратно без теплообмена? Ведь теплота — это функция состояния — это форма передачи энергии. И если системе было передано некоторое количество энергии в форме теплоты, то, казалось бы, можно забрать у системы такое же количество энергии в форме работы и тем привести систему в прежнее состояние. Но принцип Каратеодори показывает, что это невозможно. Следовательно, хотя теплота и не является функцией состояния, но сообщение теплоты системе меняет функцию состояния, называемую энтропией, которую нельзя привести к прежнему значению без передачи теплоты. Отсюда следует

$$\Delta S=f(Q). \tag{II.77}$$

§ II.13. Второе начало термодинамики для обратимых процессов

Найдем зависимость функции состояния энтропии от теплоты для обратимых процессов. Запишем уравнение первого начала термодинамики для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров:

$$\delta Q=\mathrm{d}U+\delta W. \tag{II.78}$$

Если процесс обратимый и совершается только механическая работа против сил внешнего давления, то

$$\delta W_{\text{обр}}=p\,\mathrm{d}V. \tag{II.79}$$

Рассмотрим один моль идеального газа. Учитывая, что $\mathrm{d}U=nC_V\,\mathrm{d}T$, можно записать уравнение (II.78) в виде

$$\delta Q_{\text{обр}}=C_V\,\mathrm{d}T+p\,\mathrm{d}V. \tag{II.80}$$

Известно, что если в выражении $\delta z=M\,\mathrm{d}x+N\mathrm{d}y$ величина δz является полным дифференциалом от переменных x и y, т. е. $\delta z=\mathrm{d}z$, то между коэффициентами M и N выполняется соотношение

$$(\partial M/\partial y)_x=(\partial N/\partial x)_y.$$

Если этого нет, тогда δz не является полным дифференциалом. Учитывая, что для идеального газа C_V не зависит от объема, получаем $(\partial C_V/\partial V)_T=0$; из уравнения состояния идеального газа $pV=RT$ находим $p=RT/V$ и $(\partial p/\partial T)_V=R/V$, следовательно,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T\neq\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{II.81}$$

Таким образом, $\delta Q_{\text{обр}}$ не является полным дифференциалом. На примере идеального газа докажем, что если обе части равенства (II.80) разделить на T, то $\delta Q_{\text{обр}}/T$ приобретает свойства полного дифференциала.

Для идеального газа из соотношения (II.7) имеем

$$\frac{p}{T}=\frac{nR}{V}. \tag{II.82}$$

Тогда уравнение (II.80) для одного моля газа примет вид

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V \mathrm{d}T + \frac{RT}{V}\mathrm{d}V. \tag{II.83}$$

Разделив обе части уравнения (II.83) на T, получим

$$\frac{Q_{\text{обр}}}{T} = C_V \mathrm{d}\ln T + R\mathrm{d}\ln V, \tag{II.84}$$

где $\delta Q_{\text{обр}}/T$ — приведенная теплота.

Из уравнения (II.84) видно, что

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_V = 0. \tag{II.85}$$

Таким образом, приведенная теплота $\delta Q_{\text{обр}}/T$ для идеального газа представляет собой полный дифференциал функции состояния — энтропии

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{II.86}$$

Энтропия — величина экстенсивная; она зависит от количества вещества в системе. Это свойство энтропии станет более очевидным, если уравнение (II.86) написать в виде $\delta Q_{\text{обр}} = T\mathrm{d}S$. В левой части его стоит величина $\delta Q_{\text{обр}}$, имеющая размерность энергии, поэтому произведение $T\mathrm{d}S$ также имеет размерность энергии. Но любой вид энергии есть произведение фактора интенсивности на фактор экстенсивности (емкости). Фактором интенсивности в произведении $T\mathrm{d}S$ является абсолютная температура T, следовательно, энтропия $\mathrm{d}S$ будет фактором экстенсивности.

Энтропия подчиняется закону аддитивности, т. е. энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

Покажем, что уравнение (II.86), полученное для идеального газа, справедливо также для любого тела (вещества). Для этого представим себе адиабатически изолированную систему, состоящую из двух частей: идеального газа и какого-либо тела. Пусть в системе происходит обратимый изотермический процесс, в котором идеальный газ получает от тела некоторое количество теплоты $\delta Q'_{\text{обр}}$. Тогда можно записать

$$\delta Q = \delta Q'_{\text{обр}} + \delta Q''_{\text{обр}} = 0, \tag{II.87}$$

где $\delta Q''_{\text{обр}}$ — количество теплоты, отдаваемое любым телом идеальному газу. Разделив уравнение (II.87) на T, с учетом (II.86) получим

$$\frac{\delta Q''_{\text{обр}}}{T} = -\mathrm{d}S', \tag{II.88}$$

где S' — энтропия идеального газа.

Таким образом, величина $\delta Q''_{\text{обр}}/T$ также является полным дифференциалом некоторой функции S'':

$$\mathrm{d}S'' = \frac{\delta Q''_{\text{обр}}}{T}, \tag{II.89}$$

где S'' — энтропия тела.

Следовательно, уравнение (II.86) справедливо не только для идеального газа, но и для любой системы. Из уравнения (II.86) следует, что для всех систем

$$dS=\frac{\delta Q_{обр}}{T} \text{ или } TdS=\delta Q_{обр}. \quad (II.90)$$

Уравнение (II.90) представляет собой математическую формулировку второго начала термодинамики для обратимых процессов. Для обратимых процессов в изолированной системе $\delta Q_{обр}=0$,

$$dS=0 \text{ и } \Delta S=0. \quad (II.91)$$

Если обратимый процесс протекает при конечном изменении состояния системы, то, как следует из (II.90),

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2 dS=\int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (II.92)$$

Если этот процесс изотермический, то из уравнения (II.92) следует, что

$$\Delta S=\frac{Q_{обр}}{T} \text{ и } T\Delta S=Q_{обр}. \quad (II.93)$$

В любых круговых процессах изменение энтропии, как и любых других функций состояния, равно нулю:

$$\oint dS=0. \quad (II.94)$$

Отсюда в соответствии с уравнением (II.90)

$$\oint \frac{\delta Q_{обр}}{T}=0. \quad (II.95)$$

Для обратимых процессов второе начало термодинамики выступает как закон о существовании и сохранении энтропии. При обратимых процессах в изолированной системе энтропия согласно уравнению (II.91) остается постоянной. Если же обратимый процесс происходит в неизолированной системе, то ее энтропия может меняться, но тогда изменяется энтропия окружающей среды; при этом суммарная энтропия всех тел, участвующих в обратимом процессе, остается постоянной.

Иногда энтропию называют мерой беспорядка: чем менее упорядочено вещество, тем больше его энтропия. Например, энтропия одного моля воды при стандартных условиях (298 К и 0,1013 МПа) в зависимости от агрегатного состояния воды равна в Дж/(моль·К): H_2O(кр)=39,3; H_2O(ж)=70,0; H_2O(г)=188,7.

Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере усложнения молекул. Например, при 298 К и 0,1013 МПа энтропия одного моля CO(г) равна 197,4 а CO_2(г) — 213 Дж/(моль·К). Энтропия системы увеличивается также с ростом температуры.

§ II.14. Второе начало термодинамики для необратимых процессов

Получим математическую формулировку второго начала термодинамики для необратимых процессов. Пусть из состояния *1* в состояние *2* система может перейти как посредством необратимого процесса (*а*), так и обратимого (*б*) (рис. II.7). Согласно первому началу термодинамики для необратимого процесса получаем

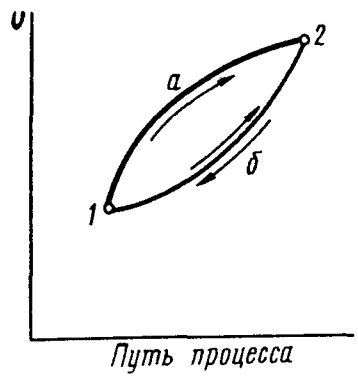


Рис. II.7. К выводу математической формулировки второго начала термодинамики для необратимых процессов

$$\delta Q_{\text{необр}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{необр}}, \qquad \text{(II.96)}$$

а для обратимого процесса

$$\delta Q_{\text{обр}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{обр}}. \qquad \text{(II.97)}$$

Вычитая из (II.96) уравнение (II.97), получаем для кругового процесса

$$\delta Q_{\text{необр}} - \delta Q_{\text{обр}} = \delta W_{\text{необр}} - \delta W_{\text{обр}}. \qquad \text{(II.98)}$$

Выражение (II.98) может быть равно нулю, больше нуля или меньше нуля. Если оба процесса (прямой и обратный) обратимы, то уравнение (II.98) равно нулю, так как после проведения обратимого процесса в прямом и обратном направлениях никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде не происходит.

Если обе части равенства (II.98) больше нуля, то это означает, что единственным результатом кругового процесса будет поглощение теплоты из окружающей среды и совершение системой эквивалентного количества работы, т. е. полное превращение теплоты в работу, что противоречит второму началу термодинамики (формулировка Томсона). Если обе разности в уравнении (II.98) меньше нуля, то это не противоречит второму началу термодинамики, потому что единственным результатом будет полное превращение работы в теплоту. Таким образом, непосредственным следствием второго начала термодинамики и определения необратимых процессов является два неравенства:

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}}; \qquad \text{(II.99)}$$

$$\delta W_{\text{необр}} < \delta W_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad W_{\text{необр}} < W_{\text{обр}}. \qquad \text{(II.100)}$$

Из (II.100) следует, что работа любого необратимого процесса всегда меньше работы обратимого процесса между теми же начальным и конечным состояниями системы. Поэтому работу в обратимых процессах называют максимальной работой:

$$\delta W_{\text{обр}} = \delta W_{\max}, \quad W_{\text{обр}} = W_{\max}. \qquad \text{(II.101)}$$

Чем меньше работа по сравнению с максимальной, тем более необратим процесс. Процессы, которые происходят без совершения работы, называются полностью необратимыми.

Найдем соотношение между изменением энтропии и теплотой, передаваемой в необратимом процессе. Теплота в необратимом процессе согласно уравнению (II.99) меньше, чем в обратимом. При этом из уравнения (II.90) получаем

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \text{ или } T\mathrm{d}S > \delta Q_{\text{необр}}, \qquad \text{(II.102)}$$

или

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \mathrm{d}S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \qquad \text{(II.103)}$$

Для необратимых самопроизвольных процессов в изолированной системе $\delta Q_{\text{необр}}=0$ и из (II.102) получаем

$$\mathrm{d}S>0 \text{ и } \Delta S>0. \tag{II.104}$$

При изотермических необратимых процессах ($T=\text{const}$)

$$\Delta S>\frac{Q_{\text{необр}}}{И} \text{ и } T\Delta S>Q_{\text{необр}}. \tag{II.105}$$

Для циклов, включающих необратимые процессы, из (II.102) и (II.95) получаем соотношение

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}>0. \tag{II.106}$$

Уравнения (II.102) — (II.106) представляют собой выражения второго начала термодинамики для необратимых процессов. Для необратимых процессов второе начало термодинамики — это закон существования и возрастания энтропии. Как следует из уравнения (II.104), при протекании необратимого процесса в изолированной системе энтропия возрастает.

Объединяя соотношения (II.90) и (II.102), выражающие второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов, можно записать:

$$\mathrm{d}S\geqslant\frac{\delta Q}{T}, \tag{II.107}$$

или

$$T\mathrm{d}S\geqslant\delta Q. \tag{II.108}$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам, знак неравенства — необратимым. Для изолированных систем $\delta Q=0$ и из неравенства (II.107) получим

$$\mathrm{d}S\geqslant 0; \quad \Delta S\geqslant 0. \tag{II.109}$$

Подставляя в уравнение (II.108) значение δQ из соотношения (II.3), получаем объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики:

$$T\mathrm{d}S\geqslant\mathrm{d}U+\delta W. \tag{II.110}$$

Если в системе происходит (бесконечно малый) необратимый процесс, то ее энтропия $\mathrm{d}S$ может изменяться, во-первых, потому, что некоторое количество энтропии $\mathrm{d}S_e$ (e — external) передается системе с теплотой из окружающей среды, во-вторых, при необратимом процессе внутри системы возникает некоторое количество энтропии $\mathrm{d}S_i$ (i — internal). Количество возникшей энтропии — мера необратимости процесса. Таким образом, можно записать:

$$\mathrm{d}S=-\mathrm{d}S_e+\mathrm{d}S_i. \tag{II.111}$$

При обратимом процессе $\mathrm{d}S_i=0$.

Кроме тех свойств энтропии, о которых говорилось, она является критерием возможности и направления процессов, а также состояния термодинамического равновесия в изолированных или адиабатически-изолированных системах. Если в изолированной системе протекает самопроизвольный необратимый процесс, то, как следует из (II.104), энтропия возрастает. Условие (II.104) является условием осуществимости данного процесса в изолированной системе.

Процессы, для которых энтропия уменьшается, т. е. $\Delta S<0$, неосуществимы в изолированных системах. Если процесс возможен в прямом и обратном направлениях, то в изолированной системе он будет протекать в том направлении, которое сопровождается увеличением энтропии. При протекании процессов в изолированной системе энтропия ее увеличивается и одновременно система приближается к состоянию равновесия. Когда система достигнет состояния равновесия, все процессы прекратятся и энтропия будет максимальна. Таким образом, равновесное состояние изолированной системы — это состояние с максимальной энтропией.

Из определения понятия «изолированная система» следует, что $\delta Q=0$ и $\delta W=0$, в связи с чем из выражений (II.3) и (II.5) получаются два равенства: $\mathrm{d}U=0$ и $\mathrm{d}V=0$. Это означает, что процессы в изолированной системе протекают при $U=\mathrm{const}$ и $V=\mathrm{const}$. В соответствии с формулой (II.109) условие равновесия в изолированной системе можно записать математически как условие максимума энтропии при постоянных энергии и объеме:

$$(\mathrm{d}S)_{U,V}=0,\ (\mathrm{d}^2S)_{U,V}<0. \qquad \text{(II.112)}$$

§ II.15. Изменение энтропии в разных процессах

Для необратимых процессов изменение энтропии связано с теплотой процесса неравенствами (II.102), (II.103) и (II.105). Поэтому по данным для необратимых процессов энтропию нельзя вычислить. Но изменение энтропии в обратимом и необратимом процессах одинаково, так как энтропия является функцией состояния. Следовательно, чтобы вычислить изменение энтропии в данном реальном необратимом процессе, нужно этот процесс (мысленно) разбить на стадии, которые проводятся обратимо, и вычислить для них изменения энтропии по уравнениям для обратимых процессов. Просуммировав изменения энтропии всех стадий, получим изменение энтропии в необратимом процессе.

Вычислим изменение энтропии для разных процессов:

1. Для изотермического процесса ($T=\mathrm{const}$) с любым веществом. Проведем мысленно данный изотермический процесс обратимо и рассчитаем изменение энтропии по уравнению (II.93). Например, для фазового перехода

$$S=\frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T}, \qquad \text{(II.113)}$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ — теплоты фазового перехода; T — абсолютная температура фазового перехода. В общем случае обратимого процесса при постоянном объеме, когда изменение внутренней энергии равно ΔU, или при постоянном давлении, когда изменение энтальпии равно ΔH, изменение энтропии равно:

$$\Delta S=\frac{\Delta U}{T}\ (\text{при } V=\mathrm{const});\ \Delta S=\frac{\Delta H}{T}\ (\text{при } p=\mathrm{const}). \qquad \text{(II.114)}$$

2. При нагревании любого вещества от T_1 до T_2 при постоянном объеме ($V=\mathrm{const}$). В этом случае, как следует из математической формулировки первого начала термодинамики, теплота процесса приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса. Подставляя значение ΔQ_V из уравнения (II.35) в (II.92), получаем

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V\,dT}{T}.$$

Если принять $C_V = \text{const}$, то

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(II.115)}$$

3. При нагревании любого вещества при постоянном давлении ($p = \text{const}$)

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p\,dT}{T}. \qquad \text{(II.116)}$$

При $C_p = \text{const}$

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(II.117)}$$

4. Для различных процессов с идеальным газом в соответствии с (II.84) и (II.86) получим выражение

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V\,dT}{T} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(II.118)}$$

Если $C_V = \text{const}$, вместо уравнения (II.118) можно написать

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(II.119)}$$

Учитывая, что для идеального газа $C_V = C_p - R$ и $\frac{T_1V_2}{T_2V_1} = \frac{p_1}{p_2}$, уравнение (II.119) можно представить в виде

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{p_1}{p_2}. \qquad \text{(II.120)}$$

В изотермическом процессе, учитывая, что $T_2 = T_1 = \text{const}$, $\ln\frac{T_2}{T_1} = 0$, получаем из (II.119) и (II.120)

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{p_1}{p_2}. \qquad \text{(II.121)}$$

В изохорном процессе, учитывая, что $V_2 = V_1 = \text{const}$ и $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$, получаем из равенства (II.119)

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln\frac{p_2}{p_1}. \qquad \text{(II.122)}$$

В изобарном процессе, учитывая, что $p_2 = p_1 = \text{const}$ и $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$, находим из (II.120)

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad \text{(II.123)}$$

Определим изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов. Представим себе два идеальных газа (*1* и *2*), находящихся в сосуде, разделенном перегородкой с отверстием. Пусть в начале в одной части сосуда объемом $Ж_1$ находится n_1 молей газа 1-го сорта, а в другой части сосуда объемом $V_2 - n_2$ молей газа 2-го сорта, причем давление p и температура T обоих газов одинаковы. Газы будут взаимно диффундировать через отверстие в перегородке и через некоторое время в обеих частях сосуда образуется равномерная смесь газов; при этом $n_1 + n_2$ молей газов займут весь объем $V_1 + V_2$ сосуда.

Диффузия — необратимый самопроизвольный процесс. Чтобы вычислить изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов, нужно вычислить изменение энтропии каждого из газов при обратимом изотермном расширении от начального объема V_1 или V_2 до конечного $(V_1 + V_2)$. При этом из уравнения (II.121) получим

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \tag{II.124}$$

отсюда

$$\Delta S_{общ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R\left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}\right). \tag{II.125}$$

Поделив соотношение (II.124) и (II.125) на $(n_1 + n_2)$ и учитывая, что

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \tag{II.126}$$

и

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \tag{II.127}$$

(x — молярная доля газа), и подставляя (II.126) и (II.127) в уравнение (II.125), получаем выражение для расчета изменения энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов с образованием одного моля смеси газов:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \tag{II.128}$$

Чтобы вычислить изменение энтропии при необратимой химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, нужно мысленно провести эту реакцию обратимо. Подставляя в уравнение (II.3) выражение

$$\delta W_{обр} = \delta W'_m + p\,\mathrm{d}V,$$

имеем

$$\delta Q_{обр} = \mathrm{d}U + \delta W'_m + p\,\mathrm{d}V. \tag{II.129}$$

При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, учитывая уравнение (II.19), получаем

$$\delta Q_{обр} = \mathrm{d}H + \delta W'_m. \tag{II.130}$$

Подставляя (II.130) в (II.93), выведем уравнение

$$\Delta S = \frac{\Delta H + W'_m}{T}, \tag{II.131}$$

где ΔH — тепловой эффект реакции; W'_m — максимальная полезная работа химической реакции, т. е. работа химической реакции, которую можно определить, например, по ЭДС обратимо работающего электрохимического элемента (см. § VII.11.).

При расчете общего изменения энтропии ΔS сложной изолированной системы (процесс, например, происходит в аппарате, находящемся в контакте с окружающей средой) надо учитывать следующие обстоятельства.

1. Общее изменение энтропии ΔS изолированной системы складывается из двух величин: изменения энтропии в результате происходящего процесса (химической реакции, плавления, испарения, возгонки, перекристаллизации и т. д.) $\Delta S_{\text{ап}}$ и изменения энтропии окружающей среды, т. е. теплового источника и приемника теплоты $\Delta S_{\text{ср}}$. Таким образом, $\Delta S = \Delta S_{\text{ап}} + \Delta S_{\text{ср}}$.

2. При обратимых процессах уменьшение энтропии рабочей части системы, т. е. $\Delta S_{\text{ап}}$, равно увеличению энтропии среды, поэтому $\Delta S = 0$.

3. При необратимых процессах увеличение энтропии среды $\Delta S_{\text{ср}}$ больше уменьшения энтропии рабочей части системы $\Delta S_{\text{ап}}$, поэтому суммарная энтропия $\Delta S > 0$.

4. Величину $\Delta S_{\text{ап}}$ можно вычислить по значениям абсолютных энтропий участников рассматриваемого процесса.

5. Точное вычисление $\Delta S_{\text{ср}}$ не всегда осуществимо вследствие неопределенности приемников и источников тепла.

6. Судить о направлении процесса по величине $\Delta S_{\text{ап}}$ невозможно. О направлении процесса можно судить только по величине ΔS, определяемой по уравнению $\Delta S = \Delta S_{\text{ап}} + \Delta S_{\text{ср}}$.

Пример II.7. Вычислить изменение энтропии при испарении 370 г диэтилового эфира, если при атмосферном давлении $p = 0{,}1013$ МПа его температура кипения 307,7 К, а молярная теплота испарения 2720 кДж.

Решение. Воспользуемся уравнением (II.113):

$$\Delta S = \frac{370 \cdot 27{,}2 \cdot 10^3}{74 \cdot 307{,}7} = 442 \text{ Дж/К}.$$

Молекулярная масса эфира $(C_5H_5)_2O$ $M = 74$.

Энтропия 370 г парообразного эфира больше энтропии того же количества жидкого эфира на 442 Дж/К.

Пример II.8. Найти изменение энтропии одного моля алюминия при нагревании его от 298 до 873 К. Истинная молярная теплоемкость кристаллического алюминия выражается уравнением

$$C_p = 20{,}67 + 12{,}39 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Решение. По уравнению (II.116) получаем

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{(20{,}67 + 12{,}39 \cdot 10^{-3} T)\, dT}{T} = 29{,}3 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия нагретого до 873 К одного моля Al на 29,3 Дж/К больше энтропии алюминия при 298 К.

Пример II.9. 200 г водорода при 298 К расширяются в вакуум, занимая вдвое больший объем. Считая водород идеальным газом, вычислите изменение энтропии.

Решение. Расширение водорода совершается при постоянной температуре, поэтому применим уравнение (II.121):

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 100 \cdot 8{,}31 \ln 2 = 576 \text{ Дж/К}.$$

Г. ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ФУГИТИВНОСТЬ. АКТИВНОСТЬ

§ II.16. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например в автоклавах. В химической технологии о направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре судят по энергии Гиббса или при постоянных объеме и температуре — по энергии Гельмгольца. Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использование ΔS в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как рассмотрение изолированной системы часто встречает большие затруднения. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции — энергию Гиббса или энергию Гельмгольца, являющиеся критериями равновесия и направления процесса соответственно при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме.

Работа процесса в общем случае состоит из полезной работы и механической работы расширения:

$$\delta W=\delta W'+p\,\mathrm{d}V. \tag{II.132}$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение:

$$\delta W_m=\delta W'_m+p\,\mathrm{d}V, \tag{II.133}$$

где W'_m — максимальная полезная работа; W_m — максимальная (общая) работа процесса.

Подставляя значение δW из уравнения (II.132) в (II.110), получаем

$$\begin{aligned}-\delta W'&\geqslant \mathrm{d}U-T\,\mathrm{d}S+p\,\mathrm{d}V,\\ -\delta W'-p\,\mathrm{d}V&\geqslant \mathrm{d}U-T\,\mathrm{d}S.\end{aligned} \tag{II.134}$$

Для обратимого процесса уравнение (II.134) перепишется в следующем виде:

$$-\delta W'_m=\mathrm{d}U-T\,\mathrm{d}S+p\,\mathrm{d}V. \tag{II.135}$$

При постоянных давлении и температуре уравнение (II.135) можно представить в виде соотношения

$$-\delta W'_m=\mathrm{d}(U-TS+pV); \tag{II.136}$$

и при $V=\mathrm{const}$ и $T=\mathrm{const}$

$$-\delta W'_m=\mathrm{d}(U-TS). \tag{II.137}$$

Обозначим

$$G=U-TS+pV, \tag{II.138}$$

$$A=U-TS. \tag{II.139}$$

Учивая, что $H=U+pV$, получаем

$$G=H-TS;\quad G=A+pV, \tag{II.140}$$

где G — энергия Гиббса; A — энергия Гельмгольца.

Эти термодинамические функции имеют важное значение в химической термодинамике. Поскольку величину U, H, S, p, V, T — функции состояния, из соотношений (II.139) и (II.140) следует, что G и A также будут функциями состояния, т. е. изменение этих функций во время процесса не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Подставляя (II.139) и (II.140) в (II.137) и (II.138), получаем

$$-\mathrm{d}G_{p,T}=\delta W'_m; \quad -\Delta G_{p,T}=W'_m; \tag{II.141}$$

$$-\mathrm{d}A_{V,T}=\delta W'_m; \quad -\Delta A_{V,T}=W'_m. \tag{II.142}$$

При постоянных давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса для обратимого процесса равно максимальной полезной работе. При постоянных объеме и температуре уменьшение энергии Гельмгольца при обратимом процессе также равно максимальной полезной работе.

Чтобы выяснить свойства этих функций как критериев направления процесса и равновесия в системе, продифференцируем уравнения (II.139) и (II.140) для G и A, считая все параметры состояния (p, V и T) переменными:

$$\mathrm{d}G=(\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S+p\,\mathrm{d}V)-S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}p; \tag{II.143}$$

$$\mathrm{d}A=(\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S)-S\,\mathrm{d}T. \tag{II.144}$$

Преобразуя уравнения (II.143) и (II.144) с учетом неравенств (II.134) и (II.135), получаем

$$\mathrm{d}G\leqslant-\delta W'-S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}p; \tag{II.145}$$

$$\mathrm{d}A\leqslant-\delta W'-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V. \tag{II.146}$$

При постоянных давлении и температуре неравенство (II.145) принимает вид

$$\mathrm{d}G_{p,T}\leqslant-\delta W', \tag{II.147}$$

а при постоянных объеме и температуре

$$\mathrm{d}A_{V,T}\leqslant-\delta W'. \tag{II.148}$$

При протекании химической реакции единственным видом работы в большинстве случаев является работа расширения, т. е. $\delta W'=0$; тогда вместо неравенств (II.145) и (II.146) имеем

$$\mathrm{d}G\leqslant-S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}p; \tag{II.149}$$

$$\mathrm{d}A\leqslant-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V. \tag{II.150}$$

И вместо (II.147) и (II.148) получаем

$$\mathrm{d}G_{p,T}\leqslant0; \quad \Delta G_{p,T}\leqslant0; \tag{II.151}$$

$$\mathrm{d}A_{V,T}\leqslant0; \quad \Delta A_{V,T}\leqslant0. \tag{II.152}$$

Из неравенств (II.151) и (II.152) видно, что энергия Гиббса системы при постоянных p и T уменьшается при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах. Равновесное состояние системы соответствует минимуму энергии Гиббса; поэтому условием равновесия при постоянных p и T будет

$$\mathrm{d}G_{p,T}=0.$$

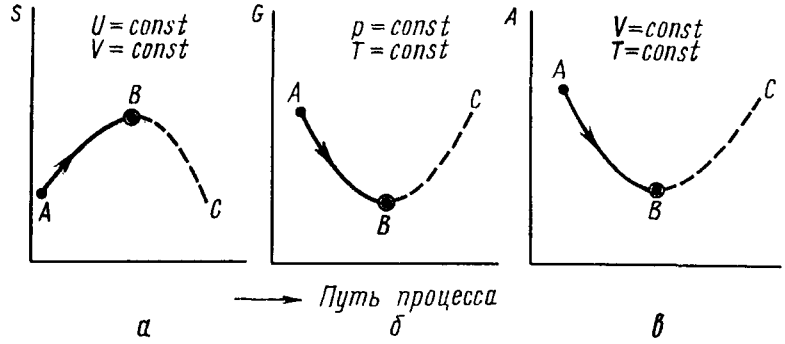


Рис. II.8. Измерение энтропии (*а*), энергии Гиббса (*б*) и энергии Гельмгольца (*в*) при протекании процесса:

AB — необратимый самопроизвольный процесс; *BC* — необратимый несамопроизвольный процесс; *B* — равновесное состояние

Энергия Гельмгольца системы при постоянных V и T уменьшается при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах; условие равновесия при постоянных V и T выражается равенством

$$dA_{V,T}=0.$$

Таким образом, из неравенств (II.151) и (II.152) следует, что энергия Гиббса является критерием направления процесса и равновесия в системе при изобарно-изотермических условиях, а энергия Гельмгольца — критерием направления при изохорно-изотермических условиях.

На рис. II.8 представлено изменение трех критериев направления процесса и состояния равновесия системы (S, G и A). По оси абсцисс отложен «путь процесса», под которым обычно понимают какую-либо величину, которая меняется при протекании процесса и доступна опытному определению. Это может быть, например, изменение концентрации одного из реагентов в ходе реакции. На рис. II.8 видно, что в состоянии равновесия системы (точки B) все три функции (S, G и A) достигают экстремального значения: энтропия — максимума, а энергия Гиббса и Гельмгольца — минимума. Линии AB соответствуют необратимому самопроизвольно идущему процессу, а линии BC — несамопроизвольному процессу, для осуществления которого системе необходимо сообщить энергию извне.

В двух практически важных случаях полезная работа химической реакции равна нулю: 1) когда реакция проводится полностью необратимым путем; 2) когда система, в которой протекает химическая реакция, находится в состоянии устойчивого равновесия. В соответствии с уравнением (II.140) для изменения энергии Гельмгольца ΔA при постоянных температуре и объеме можно написать

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S \qquad \text{(II.153)}$$

или, учитывая соотношения (II.93) и (II.142), имеем

$$\Delta U=-W'_m+Q_{\text{обр}}=\Delta A+T\Delta S'.$$

Таким образом, изменение внутренней энергии ΔU при постоянной температуре для обратимого процесса складывается из свободной энергии ΔA, которая может быть превращена в максимальную полезную работу, и связанной энергии $T\Delta S$, которая выделяется или поглощается в виде теплоты.

§ II.17. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

Характеристической функцией называется термодинамическая функция, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (p, V, T, S и др.).

Рассмотрим энергию Гиббса как функцию температуры и давления:

$$G=f(T, p),$$

а энергию Гельмгольца как функцию температуры и объема:

$$A=f(T, V).$$

Выразим полный дифференциал функций G и A через частные производные:

$$\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p; \tag{II.154}$$

$$\mathrm{d}A=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{II.155}$$

Сравнивая уравнения (II.149) с (II.154) и (II.150) с (II.155) для состояния равновесия системы, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V; \tag{II.156}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=-S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-p. \tag{II.157}$$

Таким образом, частные производные энергии Гиббса по температуре и давлению и частные производные энергии Гельмгольца по температуре и объему равны параметрам S, V или p, т. е. эти функции являются характеристическими функциями. Равенства (II.156) и (II.157) позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики. Приращение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца выражается равенствами:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S; \tag{II.158}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S. \tag{II.159}$$

Тогда соответственно из (II.156) и (II.157) вытекает

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p=-\Delta S; \tag{II.160}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V=-\Delta S. \tag{II.161}$$

Подставляя выражения для ΔS из (II.160) и (II.161) в (II.158) и (II.159), получаем

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p; \tag{II.162}$$

$$\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(II.163)}$$

Уравнения (II.162) и (II.163) называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца.

Величины ΔG и ΔA имеют смысл максимальной работы химической реакции, когда она проводится изотермически и обратимым путем, например, в электрохимическом элементе.

Вторые слагаемые в правой части уравнений (II.162) и (II.163) имеют смысл теплоты обратимого процесса, так как

$$-T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = T\Delta S = Q_{\text{обр}}; \quad -T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = T\Delta S = Q_{\text{обр}}.$$

Величины ΔH и ΔU представляют собой тепловые эффекты химических реакций или физико-химических процессов, когда они осуществляются предельно необратимо. Уравнения Гиббса — Гельмгольца используются, например, для вычисления тепловых эффектов химических реакций по опытным значениям электродвижущих сил электрохимических элементов, для вычисления ΔS и других термодинамических величин.

Пример II.10. При 298 К и давлении 0,1013 МПа абсолютные энтропии серы ромбической $S_р$ и моноклинной $S_м$ соответственно равны 31,88 и 32,55 Дж/(моль·К). Теплоты сгорания $S_р$ и $S_м$ соответственно равны $-296{,}9$ и $-297{,}2$ кДж/моль. Найти значение ΔG^0 для процесса превращения $S_р$ в $S_м$. Может ли $S_р$ в этих условиях превратиться самопроизвольно в $S_м$?

Решение. Чтобы вычислить ΔG^0 по уравнению (II.158), надо знать ΔH^0 и ΔS^0. По теплотам сгорания разных модификаций серы вычислим ΔH^0 пользуясь уравнением (II.29):

$$\Delta H^0 = -296{,}9 - (-297{,}2) = 0{,}3 \text{ кДж/моль}.$$

ΔS^0 находим по значениям стандартных абсолютных энтропий реагентов:

$$\Delta S^0 = 32{,}55 - 31{,}88 = 0{,}67 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\Delta G^0 = 0{,}3 - 298 \cdot 0{,}67 \cdot 10^{-3} = 0{,}3 - 0{,}2 = 0{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

Полученный результат показывает, что при 298 К превращение $S_р$ в $S_м$ самопроизвольно идти не может, так как $\Delta G^0 > 0$.

При обычных условиях сера ромбическая более устойчива.

§ II.18. Химический потенциал

При протекании многих процессов количество молей компонентов в системе во время процесса меняется. Так, например, при протекании гомогенной химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции увеличивается. При фазовых переходах компонент переходит из одной фазы в другую, и в одной фазе количество этого компонента уменьшается, а в другой фазе увеличивается. Таким образом, количества n_1, n_2, n_3, ..., n_i компонентов в системе (или фазе) могут быть переменными.

При изменении количества веществ во время процесса энергия Гиббса представляет собой функцию не только температуры и давления, но и их количества:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_i).$$

Полный дифференциал энергии Гиббса dG через частные производные записывается следующим образом:

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp+\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_j} dn_1+\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_j} dn_2 \ldots, \qquad (II.164)$$

где n_i — постоянное количество всех компонентов; n_j — постоянное количество всех компонентов, кроме одного (изменение которого рассматривается). Обозначим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}=\mu_i, \qquad (II.165)$$

где μ_i — химический потенциал i-го компонента.

Химический потенциал — важная термодинамическая функция. Применение его к изучению равновесия в различных термодинамических системах введено Дж. Гиббсом. Из выражения (II.165) следует, что химический потенциал i-го компонента — частная производная энергии Гиббса по массе i-го компонента при постоянных давлении и температуре и массах остальных компонентов. Или, другими словами, *химический потенциал i-го компонента равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении.* Понятие «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента. Химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества:

$$\mu_i=G_i,$$

так как при изменении количества чистого вещества на один моль энергия Гиббса изменится на величину, равную энергии Гиббса одного моля вещества.

Известно, что самопроизвольные процессы в химических системах при постоянных p и T всегда направлены в сторону уменьшения энергии Гиббса G. Таким образом, энергия Гиббса играет роль, аналогичную, например, электрическому потенциалу, так как поток электричества направляется от большего потенциала к меньшему. По аналогии величину μ_i и назвали химическим потенциалом.

При постоянстве температуры и давления два первых слагаемых в уравнении (II.164) обратятся в нуль, так как $dT=0$ и $dp=0$. При этом из (II.164) и (II.165) получаем

$$dG_{p,T}=\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2 \ldots \text{ или } dG_{p,T}=\left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T}. \qquad (II.166)$$

Учитывая (II.151), из уравнения (II.166) получаем

$$\left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T}\leqslant 0, \qquad (II.167)$$

так как можно показать, что уравнение (II.151) при p, $T=\text{const}$ справедливо также для открытых систем, т. е. для систем с переменным количеством компонентов.

Для равновесной системы соотношение (II.167) имеет вид

$$\left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T}=0. \qquad (II.168)$$

Уравнение (II.168) является общим условием равновесия в системе с переменным количеством компонентов при постоянных давлении и температуре, выраженным через химические потенциалы компонентов системы.

Для критериев равновесия (A, U, H) в системе с переменным количеством вещества можно написать соотношения, аналогичные (II.164) — (II.168) при

постоянстве соответствующих условий. При этом производная от функции (критерия равновесия) по числу молей компонента также называется химическим потенциалом этого компонента, например $dA_{V,T}=(\sum \mu_i dn_i)_{V,T}$.

§ II.19. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность

Любые равновесные свойства газов можно выразить через химический потенциал. Если известна зависимость химического потенциала от давления и температуры, то можно через параметры состояния выразить равновесные свойства чистых газов и их смесей. Если процесс проводится при постоянной температуре, то из уравнения (II.156) получим

$$dG=V\,dp. \tag{II.169}$$

Учитывая, что для одного моля вещества $G_i=\mu_i$, из (II.169) получаем соотношение, справедливое для вещества в любом агрегатном состоянии:

$$d\mu=V\,dp; \quad \mu=c+\int V\,dp, \tag{II.170}$$

где V — объем одного моля чистого вещества; c — постоянная интегрирования; она не зависит от давления, но зависит от температуры; так как при $p=\text{const}$ $\int V dp=0$, то $\mu=c$. Но μ зависит от температуры, следовательно, и c зависит от температуры. Чтобы решить уравнение (II.170), нужно знать зависимость между объемом и давлением вещества при постоянной температуре.

Получим выражение химического потенциала для идеального газа, подставляя из (II.7) значение V для одного моля идеального газа в (II.170):

$$d\mu=RT\,d\ln p; \tag{II.171}$$

$$\mu=\mu^*+RT\ln p, \tag{II.172}$$

где μ^* — постоянная интегрирования. В таблицах все стандартные термодинамические величины вычислены при $T^0=298$ К и $p^0=1$ атм. Подстановка $p^0=1$ атм в уравнение (II.171) дает $\mu^0=\mu^*$, т. е. в этой системе единиц μ^* является стандартным химическим потенциалом.

В СИ $p^0=1{,}1013$ МПа и $\mu^0=\mu^*+RT\ln p^0$. Вычитая это выражение из (II.172), находим $\mu-\mu^0=RT\ln(p/p^0)$. Обозначим $\tilde{p}=p/p^0$. Тогда

$$\mu=\mu^0+RT\ln\tilde{p}, \tag{II.173}$$

где μ^0 — стандартный химический потенциал при $p^0=0{,}1013$ МПа; $\tilde{p}$ — относительное давление (безразмерная величина). Если давление выражено в атмосферах, то $p^0=1$ атм и $\tilde{P}=a$ (атм), т. е. относительное давление равно фактическому давлению газа, выраженному в единицах атмосферы. При изменении парциального давления i-го газа от $p_{i,1}$ до $p_{i,2}$ при постоянной температуре из (II.172) и (II.173) получаем

$$\mu_2-\mu_1=\Delta\mu=RT\ln\frac{p_2}{p_1}=RT\ln\frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1}, \tag{II.174}$$

где $\tilde{p}=p_i/p_i^0$ — относительное парциальное давление i-го газа; p_i^0 МПа — стандартное давление i-го газа; p_i — парциальное давление i-го газа, выраженное в тех же единицах, что и стандартное парциальное давление (МПа). Если

r_i^0 выразить в гПа ($p_i^0 = 1013$ гПа), то p_i нужно использовать также в единицах гПа.

Общее давление в смеси газов складывается из парциальных давлений отдельных газов, т. е. общий объем газовой смеси при давлении p равен сумме объемов отдельных газов, взятых при том же давлении. Уравнение Клапейрона — Менделеева (II.7) является справедливым как для отдельного идеального газа, так и для смеси идеальных газов. Можно сказать, что i-й идеальный газ в смеси ведет себя так, как чистый i-й идеальный газ, поэтому в соответствующих уравнениях вместо общего давления можно подставлять парциальные давления. Таким образом, в смеси идеальных газов зависимость химического потенциала i-го компонента μ_i от парциального давления p_i этого компонента в смеси выражается уравнениями:

$$\begin{gathered} \mathrm{d}\mu_i = RT\,\mathrm{d}\ln p_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln p_i; \\ \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = \Delta\mu_i = RT\ln\frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} = RT\ln\frac{\tilde{p}_{i,2}}{\tilde{p}_{i,1}}. \end{gathered} \tag{II.175}$$

Химический потенциал реального газа можно вычислить двумя способами. Первый способ состоит в том, что для решения уравнения (II.170) объем газа выражают через давление, используя одно из уравнений реального газа. Наиболее удовлетворительные результаты дает уравнение Битти — Бриджмена (для одного моля):

$$pV^2 = RT\left[V + B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right), \tag{II.176}$$

где a, b, c, A_0, B_0 — эмирические постоянные, которые для каждого газа имеют разное значение. Уравнение (II.176) хорошо согласуется с опытными данными.

В смеси реальных газов коэффициенты в уравнении (II.176) зависят от состава, поэтому получаются еще более громоздкие и мало удобные для использования уравнения.

Менее точным является уравнение Ван-дер-Ваальса, имеющее для одного моля газа вид

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

где a/V^2 — поправка на давление; b — поправка на объем реального газа (коэффициенты a и b имеют различные значения для разных газов).

Другой способ вычисления химического потенциала реального газа предложил Льюис. При этом используются те же выражения, что и для вычисления химического потенциала чистого идеального газа, но вместо давления в них подставляют переменную — фугитивность f (fugacity — летучесть):

$$\mathrm{d}\mu = RT\,\mathrm{d}\ln f; \quad \mu = \mu^* + RT\ln f, \tag{II.177}$$

где μ^* — постоянная интегрирования.

Таким образом, *фугитивностью называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала для реального газа.*

Рассуждая так же, как в случае идеального газа (см. выше), получаем для реального газа

$$\mu = \mu^0 + PT\ln f, \tag{II.178}$$

где μ^0 — стандартный химический потенциал реального газа; $\tilde{f} = f/f^0$ —

относительная фугитивность реального газа; $f^0=p^0$ — стандартная фугитивность реального газа, которая считается равной стандартному давлению. В СИ $f^0=p^0=0{,}1013$ МПа (или с использованием другой производной единицы, например, гПа равна 1013 гПа); f — фугитивность реального газа, выраженная в тех же единицах. Если давление и фугитивность выражены в атмосферах, то $f^0=p^0=1$ атм и $\tilde{f}=f$ (атм), т. е. при этом величина относительной фугитивности равна ее абсолютному значению.

При изменении фугитивности реального газа от f_1 до f_2 изменение химического потенциала равно

$$\mu_2-\mu_1=\Delta\mu=RT\ln(f_2/f_1)=RT\ln(\tilde{f}_2/\tilde{f}_1). \qquad \text{(II.179)}$$

Отношение фугитивности к давлению реального газа называется коэффициентом фугитивности

$$\gamma=\frac{f}{p};\quad f=\gamma p. \qquad \text{(II.180)}$$

Фугитивность имеет такую же размерность, как и давление. Коэффициент фугитивности является безразмерной величиной.

Для смеси реальных газов вместо парциального давления вводится понятие парциальной фугитивности f_i i-го компонента смеси. При этом вместо (II.174) и (II.175) получаем

$$\mathrm{d}\mu_i=RT\,\mathrm{d}\ln f_i;\quad \mu_i=\mu_i^{\circ}+RT\ln\tilde{f}_i; \qquad \text{(II.181)}$$

$$\mu_{i,2}-\mu_{i,1}=\Delta\mu=RT\ln\frac{f_{i,2}}{f_{i,1}}=RT\ln\frac{\tilde{f}_{i,2}}{\tilde{f}_{i,1}}, \qquad \text{(II.182)}$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i-го газа. При этом за стандартное состояние выбирается гипотетическая газовая смесь, обладающая свойствами идеальной газовой смеси, с парциальным давлением данного газа 0,1013 МПа.

По аналогии с (II.180) для i-го компонента в реальной газовой смеси можно написать

$$f_i=\gamma_i p_i;\quad \tilde{f}_i=\gamma_i^0\tilde{p}_i. \qquad \text{(II.183)}$$

В стандартном состоянии $\tilde{f}_i^0=\tilde{p}_i^0=1$; $\gamma_i=\tilde{f}_i^0/\tilde{p}_i^0=1$, где γ_i — коэффициент фугитивности i-го компонента в реальной газовой смеси.

Следует отметить, что к использованию фугитивности вместо парциального давления приходится прибегать на практике только при высоких давлениях, когда становятся значительными отклонения от уравнения состояния идеальных газов. Для разных газов эти отклонения (например, 5—10%) наблюдают при различных давлениях, но обычно это 5—10 МПа (50—100 атм). При низких давлениях (0,5—1 МПа) парциальная фугитивность практически равна парциальному давлению.

§ II.20. Вычисление фугитивности и коэффициента фугитивности реальных газов

Существует ряд простых способов вычисления фугитивности и коэффициента фугитивности реальных газов (и компонента в смеси реальных газов) по опытным данным зависимости объема газа от давления и температуры.

Рассмотрим вычисление фугитивности и коэффициента фугитивности реа-

льных газов при помощи вспомогательной величины α, определяемой из опыта:

$$\alpha=\frac{RT}{p}-V. \qquad \text{(II.184)}$$

В правой части уравнения (II.184) первый член представляет собой объем одного моля идеального газа при заданных p и T, вычисленный по уравнению Клапейрона — Менделеева (II.7), а второй член — объем одного моля реального газа при тех же p и T.

Величина α показывает отклонение объема реального газа от объема идеального газа при данных давлении и температуре, поэтому ее называют также объемной поправкой реального газа. Рассматриваемый способ вычисления фугитивности называется методом объемных поправок.

Из уравнения (II.170) получаем для чистого реального газа при постоянной температуре:

$$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}p}=V. \qquad \text{(II.185)}$$

Подставляя в (II.185) значения $\mathrm{d}\mu$ и V соответственно из равенств (II.177) и (II.184), получаем

$$RT\frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}p}=\frac{RT}{p}-\alpha. \qquad \text{(II.186)}$$

Проинтегрируем (II.186), придав ему вид $\mathrm{d}\ln f=\frac{\mathrm{d}p}{p}-\frac{\alpha\,\mathrm{d}p}{RT}$, считая p_i достаточно малым давлением и $f_1=p_1$:

$$\ln f_2=\ln p_1-\frac{1}{RT}\int_{p_1}^{p_2}\alpha\,\mathrm{d}p. \qquad \text{(II.187)}$$

Значение f_2 вычисляем по уравнению (II.187) с использованием опытных данных α при разных давлениях.

Интеграл в уравнении (II.187) вычисляется графически. Для этого в координатах α (ось ординат) и p (ось абсцисс) при заданной температуре T вычерчивают изотерму $\alpha=f(p)$, показывающую зависимость объемной поправки α от давления p. Интеграл будет равен площади, ограниченной изотермой $\alpha=f(p)$ и давлениями p_1 и p_2.

При повышении давления объемная поправка для многих газов меняет знак, в связи с чем интеграл также меняет знак. Это приводит к тому, что фугитивность многих газов, будучи сначала меньше давления, при увеличении давления становится равной, а затем и больше давления. Это видно из данных для CO при 273 К:

p, МПа	0,1013	10,13	20,26	40,52	101,3	121,6
α, см^3/моль	11,0	6,3	−2,1	−3,9	−24,3	−25,3
f, МПа	0,1013	9,68	19,32	41,52	180,5	271,2

Объясняется это следующим образом. Когда фугитивность меньше давления, молекулы реального газа имеют тенденцию притягиваться друг к другу; когда фугитивность больше давления, молекулы реального газа взаимно отталкиваются.

При повышенных температурах (500 — 600 К) поправка α мало изменяется в широком интервале давлений, начиная от малых давлений, поэтому α в этом

случае можно считать постоянной в рассматриваемом интервале давлений. В связи с этим уравнение (II.187) принимает вид

$$\ln f_2 = \ln p_2 - \frac{\alpha}{RT} \int_{p_1=0}^{p_2} dp.$$

Отбрасывая индексы, получим уравнения

$$\ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT}; \quad \frac{f}{p} = e^{-\frac{\alpha p}{RT}}. \tag{II.188}$$

При малых значениях α и сравнительно небольших значениях p показатель степени у e мал. Разложение e^{-x} в ряд дает выражение $e^{-x} = 1 - x + x^2/(1 \cdot 2) - -x^3/(1 \cdot 2 \cdot 3) + \ldots$. Ограничиваясь двумя первыми членами ряда, получим из (II.188) соотношение

$$\frac{1}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT}. \tag{II.189}$$

Подставляя значение α из (II.184) в (II.189), находим

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{pV}{RT}; \quad f = \frac{p^2 V}{RT}; \quad p = \sqrt{p'_{\text{ид}} f}, \tag{II.190}$$

где $p'_{\text{ид}} = \frac{RT}{V}$ — давление, которое имел бы идеальный газ, если бы занимал тот же объем, который занимает реальный газ.

Из уравнения (II.190) следует, что давление реального газа можно приближенно рассматривать как среднюю геометрическую величину между фугитивностью и давлением идеального газа.

Коэффициент фугитивности реального газа можно приближенно вычислить на основе принципа соответственных состояний. Принцип соответственных состояний для реальных газов заключается в том, что при одинаковых приведенных параметрах все газы обладают приблизительно одинаковыми свойствами. Приведенным параметром называется отношение этого параметра к его критическому значению:

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{к}}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{\text{к}}}, \tag{II.191}$$

где π — приведенное давление; τ — приведенная температура; $p_{\text{к}}$ — критическое давление; $T_{\text{к}}$ — критическая температура.

В соответствии с этим принципом при одинаковых приведенных параметрах газы обладают приблизительно одинаковыми коэффициентами фугитивности, т. е. коэффициент фугитивности рассматривается как функция приведенного давления и приведенной температуры:

$$\gamma = f(\pi, \tau).$$

Коэффициент фугитивности γ по этому способу определяют при помощи графика в координатах $\lg \gamma - \lg \pi$ при разных (постоянных для каждой кривой) значениях приведенной температуры τ или находят по справочнику.

Пример II.11. Вычислить фугитивность аммиака при $p=10{,}13$ МПа и $T=473$ К. Для NH_3 $T_к=405{,}6$ и $p_к=11{,}30$ МПа.

Решение. Приближенное значение коэффициента фугитивности γ вычисляем на основе принципа соответственных состояний. Для аммиака приведенная температура $\tau=T/T_к=472/405{,}6=1{,}165$ и приведенное давление $\pi=p/p_к=10{,}13/11{,}30=0{,}898$.

По таблице коэффициентов фугитивности реальных газов (см. справочник) для вычисленных значений τ и π находим $\gamma=0{,}808$; $f=10{,}13\cdot 0{,}808=8{,}185$ МПа. Методом объемных поправок найдено $f=8{,}326$ МПа.

§ II.21. Активность и коэффициент активности

В неидеальных растворах (жидких и твердых) отклонение от законов идеальных растворов учитывается при помощи расчетной величины — активности (Г. Льюис).

Зависимость химического потенциала μ_i i-го компонента в идеальном растворе от молярной доли x_i этого компонента в растворе выражается уравнениями:

$$d\mu_i = RT\,d\ln x_i; \tag{II.192}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i; \tag{II.193}$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT\ln\frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}, \tag{II.194}$$

где μ_i^* — химический потенциал чистого i-го компонента ($x_i=1$); μ_i^* зависит от температуры, давления и природы вещества; $\mu_{i,1}$ и $\mu_{i,2}$ — значения μ_i в 1-м и 2-м состояниях. Вывод уравнений (II.192) — (II.194) см. гл. VI, уравнение (VI.43).

Для вычисления химического потенциала i-го компонента в неидеальном растворе в (II.192) — (II.194) вместо концентрации (молярной доли) подставляется активность a_i i-го компонента:

$$d\mu_i = RT\,d\ln a_i; \tag{II.195}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i; \tag{II.196}$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT\ln(a_{i,1}/a_{i,2}), \tag{II.197}$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал. В стандартном состоянии активность принимают равной единице, $a_i^0=1$.

Активностью i-го компонента раствора называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала i-го компонента в неидеальном растворе.

Коэффициентом активности называется отношение активности компонента в растворе к его концентрации. Следовательно,

$$a_x=\gamma_x x; \quad a_m=\gamma_m m; \quad a_c=\gamma_c c, \tag{II.198}$$

где x, m, c — концентрация растворенного вещества, выраженная в молярных долях, моляльности или молярности соответственно; a_x, a_m, a_c — активности; γ_x, γ_m, γ_c — коэффициенты активности.

Если концентрация выражена в молярных долях, то используется термин «рациональный коэффициент активности». Если концентрация выражена в моляльности или молярности, то употребляется термин «практический коэффициент активности».

Для вычисления активности и коэффициента активности нужно выбрать

стандартное состояние, при котором эти величины принимаются равными единице.

Для растворов двух взаимно неограниченно растворимых жидкостей в качестве стандартного состояния выбирают чистую жидкость, в которой активность a_x и коэффициент активности γ_x принимаются равными единице (первое стандартное состояние):

$$\begin{aligned} &\text{при} \quad x_1 \to 1, \quad a_{x_1} \to 1 \quad \text{и} \quad \gamma_{x_1} \to 1; \\ &\text{при} \quad x_2 \to 1, \quad a_{x_2} \to 1 \quad \text{и} \quad \gamma_{x_2} \to 1. \end{aligned} \tag{II.199}$$

Для растворов газа и твердых веществ (неэлектролитов и электролитов) для растворителя (1-й компонент), обычно присутствующего в большей концентрации, также выбирают первое стандартное состояние, т. е.

$$\text{при} \quad x_1 \to 1, \quad a_{x_1} \to 1 \quad \text{и} \quad \gamma_{x_1} \to 1. \tag{II.200}$$

Для растворенного вещества удобно выбрать другое (второе) стандартное состояние, когда нельзя изменять молярные доли обоих компонентов вплоть до единицы, что часто имеет место, когда вторым компонентом является газ или твердое тело. *В качестве второго стандартного состояния выбирают гипотетический раствор с концентрацией, равной единице, но со свойствами предельно разбавленного раствора.* Для трех способов выражения концентрации получаем для второго стандартного состояния:

$$\begin{aligned} &m=1; \quad \lim_{m\to 0} |\gamma_m| \to 1; \quad a_m = 1; \\ &c=1; \quad \lim_{c\to 0} |\gamma_c| \to 1; \quad a_c = 1; \\ &x=1; \quad \lim_{x\to 0} |\gamma_x| \to 1; \quad a_x = 1. \end{aligned} \tag{II.201}$$

Получим зависимость между активностями a_x, a_m, и a_c или коэффициентами активности γ_x, γ_m и γ_c для данного компонента в бинарном растворе при разном способе выражения концентрации раствора. Между молярной долей x, моляльностью m и молярностью c существует зависимость

$$x = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m} = \frac{c}{(1000\rho - cM_2) + c},$$

из которой путем простых преобразований получаем соотношение

$$x = m\frac{0{,}001M_1}{1+0{,}001mM_1} = c\frac{0{,}001M_1}{\rho - 0{,}001c(M_2 - M_1)}, \tag{II.202}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы соответственно растворителя и растворенного вещества; ρ — плотность раствора.

Для предельно разбавленного раствора уравнение (II.202) упрощается, так как вторыми слагаемыми в знаменателях выражений (II.202) можно пренебречь ввиду того, что $0{,}001mM_1 \ll 1$ и $0{,}001c(M_2 - M_1) \ll \rho$, а плотность раствора можно считать равной плотности растворителя:

$$x_0 = m_0 0{,}001M_1 = c_0 0{,}001M_1\rho_1^{-1}, \tag{II.203}$$

где ρ_1 — плотность растворителя.

Индекс нуль у x, s и c указывает на предельную разбавленность раствора, когда концентрация растворенного вещества стремится к нулю.

Подставляя равенство (II.203) в (II.192) — (II.194), получаем для химического потенциала компонента в разбавленном растворе

$$\mu_0 = \mu_x^0 + RT\ln x_0 = x_m^0 + RT\ln m_0 = \mu_c^0 + RT\ln c_0, \qquad \text{(II.204)}$$

где

$$\mu_m^0 = \mu_x^0 + RT\ln 0{,}001M_1; \qquad \text{(II.205)}$$

$$\mu_c^0 = \mu_x^0 + RT\ln 0{,}001M_1\rho_1^{-1}. \qquad \text{(II.206)}$$

При этом в соответствии с условием (II.201) коэффициенты активности γ_x, γ_m и γ_c при втором стандартном состоянии раствора равны единице.

Для неидеального неразбавленного раствора вместо концентраций x_0, m_0, c_0 в (II.204) нужно подставить активности a_x, a_m и a_c:

$$\mu_x = \mu_x^0 + RT\ln a_x = \mu_m^0 + RT\ln a_m = \mu_c^0 + RT\ln a_c, \qquad \text{(II.207)}$$

где μ_x^0, μ_m^0, μ_c^0 — стандартные химические потенциалы во втором стандартном состоянии раствора. При разном выражении концентрации (x, m или c) это стандартное состояние раствора различно.

Из уравнений (II.207), (II.205) и (II.206) получаем соотношение между активностями при разном выражении концентрации:

$$a_m = \frac{1000}{M_1} a_x; \qquad \text{(II.208)}$$

$$a_c = \frac{1000\rho_1}{M_1} a_x. \qquad \text{(II.209)}$$

Из (II.208) и (II.209) следует, что при разном выражении концентрации активности пропорциональны друг другу. Кроме того, из соотношений (II.208) и (II.209) видно, что активности a_m и w_c в отличие от a_x являются размерными величинами и выражаются соответственно моль/кг (растворителя) и моль/л.

Из соотношений (II.207) и (II.204) с учетом (II.198) получаем выражения:

$$\mu - \mu_0 = RT\ln\frac{\gamma_x x}{x_0} = RT\ln\frac{\gamma_m m}{m_0} = RT\ln\frac{\gamma_c c}{c_0}, \qquad \text{(II.210)}$$

откуда

$$\frac{\gamma_x x}{x_0} = \frac{\gamma_m m}{m_0} = \frac{\gamma_c c}{c_0}. \qquad \text{(II.211)}$$

Из уравнений (II.211), (II.202) и (II.203) получаем соотношение между коэффициентами активности при разном выражении концентрации:

$$\gamma_x = \gamma_m(1 + 0{,}001mM_1) = \gamma_c[\rho - 0{,}001c(M_2 - M_1)]\rho_1^{-1}. \qquad \text{(II.212)}$$

В идеальном растворе $\gamma_x = 1$, но γ_m и γ_c не равны единице, что следует из уравнения (II.212). В не очень концентрированных растворах ($c < 1$ моль/л) коэффициенты активности γ_x, γ_m и γ_c можно считать практически одинаковыми.

Глава III

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

А. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

§ III.1. Уравнение изотермы химической реакции и констента равновесия

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие). При наступлении химического равновесия число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Представление о химическом равновесии как о состоянии системы, когда скорости прямой и обратной реакции одинаковы, будет рассмотрено в разделе химическая кинетика (гл. VIII).

Химическое равновесие не является статическим, т. е. состоянием покоя. При изменении внешних условий равновесие сдвигается и возвращается в исходное состояние, если внешние условия приобретают первоначальные значения. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Таким образом, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т. е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия. Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

Для вывода соотношения между концентрациями компонентов в равновесной смеси воспользуемся общим условием равновесия через химические потенциалы (II.168). Получим выражение для изменения энергии Гиббса при протекании в системе химической реакции

$$aA + bB \rightleftarrows lL + eE \qquad \text{(III.1)}$$

при постоянных давлении и температуре. В ходе реакции число молей исходных веществ A и B уменьшается, а число продуктов реакции L и E увеличивается. Общее выражение (II.166) для изменения энергии Гиббса химической реакции (III.1), протекающей в изобарно-изотермических условиях, примет вид

$$dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = \mu_L dn_L + \mu_E dn_E - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B. \qquad \text{(III.2)}$$

Изменение числа молей dn_A и dn_B пишем с отрицательным знаком, так как исходные вещества расходуются.

Вещества L, E, A, B реагируют пропорционально стехиометрическим коэффициентам l, e, a, b. Величины dn_L, dn_E, dn_A и dn_B можно заменить на $l d\chi$, $e d\chi$, $a d\chi$, $b d\chi$, где χ — химическая переменная. Подставив эти значения в уравнение (III.2) и разделив обе части этого выражения на $d\chi$, получим

$$\Delta G_{p,T} = \left(\frac{dG}{d\chi}\right)_{p,T} = l\mu_L + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B = \sum \nu_i \mu_i, \qquad \text{(III.3)}$$

где $\nu_i = l, e, a, b$; $\mu_i = \mu_L, \mu_E, \mu_A, \mu_B$; $\Delta G_{p,T}$ — энергия Гиббса химической реакции, равная изменению энергии Гиббса, когда вещества прореагировали соответст-

венно их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, и $\chi=1$. В выражении суммы $\sum \nu_i \mu_i$ стехиометрические коэффициенты исходных веществ записываем с отрицательным знаком.

Величина χ, представляющая собой отношение количества прореагировавшего вещества к его стехиометрическому коэффициенту, с ходом реакции возрастает от 0 до 1, почему и названа химической переменной.

Предположим вначале, что реакция протекает в смеси идеальных газов L, E, A, B с начальными неравновесными парциальными давлениями p'_L, p'_E, p'_A, p'_B. В соответствии с уравнением (II.172) можно написать для химического потенциала каждого компонента выражение

$$\mu_i=\mu_i^*+RT\ln p'_i, \tag{III.4}$$

где μ_i^* — постоянная интегрирования, связанная со стандартным химическим потенциалом соотношением $\mu_i^*=\mu^0-RT\ln p_i^0$; $p_i^0=0{,}1013$ МПа. Величина μ_i^* не зависит от давления, но зависит от температуры.

Подставляя (III.4) в уравнение (III.3), получаем

$$\Delta G_{p,T}=RT\ln \Pi_{p'}-RT\ln K_p, \tag{III.5}$$

где

$$\Pi_{p'}=\frac{p'^{l}_L\, p'^{e}_E}{p'^{a}_A\, p'^{b}_B}=\Pi\,(p'_i\,\nu_i); \tag{III.6}$$

$$\ln K_p=\frac{1}{RT}(a\mu_A^*+b\mu_B^*-l\mu_L^*-e\mu_E^*)=-\frac{1}{RT}\sum \nu_i\mu_i^*. \tag{III.7}$$

Уравнение (III.5) называется уравнением изотермы химической реакции.

Энергия Гиббса химической реакции $\Delta G_{p,T}$ в уравнении рассматривается в условиях постоянства состава газовой смеси. Это означает, что после того как прореагировало ν_i молей компонентов, равное стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, начальные парциальные давления p'_i остаются практически неизменными; для этого масса газов в смеси должна быть достаточно велика.

Если химическая реакция достигла состояния равновесия, то в соответствии с уравнением (II.151) энергия Гиббса реакции равна нулю ($\Delta G_{p,T}=0$) и из (III.3) и (III.5) при $p'_i=p_i$ определяем

$$\sum \nu_i\mu_i=0 \tag{III.8}$$

и

$$K_p=\frac{p_L^{l}\, p_E^{e}}{p_A^{a}\, p_B^{b}}=\Pi\,(p_i^{\nu_i}), \tag{III.9}$$

где $p_i\equiv p_L, p_E, p_A, p_B$ — равновесные парциальные давления компонентов; K_p — константа равновесия химической реакции. Константа равновесия K_p не зависит от общего давления и парциального давления газов, но зависит от температуры [см. уравнение (III.7)]. Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается законом действующих масс. Этот закон был эмпирически установлен К. Гульдбергом и П. Ваге (1867).

Для химической реакции, протекающей в идеальном растворе, подставляя уравнение (II.193) в (III.3), получаем уравнение изотермы

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{x'} - RT \ln K_x, \tag{III.10}$$

где

$$\Pi_{x'} = \Pi (x_i'^{\nu_i}), \tag{III.11}$$

$$K_x = \frac{x_L^l \, x_E^e}{x_A^a \, x_B^b} = \Pi (x_i^{\nu_i}); \tag{III.12}$$

x_i' — начальные молярные доли компонентов; x_i — равновесные молярные доли реагентов.

Если концентрация компонентов в идеальном растворе выражена через молярность c_i', то уравнение изотермы реакции принимает вид

$$\Delta G_{p,T} = \Delta A_{V,T} = RT \ln \Pi_{c'} - RT \ln K_c, \tag{III.13}$$

где

$$\Pi_{c'} = \Pi (C_i'^{\nu_i}); \tag{III.14}$$

$$K_c = \frac{c_L^l \, c_E^e}{c_A^a \, c_B^b} = \Pi (c_i^{\nu_i}). \tag{III.15}$$

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то уравнение изотермы химической реакции с учетом (II.181) имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{f'} - RT \ln K_f, \tag{III.16}$$

где

$$\Pi_{f'} = \Pi (f_i'^{\nu_i}); \tag{III.17}$$

$$K_f = \frac{f_L^l \, f_E^e}{f_A^a \, f_B^b} = \Pi (f_i^{\nu_i}), \tag{III.18}$$

f_i' — начальные неравновесные фугитивности; f_i — равновесные фугитивности компонентов.

Для неидеального раствора, учитывая уравнение (II.196) для изотермы химической реакции, получаем выражение

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a, \tag{III.19}$$

или через энергию Гельмгольца

$$\Delta A_{V,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a,$$

где

$$\Pi_{a'} = \Pi (a_i'^{\nu_i}); \tag{III.20}$$

$$K_a = \frac{a_L^l \, a_E^e}{a_A^a \, a_B^b} = \Pi (a_i^{\nu_i}); \tag{III.21}$$

a_i' — начальные неравновесные активности компонентов в растворе; a_i — равновесные активности компонентов в растворе.

Константы K_f и K_a так же, как и K^p, зависят только от температуры [см. уравнение (III.7)] и называются термодинамическими константами равновесия.

Пример III.1. При температуре 1500 К и давлении 0,1013 МПа степень диссоциации водяного пара $\alpha = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$. Выразить для реакции горения водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ константу равновесия K_p через степень диссоциации водяного пара и вычислить K_p при 1500 К.

Решение. Напишем равновесные числа молей реагентов, выраженные через степень диссоциации α:

$$\underset{2(1-\alpha)n_0}{2H_2O} \rightleftarrows \underset{2\alpha n_0}{2H_2} + \underset{\alpha n_0}{O_2}$$

где n_0 — начальное количество (число молей) водяного пара.

Константа равновесия K_p этой реакции в согласии с (III.9) будет выражаться уравнением

$$K_p' = p_{H_2}^2 p_{O_2} / p_{H_2O}^2.$$

Выразим парциальное давление реагентов через общее давление p, общее число молей $\sum n$ и степень диссоциации α. Находим:

$$p = p_{H_2} + p_{O_2} + p_{H_2O};$$

$$\sum n = n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} = [2\alpha + \alpha + 2(1-\alpha)]\, n_0 = (2+\alpha)\, n_0.$$

Парциальные давления реагентов вычисляем по уравнению $p_i = \dfrac{n_i}{\sum n_i} p$:

$$p_{H_2} = \frac{p\, 2\alpha n_0}{\sum n} = \frac{p\, 2\alpha}{2+\alpha}; \quad p_{O_2} = \frac{p\, \alpha n_0}{\sum n} = \frac{p\, \alpha}{2+\alpha};$$

$$p_{H_2O} = \frac{p\, 2(1-\alpha) n_0}{\sum n} = \frac{p\, 2(1-\alpha)}{2+\alpha}.$$

Таким образом, $K_p' = \dfrac{p\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)}$.

Так как $\alpha \ll 1$, можно считать $2+\alpha \approx 2$ и $(1-\alpha)^2 \approx 1$, поэтому

$$K_p' = \frac{p\alpha^3}{2} = \frac{0{,}1013\,(1{,}9 \cdot 10^{-4})^3}{2} = 3{,}5 \cdot 10^{-13} \text{ МПа}.$$

Для обратной реакции, т. е. для реакции горения водорода при 1500 К, получим $K_p = 1/K_p' = 2{,}9 \cdot 10^{12}$ МПа.

§ III. 2. Уравнение изотермы и направления химической реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции

Из уравнения изотермы химической реакции (III.5) видно, что величина и знак энергии Гиббса реакции зависят от относительных величин $\Pi_{p'}$ и K_p (при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$):

при $\Pi_{p'} < K_p$ $\Delta G < 0$; (а)

при $\Pi_{p'} = K_p$ $\Delta G = 0$; (б)

при $\Pi_{p'} > K_p$ $\Delta G > 0$. (в)

Для (а) процесс необратимый самопроизвольный и реакция пойдет слева направо. Для (б) реакция достигла равновесного состояния. Для (в) процесс необратимый несамопроизвольный, т. е. реакция будет протекать в обратном направлении. Три рассмотренные реакции в смеси идеальных газов можно представить

$$\Pi_{p'} \gtrless K_p.$$

Для реакции в идеальном растворе из выражений (III.10) и (III.13) получаем

$$\Pi_{x'} \gtrless K_x; \quad \Pi_{c'} \gtrless K_c,$$

в смеси реальных газов из (III.16):

$$\Pi_{f'} \gtrless K_f$$

и в неидеальном растворе из (III.19):

$$\Pi_{a'} \gtrless K_a.$$

Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известны константа равновесия реакции и начальное содержание компонентов в системе.

Введем понятие стандартной энергии Гиббса и установим ее связь с константами равновесия реакции сначала для реакции в смеси идеальный газов. Пусть начальные парциальные давления всех газов (участвующих в реакции) равны их значениям в стандартном состоянии $p_i^0 = 0{,}1013$ МПа (1 атм). Тогда из уравнения изотермы реакции (III.5) получим выражение для стандартной энергии Гиббса химической реакции [учитывая, что $\Pi (p_i^0)^{\nu} = p_i^{0\,\Delta\nu}$]

$$\Delta G_T^0 = RT \ln \Pi (p_i^0)^{\nu_i} - RT \ln K_p = -RT \ln K_p (p_i^0)^{-\Delta\nu}$$

или

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0, \tag{III.22}$$

$$K^0 = \Pi (\tilde{p}_i)^{\nu_i}; \quad \tilde{p}_i = p_i / p_i^0, \tag{III.23}$$

где $\tilde{p}_i$ — относительные парциальные давления компонентов; K^0 — стандартная константа равновесия. Для рассматриваемой химической реакции (III.1) выражение для K^0 имеет вид

$$K_0 = \frac{\tilde{p}_L^l \, \tilde{p}_E^e}{\tilde{p}_A^a \, \tilde{p}_B^b}.$$

Стандартной энергией Гиббса химической реакции в газовой смеси ΔG_T^0 (идеальной или реальной) называется энергия Гиббса реакции при стандартных парциальных давлениях всех компонентов (исходных веществ и продуктов), равных 0,1013 МПа (1 атм).

Стандартная константа равновесия связана с константой равновесия K_p соотношением

$$K_p = K^0 (p_i^0)^{\Delta\nu}, \tag{III.24}$$

где $\Delta\nu$ — приращение числа молей во время реакции; для рассматриваемой реакции $\Delta\nu = l + e - a - b$.

Если p_i^0 выражены в атмосферах (все $p_i^0 = 1$ атм), то $(p_i^0)^{\Delta\nu} = 1$ и K_p (атм$^{\Delta\nu}$) $= K^0$, т. е. константы равновесия K_p и K^0 имеют одно и то же значение. Если p_i^0 выражены в МПа (все $p_i^0 = 0{,}1013$ МПа), то $K_p = K \cdot 0{,}1013^{\Delta\nu}$; размерность $[K_p] =$ МПа$^{\Delta\nu}$.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в стандартном начальном состоянии все парциальные фугитивности газов принимаются равными их парциальным давлениям и равны $f_i^0 = p_i^0 = 0{,}1013$ МПа (1 атм). При этом получаем

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0, \tag{III.25}$$

где $K^0 = \Pi (\tilde{f}_i)$; $\tilde{f}_i = f_i / p_i^0$.

В соответствии с уравнениями (II.183), (III.9) и (III.18) получаем соотношение

$$K_f = K_p \Pi (\gamma_i)^{\Delta\nu}, \qquad \text{(III.26)}$$

где γ_i — коэффициент фугитивности i-го реального газа в смеси.

Для реакции в идеальном растворе из (III.13) находим:

$$\ln \Pi_{c^0} = 0 \text{ и } \Delta G_c^0 = -RT \ln K_c \text{ (при } c_i = c_i^0 = 1); \qquad \text{(III.27)}$$

и в неидеальном растворе из (III.19) следует:

$$\ln \Pi_{c^0} = 0 \text{ и } \Delta G_a^0 = -RT \ln K_a \text{ (при } a_i = c_i^0 = 1). \qquad \text{(III.28)}$$

Стандартной энергией Гиббса химической реакции в идеальном и неидеальном растворах называется энергия Гиббса при стандартном состоянии раствора, за который (второе стандартное состояние раствора) принимают гипотетический раствор со свойствами предельно разбавленного раствора и с концентрацией всех реагентов, равной единице. Более подробно о стандартном состоянии для идеальных и неидеальных растворов см. гл. VI.

Стандартной энергией Гиббса удобно пользоваться для приближенной оценки направления протекания реакции или для предсказания термодинамической возможности ее протекания в данном направлении, если начальные реальные условия при протекании реакции не сильно отличаются от стандартных (0,1013 МПа и 298 К). Это связано с тем, что первые слагаемые в уравнении изотермы реакции сравнительно слабо меняются, если реакция протекает в условиях, близких к стандартным. Практически с достаточно большой вероятностью можно считать, что если $\Delta G_{298}^0 < -40$ кДж/моль, то реакция термодинамически возможна; если $\Delta G_{298}^0 > 40$ кДж/моль, то реакция термодинамически запрещена; если значение ΔG_{298}^0 находится в интервале между этими двумя значениями, то нужно сделать точный расчет по полному уравнению изотермы (III.5).

Пример III.2. Реакция $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ между газообразными веществами совершается при температуре 500 К, для нее $K_p = 3{,}28$ МПа$^{-1}$.

Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_5, Cl_2 и PCl_3, если парциальные давления реагентов соответственно равны 0,05; 0,20 и 0,01 МПа?

Решение. Определим $\Pi_{p'}$ по уравнению (III.6):

$$\Pi_{p'} = \frac{0{,}05}{0{,}2 \cdot 0{,}01} = 25 \text{ МПа}^{-1}.$$

По уравнению (III.5) вычислим энергию Гиббса $\Delta G_{p,T}$ для заданной реакции:

$$\Delta G_{p,T} = RT(\ln 25 - \ln 3{,}28) = RT \ln 7{,}6 \text{ Дж}.$$

Расчет показывает, что $\Delta G_{p,T} > 0$. Это означает, что при заданных парциальных давлениях компонентов рассматриваемая реакция будет идти справа налево, т. е. PCl_5 не образуется.

§ III.3. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции

Для вычисления стандартной энергии Гиббса реакции по стандартным энергиям Гиббса образования пользуются правилом, аналогичным правилу для вычисления тепловых эффектов реакции по теплотам образования. Например, стандартную энергию Гиббса реакции (III.1) вычисляем по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = l\Delta G_{\text{L}}^0 + e\Delta G_{\text{E}}^0 - a\Delta G_{\text{A}}^0 - b\Delta G_{\text{B}}^0, \qquad \text{(III.29)}$$

где ΔG^0_L, ΔG^0_E, ΔG^0_A, ΔG^0_B — стандартные (298 К) энергии Гиббса образования компонентов L, E, A, B из простых веществ; они приводятся в справочниках.

Для реакции в смеси идеальных газов константу равновесия вычисляют из (II.22):

$$\ln K^0 = \frac{\Delta G^0_T}{RT}; \quad K_p = K^0 (p^0_i)^{\Delta\nu} = K^0 (0{,}1013)^{\Delta\nu}, \text{ МПа}. \qquad \text{(III.30)}$$

Для реакции в смеси реальных газов имеем:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta G^0_T}{RT}; \quad K_f = K^{\Delta\nu}_{p\gamma i} = K^0 (\gamma_i p^0_i)^{\Delta\nu} = K^0 (\gamma_i 0{,}1013)^{\Delta\nu}, \text{ МПа}^{\Delta\nu}. \qquad \text{(III.31)}$$

Значения стандартной энергии Гиббса реакции и константы равновесия зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано уравнение реакции. Например, для трех уравнений реакции в смеси идеальных газов

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (1)$$

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3 \qquad (3)$$

между значениями стандартной энергии Гиббса имеется следующее соотношение:

$$\Delta G^0_{T(1)} = -\Delta G^0_{T(2)} = 2\Delta G^0_{T(3)},$$

из которого с учетом (III.22) имеем

$$-RT \ln K^0_1 = RT \ln K^0_2 = -2RT \ln K^0_3.$$

Сокращая на RT и подставляя K_0 из (III.24), находим

$$-\ln K_{p,1} + \Delta\nu_1 \ln p^0_i = \ln K_{p,2} - \Delta\nu_2 \ln p^0_i = -2\ln K_{p,3} + 2\Delta\nu_3 \ln p^0_i,$$

где $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_3$ для рассматриваемых реакций равны соответственно -2, $+2$ и -1. Отсюда

$$-\ln K_{p,1} - 2\ln p^0_i = \ln K_{p,2} - 2\ln p^0_i = -2\ln K_{p,3} - 2\ln p^0_i.$$

Сокращая на $-2\ln p^0_i$ и меняя знак, получаем

$$-\ln K_{p,1} = -\ln K_{p,2} = 2\ln K_{p,3}.$$

После потенцирования находим искомое соотношение между константами равновесия:

$$K_{p,1} = 1/K_{p,2} = K^2_{p,3}. \qquad \text{(III.32)}$$

Стандартную энергию Гиббса и константу равновесия реакции можно вычислить косвенным путем, зная стандартные энергии Гиббса или константы равновесия других реакций с помощью метода комбинирования равновесий. Например, по известным значениям стандартной энергии Гиббса или константы равновесия двух реакций

$$2CO\,(г) + O_2\,(г) \leftrightarrows 2CO_2\,(г) \qquad (1')$$

$$2H_2\,(г) + O_2\,(г) \leftrightarrows 2H_2O\,(г) \qquad (2')$$

можно вычислить значения этих величин для третьей реакции (все три реакции в смеси идеальных газов):

$$CO\,(г)+H_2O\,(г) \rightleftarrows CO_2\,(г)+H_2\,(г) \qquad (3')$$

Разность уравнений реакций (1′) и (2′) дает реакцию (3′). Отсюда

$$\Delta G^0_{T(1')}-\Delta G^0_{T(2')}=2\Delta G^0_{T(3')}.$$

Выражая ΔG^0_i для реакций (1′) — (3′) через соответствующие константы равновесия K^0 из уравнения (III.22), получаем

$$-\ln K^0_1+\ln K^0_2=-2\ln K^0_3.$$

Учитывая соотношение (III.24), находим

$$-\ln K_{p,1}+\ln K_{p,2}=2\ln K_{p,3}+(\Delta\nu_3+\Delta\nu_1-\Delta\nu_2)\ln p^0_i,$$

где $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$ — изменение числа молей компонентов в реакциях (1′), (2′) и (3′), равные соответственно -1, -1 и 0. Отсюда $\Delta\nu_3+\Delta\nu_1+\Delta\nu_2=0-1+1=0$; после перемены знака в обеих частях уравнения находим

$$\ln K_{p,1}-\ln K_{p,2}=2\ln K_{p,3} \text{ или } K_{p,1}/K_{p,2}=K^2_{p,3}.$$

Пример III.3. Вычислить при температуре 298 К константу равновесия K_p реакции $CO+0{,}5O_2=CO_2$ по стандартной энергии Гиббса.

Решение. Из уравнения (III.25) имеем

$$\ln K^0=-\Delta G^0_T/RT.$$

Стандартную энергию Гиббса (ΔG^0_T) реакции находим по (III.29). Для реакции, идущей при 298 К и 0,1013 МПа,

$$\Delta G^0_{298}=\Delta H^0_{298}-298\,\Delta S^0_{298},$$

где

$$\Delta H^0_{298}=\Delta H^0_{CO_2}-H^0_{CO}=-393{,}51-(-110{,}5)=-283{,}0 \text{ кДж},$$
$$\Delta C^0_{298}=S^0_{CO_2}-0{,}5S^0_{O_2}-S^0_{CO}=213{,}6-0{,}5\cdot 205{,}03-197{,}4=-86{,}3 \text{ Дж/К}.$$

Подставим числовые значения:

$$\Delta G^0_{298}=-283{,}0-298\,(-86{,}3)\,10^{-3}=-257{,}3 \text{ кДж},$$

$$\lg K^0=-\frac{-257{,}3\cdot 10^3}{2{,}3\cdot 8{,}314\cdot 298}=45{,}04;\quad K^0=12{,}6\cdot 10^{45}.$$

Учитывая соотношение (III.24), при $\Delta\nu=-0{,}5$ находим

$$K_p=K^0\cdot 0{,}101^{-0{,}5}=1{,}26\cdot 10^{45}\cdot 0{,}101^{-0{,}5}=1{,}26\cdot 10^{45}\cdot 3{,}15=3{,}96\cdot 10^{45} \text{ МПа}^{-0{,}5}.$$

Большое значение K_p указывает на то, что при стандартных условиях равновесие рассматриваемой реакции сильно сдвинуто вправо.

Б. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И СОСТАВ СИСТЕМЫ

III.4. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси

На основе уравнения Клапейрона — Менделеева (II.7), написанного в виде соотношения $p_i=c_iRT$, где $c_i=n_i/v_i$, и закона Дальтона для идеальной газовой смеси, выраженного уравнением $p_i/n_i=p/\sum n_i$, можно вывести соотношения

между парциальным давлением p_i, молярной концентрацией c_i и молярной долей x_i i-го компонента:

$$p_i = c_i RT = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \tag{III.33}$$

где n_i — число молей i-го компонента; p — общее давление; $\sum n_i$ — общее число молей всех компонентов в идеальной газовой смеси.

Подставляя значения p_i через c_i или x_i в выражение (III.9), получаем соотношение между K_p, K_c и K_x:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}, \tag{III.34}$$

где $\Delta\nu = l + e - a - b$ — изменение числа молей реагирующих газов в течение реакции.

Константа равновесия K_x для реакции в газовой фазе в отличие от констант равновесия K_p и K_c зависит от общего давления p.

Если реакция в газовой фазе протекает без изменения числа молей, то из (III.34) следует, что при $\Delta\nu = 0$

$$K_p = K_c = K_x. \tag{III.35}$$

Для определения константы равновесия по (III.35) можно вместо концентраций использовать пропорциональные им величины, как, например, число молей n_i реагирующих веществ, объемные (молярные) проценты и т. п.

При рассмотрении равновесия химической реакции в идеальном растворе пользуются константами равновесия K_x, K_m и K_c, выраженными, соответственно, через молярные доли компонентов x_i, моляльность m_i и молярность c_i. Для химической реакции (III.1) в общем виде эти константы равновесия можно представить так:

$$K_x = \frac{x_L^l \, n_E^e}{a_A^a \, x_B^b}; \quad K_m = \frac{m_L^l \, m_E^e}{m_A^a \, m_B^b}; \quad K_c = \frac{c_L^l \, c_E^e}{c_A^a \, c_B^b}. \tag{III.36}$$

При этом

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{c_i}{\sum c_i}, \tag{III.37}$$

где

$$\sum m_i = m_A + m_B + m_L + m_E + \frac{1000}{M_0}; \tag{III.38}$$

$$\sum c_i = c_A + c_B + c_L + c_E + \frac{1}{M_0}(1000\rho - \sum c_i M_i); \tag{III.39}$$

M_i — молекулярные массы реагентов; M_0 — молекулярная масса растворителя; ρ — плотность раствора.

Отсюда для констант равновесия K_x, K_m и K_c в идеальном растворе получаем соотношение

$$K_x = \frac{K_m}{(\sum m_i)^{\Delta\nu}} = \frac{K_c}{(\sum c_i)^{\Delta\nu}}. \tag{III.40}$$

Рассмотрим далее зависимость между константами равновесия K_f в смеси реальных газов или K_a в неидеальных растворах и константами равновесия K_p и K_x.

Подставляя (II.183) в (III.18), получаем

$$K_f = K_\gamma K_p, \tag{III.41}$$

и, подставляя (II.198) в (III.21),

$$K_a = K_\gamma / K_x, \tag{III.42}$$

где

$$K_\gamma = \frac{\gamma_L^l \gamma_E^e}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = \Pi(\gamma_i^{\nu_i}). \tag{III.43}$$

В смеси реальных газов величина K_p в (III.41) в отличие от идеальной газовой смеси зависит от общего давления газа, так как $K_p = K_f / K_\gamma$, причем K_γ зависит от общего давления газа.

Значение K_x зависит от общей концентрации веществ в неидеальном растворе. Это объясняется тем, что согласно (III.42)

$$K_x = \frac{K_a}{K_\gamma},$$

причем коэффициенты активности γ_i реагентов и K_γ зависят от общей концентрации веществ в растворе.

Пример III.4. В одном из опытов Боденштейна смесь из $2{,}94 \cdot 10^{-3}$ моль I_2 и $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ моль H_2 была нагрета до 717,6 К. При достижении равновесия образовалось $5{,}64 \cdot 10^{-3}$ моль HI. Вычислить константы равновесия $K_{p,1}$ и $K_{p,2}$ реакций:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$
$$HI = 0{,}5H_2 + 0{,}5I_2$$

Решение. Для рассматриваемых реакций $K_p = K_c = K_x$, так как $\Delta\nu = 0$. Поэтому для выражения содержания данного вещества в смеси можно воспользоваться любой величиной, пропорциональной его концентрации, например его количеством (числом молей) в смеси. Поэтому для первой реакции

$$K_{p,1} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} n_{I_2}} = \frac{(5{,}64 \cdot 10^{-3})^2}{(8{,}1 - 5{,}64/2)\,10^{-3} \cdot (2{,}94 - 5{,}64/2)\,10^{-3}} = 50{,}2;$$

для второй реакции

$$K_{p,2} = (1/K_{p,1})^{0,5} = (1/50{,}2)^{0,5} = 0{,}141.$$

Пример III.5. Процесс получения водяного газа идет по уравнению $H_2O + CO = CO_2 + H_2$. При 1000 К константа равновесия равна 1,54. Какой состав должна иметь исходная смесь, состоящая из водяного пара и CO, чтобы при 1000 К равновесная масса содержала по объему 25% CO_2 и 25% H_2?

Решение. Напишем содержание компонентов в процентах в равновесной смеси:

$$\underset{n_1^0 - 25}{CO} + \underset{n_2^0 - 25}{H_2O} = \underset{25}{CO_2} + \underset{25}{H_2}$$

Для рассматриваемой реакции $\Delta\nu = 2 - 2 = 0$, следовательно, $K_p = K_c = K_x = 1{,}54$. Подставим содержание веществ (в молях) в выражение для константы равновесия:

$$K_p = 25 \cdot 25 / [(n_1^0 - 25)(n_2^0 - 25)] = 1{,}54,$$

откуда

$$n_1^0 n_2^0 - 25(n_1^0 - n_2^0) + 337{,}5 = 0.$$

Вторым уравнением является равенство

$$n_1^0 + n_2^0 = 100,$$

так как в ходе реакции число молей в системе не меняется. Исключая из этих уравнений n_2^0, получаем квадратное уравнение

$$(n_1^0)^2 - 100n_1^0 + 2306 = 0.$$

Его решение дает два действительных корня: $(n_1^0)_1 = 63{,}9$ и $(n_1^0)_2 = 36{,}1$. Это означает, что в исходной смеси CO (г) по объему может быть 36,1 или 25% и, соответственно, H_2O (г) 63,9 или 75%.

§ III.5. Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия

Рассмотрим влияние давления на равновесие химической реакции. Из соотношения (III.12) для реакции (III.1) в идеальной газовой смеси можно написать с учетом (III.34)

$$K_x = \frac{x_L^l\, x_E^e}{x_A^a\, x_B^b} = \frac{n_L^l\, n_E^e}{n_A^a\, n_B^b} \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta\nu}} = \frac{K_p}{p^{\Delta\nu}}, \qquad \text{(III.44)}$$

где

$$\sum n_i = n_L + n_E + n_A + n_B. \qquad \text{(III.45)}$$

Из выражения (III.44) видно, что константа равновесия K_x в отличие от K_p зависит от общего давления p.

Если реакция идет с увеличением количества компонентов ($\Delta\nu > 0$), то при повышении давления K_x уменьшится. Это означает сдвиг равновесия справа налево. Наоборот, если $\Delta\nu < 0$, т. е. реакция идет с уменьшением количества веществ, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо. И если $\Delta\nu = 0$, то изменение давления не повлияет на положение равновесия. Если к смеси компонентов за счет увеличения объема добавляется посторонний (инертный) газ при неизменном общем давлении, то общее количество молей веществ в смеси увеличивается, т. е. увеличивается множитель $(\sum n_i)^{\Delta\nu}$ в уравнении (III.44). Поскольку давление постоянно, величина K_x не меняется. Поэтому добавление постороннего газа приведет к увеличению числителя $n_L^l\, n_E^e$ и уменьшению знаменателя $n_A^a\, n_B^b$, т. е. к сдвигу равновесия химической реакции слева направо. При $\Delta\nu < 0$ сдвиг равновесия произойдет справа налево и при $\Delta\nu = 0$ увеличение числа молей примеси не повлияет на равновесие.

Влияние примеси на смещение равновесия химической реакции объясняется тем, что ее добавление (при постоянном общем давлении газовой смеси) увеличивает объем реакционной смеси, что аналогично уменьшению давления при отсутствии посторонней примеси.

Для реакции в реальной газовой смеси согласно (III.41) вместо выражения (III.44) получим

$$K_x = \frac{K_f}{K_\gamma p^{\Delta\nu}}. \qquad \text{(III.46)}$$

При изменении давления коэффициент K_γ меняется, так как он зависит от коэффициентов фугитивности реагентов, а постоянной величиной остается K_f. Как правило, K_γ изменяется значительно слабее, чем $p^{\Delta\nu}$, поэтому в реальной газовой смеси качественно останутся в силе те же выводы о направлении сдвига при $\Delta\nu > 0$ и $\Delta\nu < 0$, которые были сделаны для идеальной газовой смеси.

Влияние давления на равновесие в идеальном растворе незначительно, так как объем раствора почти не меняется от давления.

Если растворитель не участвует в химической реакции, то разбавление раствора (добавление растворителя) можно рассматривать как увеличение

количества посторонней примеси в реакционной смеси в соответствии с (III.44).

Уравнение (III.44) является следствием первого и второго начал термодинамики. Из него можно количественно определить влияние давления или посторонней примеси на содержание реагентов в равновесной смеси (в идеальном и реальном газах или в идеальном и неидеальном растворах).

Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются правилом: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие. Это правило называется принципом Ле Шателье — Брауна или принципом смещения равновесия.*

Например, рассмотрим реакцию в смеси газов:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Если давление увеличится, то равновесие сдвинется слева направо, так как эта реакция протекает с уменьшением объема: из четырех молей смеси азота и водорода получается два моля аммиака. А уменьшение объема вызовет снижение давления, т. е. ослабление внешнего воздействия.

Пример III.6. При окислении SO_2 в SO_3 в газовой фазе установилось химическое равновесие:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Как будет влиять на это равновесие увеличение давления и добавление азота, не участвующего в реакции? Ответ дать на основании термодинамических соотношений и пользуясь принципом Ле Шателье — Брауна.

Решение. Воспользуемся уравнением (III.44). В данной реакции $\Delta\nu = 2 - 3 = -1$, поэтому уравнение (III.44) примет вид

$$K_x = \frac{n_{SO_3}^2 \sum n_i}{n_{SO_2}^2 n_{O_2}} = K_p p.$$

Из уравнения видно, что с увеличением давления p увеличивается константа равновесия K_x, поскольку K_p не зависит от давления. Увеличение K_x произойдет за счет увеличения числителя и за счет уменьшения знаменателя. При отсутствии инертной примеси азота $\sum n_i$ равна сумме молей веществ в равновесной смеси, которая при смещении равновесия изменяется незначительно, поэтому числитель увеличивается в основном за счет увеличения $n_{SO_3}^2$; одновременно должны уменьшиться $n_{SO_2}^2$ и n_{O_2} в знаменателе. Отсюда делаем вывод, что с ростом давления p в равновесной системе количество SO_3 возрастает, равновесие сдвинется вправо, выход триоксида серы увеличится. С увеличением количества азота увеличивается $\sum n_i$, что влечет за собой уменьшение $n_{SO_3}^2$. Равновесие сдвинется влево, выход SO_3 уменьшится.

Применение принципа смещения равновесия Ле Шателье — Брауна приводит к следующим качественным выводам. Так как реакция образования SO_3 из SO_2 и O_2 идет с уменьшением объема, то при увеличении давления, т. е. при сжатии реагирующей смеси, процессом, ослабляющим сжатие, будет процесс, приводящий к уменьшению числа молекул в реагирующей смеси. Таким образом, при увеличении давления реакция сдвинется слева направо и выход SO_3 возрастет.

Увеличение содержания азота при постоянном общем давлении ведет к разбавлению реагирующей смеси, что равноценно уменьшению давления при отсутствии азота, т. е. приведет к сдвигу равновесия справа налево, выход SO_3 уменьшится.

§ III.6. Гетерогенное химическое равновесие

Гетерогенными реакциями называются реакции, в которых компоненты находятся в разных фазах. Примером гетерогенной реакции может служить реакция

$$FeO\,(т) + CO\,(г) = Fe\,(т) + CO_2\,(г)$$

Напишем гетерогенную реакцию в общем виде:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 \ldots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \rho'_1 B'_1 + \rho'_2 B'_2, \quad \text{(III.47)}$$

где A_1, A_2, A'_1, A'_2 — газообразные компоненты; B_1, B_2, B'_1, B'_2 — компоненты в конденсированных фазах (твердых и жидких). Учитывая (III.8), для гетерогенной реакции получаем

$$\sum \nu_i \mu_i + \sum \rho_x \mu_x = 0, \quad \text{(III.48)}$$

где $\sum \nu_i \mu_i$ — вещества в газообразной фазе; $\sum \rho_x \mu_x$ — вещества в конденсированной фазе. Полагаем, что газовая смесь — реальный газ, а конденсированные фазы — твердые и жидкие растворы. Подставив (II.177) и (II.196) в уравнение (III.48), получим

$$\sum \nu_i \mu_i^* + \sum \rho_x \mu_x^* + RT \sum \nu_i \ln f_i + RT \sum \rho_x \ln a_x = 0$$

или

$$\ln \Pi (f_i^{\nu_i} a_x^{\rho_x}) = \frac{1}{RT} (\sum \nu_i \mu_i^* + \sum \rho_x \mu_x^*) = \ln K_{fa}.$$

Отсюда

$$K_{fa} = \Pi (f_i^{\nu_i} a_x^{\rho_x}) = \frac{f'^{\nu'_1} f'^{\nu'_2} \ldots a'^{\nu'_1} a'^{\rho'_2}}{f_1^{\nu_2} f_2^{\nu_2} \ldots a_1^{\rho_1} a_2^{\rho_2}}, \quad \text{(III.49)}$$

где $f_1, f_2, \ldots, f'_1, f'_2$ — фугитивности компонентов в газообразной фазе; $a_1, a_2, \ldots, a_1, a_2$ — активности компонентов в конденсированных фазах.

Уравнение (III.49) является наиболее общим выражением для закона действующих масс. Если конденсированные фазы (жидкие или твердые) представляют собой практически чистые вещества, то их активности постоянны (при данной температуре) и включаются в константу равновесия. Для упрощения рассуждений можно условно принять их равными единице и, таким образом, они исключаются из выражения (III.49).

Если газы подчиняются законам идеальных газов, то парциальные фугитивности в (III.49) могут быть заменены парциальными давлениями ($f_i \approx p_i$). Если конденсированные фазы — идеальные растворы (твердые или жидкие), то активности веществ в (III.49) можно заменить концентрациями (молярными долями и т. п.).

Выведем уравнения для константы равновесия следующих гетерогенных реакций, считая, что газообразная фаза является смесью идеальных газов:

$$C\,(т) + CO_2 = 2CO \quad \text{(а)}$$

$$FeO\,(ж) + H_2 = Fe\,(ж) + H_2O\,(г) \quad \text{(б)}$$

$$FeO\,(ж) + Mn\,(ж) = Fe\,(ж) + MnO\,(ж) \quad \text{(в)}$$

[два идеальных раствора: расплав оксидов FeO — MnO (ж) и расплав металлов Fe — Mn (ж)]

$$CaCO_3\,(т) = CaO\,(т) + CO_2\,(г) \quad \text{(г)}$$

Константу равновесия определяем из (III.49). Для реакции (а), учитывая, что активность чистого углерода постоянна, включаем ее в константу K_p и получаем

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}. \quad \text{(а')}$$

Условно можно считать активность чистой твердой фазы (углерода) равной единице. Для реакции (б), учитывая, что FeO плохо растворим в железе, можно считать активность железа равной единице:

$$K_{pa}=\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\frac{1}{\gamma_{FeO}x_{FeO}}, \qquad (б')$$

где γ_{FeO}, x_{FeO} — коэффициент активности и молярная доля оксида железа в жидком железе.

Для реакции (в), учитывая, что $x_{Mn}=1-x_{Fe}$ и $x_{MnO}=1-x_{FeO}$, получаем

$$K_x=\frac{x_{Fe}(1-x_{FeO})}{x_{FeO}(1-x_{Fe})}. \qquad (в')$$

Растворимостью оксидов в жидких металлах и металлов в жидких оксидах пренебрегаем.

Для реакции (г), считая, что активности чистых фаз $CaSO_3$ (т) и CaO (т) при данной температуре постоянны, имеем

$$K_p=p_{CO_2}, \qquad (г')$$

где p_{CO_2} — так называемое давление диссоциации, которое при данной температуре постоянно. Постоянные активности двух чистых твердых фаз включены в значение K_p.

Температура, при которой давление диссоциации становится равным атмосферному давлению (0,101 МПа), называется температурой разложения. Для $CaCO_3$ (известняка) она равна 1171 К. При нагревании известняка до этой температуры в открытом сосуде (обжиговой печи) происходит быстрое и практически полное разложение его на CaO и CO_2.

Пример III.7. Вычислить константу равновесия K_p для реакции $4Fe_3O_4+O_2=6Fe_2O_3$ при 298 К. Кислород считать идеальным газом. Необходимые данные взять из справочника.

Решение. Из уравнения (II.22) имеем

$$\ln K^0=-\Delta G^0_{298}/(R\cdot 298).$$

Значение ΔG^0_{298} вычисляем по уравнению

$$\Delta G^0_{298}=6\Delta G^0_{Fe_2O_3}-\Delta G^0_{O_2}-4\Delta G^0_{Fe_3O_4}=6(-740{,}2)-0-4(-1016)=-376\ \text{кДж};$$

и далее

$$\lg K^0=376/(2{,}308\cdot 8{,}31\cdot 10^{-3}\cdot 298)=65{,}9;\quad K^0=7{,}9\cdot 10^{65}.$$

Используя соотношение (III.24) и учитывая, что $\Delta\nu=-1$, находим

$$K_p=7{,}9\cdot 10^{65}\cdot 0{,}1013^{-1}=7{,}8\cdot 10^{66}\ \text{МПа}^{-1}.$$

Константа равновесия K_p выражается очень большим числом. Это позволяет сделать заключение, что при 298 К в присутствии воздуха возможно самопроизвольное окисление Fe_3O_4 в Fe_2O_3. Следует отметить, что из-за кинетических затруднений эта реакция при 298 К заторможена, поэтому несмотря на термодинамическую возможность она при этой температуре фактически не протекает, а соединение Fe_3O_4 (т) на воздухе при комнатной температуре является практически устойчивым.

В. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

§ III.7. Уравнения изобары и изохоры реакции. Принцип смещения равновесия

Химическая термодинамика позволяет определять константу равновесия при какой-либо температуре, если известны константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции.

Уравнение изотермы химической реакции в смеси идеальных газов имеет вид

$$\Delta G = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p. \tag{III.50}$$

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца (II.162) имеем также

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \tag{III.51}$$

где ΔH — тепловой эффект реакции. Беря производную по температуре от (III.50), получаем

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \Pi_{p'} - R \ln K_p - RT\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p. \tag{III.52}$$

При этом считаем, что $\Pi_{p'} = \text{const}$ и не зависит от температуры, так как начальные (неравновесные) парциальные давления заданы и общее давление по условию постоянно.

Подставляя (III.50) и (III.52) в (III.51), получаем (при $p = \text{const}$)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{III.53}$$

Равенство (III.53) называется уравнением изобары химической реакции.

Из уравнений (III.13) и (II.163) получим (при $V = \text{const}$)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \tag{III.54}$$

Выражение (III.54) называется уравнением изохоры химической реакции.

Уравнения изобары (III.53) и изохоры (III.54) дают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции в смеси идеальных газов от температуры.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в уравнении изобары (III.53) нужно заменить K_p на K_f (при $p = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{III.55}$$

Если реакция протекает в неидеальном растворе, то в уравнении изохоры (III.54) нужно заменить K_c на K_a (при $V = \text{const}$):

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \tag{III.56}$$

Уравнение изобары (III.53), а также уравнения (III.54) — (III.56) позволяют предвидеть и оценивать (количественно и качественно) зависимость константы равновесия от температуры. Если $\Delta H > 0$, т. е. тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия также положителен: $d \ln K_p / dT > 0$. Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается вправо.

Если $\Delta H<0$, то $\mathrm{d}\ln K_p/\mathrm{d}T<0$ и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ. Если $\Delta H=0$, то константа равновесия реакции K_p не зависит от температуры.

Эти же выводы получаются из *принципа смещения равновесия* Ле Шателье — Брауна: *если к равновесной системе подводится теплота, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие*, т. е. *процессы с поглощением теплоты.* Например, для экзотермической реакции синтеза аммиака

$$N_2+3H_2\rightleftarrows 2NH_3,\quad \Delta H_{298}=-92{,}4\ \text{кДж}$$

При повышении температуры равновесие должно сдвинуться таким образом, чтобы ослабить влияние температуры. Таким процессом является процесс, протекающий с поглощением теплоты, т. е. процесс распада аммиака на азот и водород. Следовательно, повышение температуры для данной реакции должно привести к смещению равновесия справа налево.

Чтобы определить изменение константы равновесия при изменении температуры на конечную величину, нужно уравнение изобары (III.55) проинтегрировать:

$$\mathrm{d}\ln K_f=\frac{\Delta H}{RT^2}\mathrm{d}T. \qquad \text{(III.57)}$$

Приближенное уравнение изобары получается, если в (III.57) принять тепловой эффект постоянным и не зависящим от температуры и интегрировать в пределах от $K_{f,1}$ до $K_{f,2}$ и от T_1 до T_2, что приводит к соотношению

$$\ln K_{f,2}=\ln K_{f,1}+\frac{\Delta H}{R}\,\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}. \qquad \text{(III.58)}$$

Константу равновесия можно вычислить графически из уравнения изобары (III.57):

$$\ln K_f=\ln B-\frac{\Delta H}{R}\,\frac{1}{T}, \qquad \text{(III.59)}$$

где $\ln B$ — постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (III.59) зависимость K_f от температуры на графике в координатах $\ln K_f-\frac{1}{T}$ изображается прямой. Из тангенса угла наклона прямой на этом графике можно вычислить значение теплового эффекта реакции ΔH. Уравнение (III.59) справедливо для достаточно узкого интервала температур, когда можно приближенно считать ΔH постоянной величиной.

Пример III.8. Какие процессы будут способствовать превращению графита в алмаз? Плотность графита при 298 К равна 2,255 г/см^3, алмаза — 3,510 г/см^3. Для графита $\Delta H^0_{298}=0$, для алмаза $\Delta H^0_{298}=1{,}897$ кДж/моль.

Решение. 1. Рассмотрим влияние повышения температуры. Напишем уравнение термохимической реакции превращения графита в алмаз:

$$\text{C (графит)}=\text{C (алмаз)};\ \Delta H=1{,}897\ \text{кДж}.$$

Уравнение показывает, что процесс образования алмаза из графита сопровождается поглощением теплоты, т. е. является эндотермическим согласно принципу Ле Шателье — Брауна. При нагревании системы, т. е. при подведении к ней теплоты процессом ослабляющим это внешнее воздействие, будет превращение графита в алмаз. Следовательно, повышение температуры способствует превращению графита в алмаз.

2. Влияние повышения давления. Сопоставление плотностей показывает, что графит легче алмаза. Это означает, что в процессе превращения графита в алмаз объем системы уменьшается. Следовательно, повышение давления способствует трансформации графита в алмаз.

Пример III.9. Для реакции $CO+H_2O=CO_2+H_2$, идущей в газовой фазе при 298 К, $\Delta H^0_{298}=-41{,}2$ кДж. Можно ли при повышении температуры сдвинуть равновесие в сторону увеличения выхода водорода?

Решение. При подстановке в уравнение изобары химической реакции (III.53) отрицательного значения ΔH левая часть уравнения изобары также станет отрицательной, т. е. будет иметь место соотношение $d\ln K_p/dT<0$. Но при повышении температуры ($\Delta T>0$) величина $d\ln K_p$ будет отрицательной, поэтому с повышением температуры константа K_p уменьшится. Но $K_p=\dfrac{p_{H_2}p_{CO_2}}{p_{CO}p_{H_2O}}$, следовательно, при уменьшении K_p с повышением температуры будет уменьшаться числитель и увеличиваться знаменатель. Выход водорода уменьшится. Таким образом, повышением температуры нельзя увеличить равновесное содержание (выход) водорода в указанной смеси газов.

§ III.8. Постулат Планка. Абсолютные энтропии химических соединений

Химическая термодинамика позволяет рассчитывать константы равновесия реакций без проведения опытов по изучению равновесия в рассматриваемой смеси реагентов. Для такого расчета нужно знать абсолютные значения энтропий химических соединений, участвующих в реакции. Подставляя в выражение для энергии Гиббса (II.140) энтальпию H и энтропию S в виде

$$H=H_0+H_* \quad \text{и} \quad S=S_0+S_*,$$

получаем

$$G=(H_0+H_*)-T(S_0+S_*),$$

где H_0 — энтальпия при абсолютном нуле; S_0 — энтропия при абсолютном нуле; H_* и S_* — разность между энтальпией или энтропией при данной температуре и абсолютном нуле соответственно. Учитывая, что H_0 и S_0 от температуры не зависят, имеем

$$dG=dH_*-TdS_*-(S_0+S_*)dT. \qquad \text{(III.60)}$$

Поэтому, как следует из уравнения (III.60), при термодинамических расчетах зависимости энергии Гиббса от температуры нужно знать энтропию при абсолютном нуле. Планк (1912) предположил, что *энтропия индивидуального кристаллического вещества в виде идеального твердого тела при абсолютном нуле равна нулю* (*постулат Планка*).

Идеальным твердым телом называется твердое вещество с идеальной кристаллической решеткой, в которой все узлы заняты атомами или молекулами. Для твердых растворов и стеклообразных веществ энтропия при абсолютном нуле не равна нулю.

В математической форме постулат Планка записывается следующим образом:

$$\text{При } T=0 \quad S_0=0; \quad \lim_{T\to 0}|S|\to 0. \qquad \text{(III.61)}$$

Следовательно, с учетом постулата Планка абсолютная энтропия одного моля какого-либо газообразного вещества при температуре T будет равна сумме изменений энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое и при нагревании твердого, жидкого и газообразного веществ от абсолютного нуля до температуры T. В соответствии с формулами (II.113), (II.116) и (III.61) можно написать:

$$S=0+\int_0^{T_{пер}}\frac{C_{p,т}dT}{T}+\frac{L_{пер}}{T_{пер}}+\int_{T_{пер}}^{T_{пл}}\frac{C_{p,т}dT}{T}+\frac{L_{пл}}{T_{пл}}+\int_{T_{пл}}^{T_{исп}}\frac{C_{p,ж}dT}{T}+\frac{L_{исп}}{T_{исп}}+\int_{T_{исп}}^{T}\frac{C_{p,г}dT}{T}, \qquad \text{(III.62)}$$

где $L_{\text{пер}}$ — теплота полиморфного превращения; $L_{\text{пл}}$ — теплота плавления; $L_{\text{исп}}$ — теплота испарения вещества; $T_{\text{пер}}$ — температура полиморфного превращения; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $T_{\text{исп}}$ — температура испарения вещества; $C_{p,\text{т}}$, $C'_{p,\text{т}}$ — молярная теплоемкость двух полиморфных модификаций; $C_{p,\text{ж}}$ — молярная теплоемкость жидкого состояния; $C_{p,\text{г}}$ — молярная теплоемкость газообразного состояния вещества.

Из постулата Планка вытекает ряд следствий.

1. Для абсолютной энтропии идеального твердого тела получаем

$$S=\int_0^T \frac{C_p\,dT}{T}. \qquad \text{(III.63)}$$

2. Из (III.63) следует, что при приближении к абсолютному нулю теплоемкость идеального твердого тела также стремится к нулю:

$$\lim_{T\to 0}|C_p|\to 0,$$

так как иначе при $T=0$ выражение под интегралом в (III.63) обратилось бы в бесконечность, а согласно постулату Планка при $T\to 0$ энтропия должна стремиться к нулю. Следовательно, при $T=0$ также и $C_p=0$, т. е. никакие процессы не могут снизить температуру до абсолютного нуля — принцип недостижимости абсолютного нуля.

Это связано с тем, что теплоемкости всех веществ при приближении к абсолютному нулю становятся бесконечно малыми, в связи с чем невозможно с помощью конечного числа операций понизить температуру до абсолютного нуля. В настоящее время достигнута температура около 0,00001 К.

Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры связан с тепловой теоремой Нернста (1906), называемой также третьим началом термодинамики. Сопоставление экспериментальных величин ΔH и ΔG для реакций, протекающих в конденсированных системах, показывает, что в области низких температур при приближении к абсолютному нулю значения ΔH и ΔG сближаются. Нернст в своей теореме постулирует следующее утверждение: вблизи абсолютного нуля закономерны равенства

$$\Delta H=\Delta G \text{ и } \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)=0,$$

которые и являются математическим выражением третьего начала термодинамики. В соответствии с (II.160) из уравнения Нернста следует, что вблизи абсолютного нуля все реакции, совершающиеся в конденсированных системах, не сопровождаются изменением энтропии, т. е. для них $\Delta S=0$. Планк, расширяя этот вывод, сформулировал свой постулат [см. уравнение (III.61)], позволивший вычислять абсолютные энтропии веществ при любой температуре. Тепловую теорему Нернста, т. е. третье начало термодинамики, можно считать следствием постулата Планка, который является более широким термодинамическим обобщением.

Абсолютную энтропию вещества B, участвующего в реакции (III.1), можно рассчитать, зная изменение энтропии ΔS во время реакции и абсолютные энтропии других реагентов. Изменение энтропии при протекании реакции (III.1) вычисляется по уравнению

$$\Delta S=lS_{\text{L}}+eS_{\text{E}}-aS_{\text{A}}-bS_{\text{B}}. \qquad \text{(III.64)}$$

Если абсолютные энтропии веществ A, L, E известны, то абсолютную энтропию вещества B можно вычислить из соотношения

$$S_B = \frac{1}{b}(lS_L + eS_E - aS_A - \Delta S). \qquad \text{(III.65)}$$

Изменение энтропии ΔS при протекании реакции рассчитывают на основе экспериментальных данных.

Абсолютную энтропию химических соединений можно вычислить также с помощью статистической термодинамики (см. гл. IV).

§ III. 9. Определение констант равновесия химических реакций при любых температурах с использованием абсолютных энтропий

Вычисление констант равновесия реакций при любых температурах без проведения опытов по изучению равновесия является одним из наиболее важных практических приложений химической термодинамики. Эти расчеты проводятся с использованием абсолютных энтропий.

В основе расчета констант равновесия реакций при любых температурах лежит уравнение для стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = -RT\ln K^0. \qquad \text{(III.66)}$$

Для стандартной энергии Гиббса реакции ΔG_T^0 из уравнения (II.158) получаем (при $T=\text{const}$)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \qquad \text{(III.67)}$$

где ΔH_T^0 — стандартный тепловой эффект реакции при T; ΔS_T^0 — стандартная энтропия реакции при T.

Подставляя выражение для ΔG_T^0 из уравнения (III.66) в (III.67), находим

$$\ln K^0 = \frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}. \qquad \text{(III.68)}$$

Тепловой эффект реакции ΔH_T^0 при заданной температуре определяют по уравнению Кирхгофа (III.69):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT, \qquad \text{(III.69)}$$

где ΔH_{298}^0 определяют по стандартным теплотам образования.

Изменение энтропии реакции ΔS_T^0 при заданной температуре находят следующим образом. Из уравнения (II.90) следует, что энтропия отдельного вещества связана с обратимым изменением теплоты соотношением $dS = \delta Q_{обр}/T$. Связь молярной теплоемкости C_p вещества с теплотой процесса при $Q = Q_{обр}$ и $p = \text{const}$ определяется из выражения (II.32): $\delta Q_{обр} = C_p dT$. Из этих двух уравнений получаем: $dS = C_p dT$. Если между несколькими веществами происходит реакция и изменение теплоемкости во время реакции равно ΔC_p [см., например, уравнение (II.66)], то изменение энтропии ΔS определится из соотношения $d\Delta S = \Delta C_p dT/T$. После интегрирования в интервале температур от 298 K до T получим

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \mathrm{d}T, \qquad \text{(III.70)}$$

где ΔS_{298}^0 определяют по стандартным абсолютным энтропиям компонентов [см. (III.64)].

Подставляя значение ΔH_T^0 и ΔS_T^0 из равенств (III.69) и (III.70) в уравнение (III.68), получаем

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{I}{R}, \qquad \text{(III.71)}$$

где

$$I = -\frac{1}{T}\int_{298}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \mathrm{d}T. \qquad \text{(III.72)}$$

Подставляя зависимость ΔC_p от температуры из уравнения (II.73) в (III.72), имеем

$$I = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}, \qquad \text{(III.73)}$$

где M_0, M_1, M_2, M_{-2} — функции температуры.

Выражения для M_0 (при $n=0$) и для M_n (при $n=1,\ 2,\ -2$) имеют вид:

$$M_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln\frac{T}{298}; \qquad \text{(III.74)}$$

$$M_n = \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} + \frac{T^n}{n(n+1)}. \qquad \text{(III.75)}$$

Определив по уравнению (III.71) стандартную константу равновесия K^0, рассчитывают константу K_p для идеальной газовой смеси по уравнению (III.24) в единицах МПа (см. § III.2).

Темкин и Шварцман составили таблицы для расчета коэффициентов M_0, M_1, M_2 и M_{-2} в уравнении (III.73), поэтому определение констант равновесия химических реакций по уравнениям (III.71) — (III.73) называется методом Темкина — Шварцмана. В настоящее время этот метод широко используется для расчета констант равновесия реакций и дает достаточно точные результаты. Это объясняется тем, что теплоты образования $\Delta H_{f,298}^0$ и абсолютные энтропии S_{298}^0, необходимые для расчета ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 по уравнению (III.71), берутся из справочных таблиц. Значение I по (III.73) определяется менее точно, так как коэффициенты a, b, c, c' в интерполяционных уравнениях для теплоемкости приводятся с невысокой точностью. Слагаемое I/R в (III.71) имеет сравнительно небольшое значение, поэтому ошибка при определении I существенно не влияет на точность вычисления константы равновесия.

Если известны молярные теплоемкости компонентов только при стандартной температуре, то для I получается менее точное выражение:

$$I = M_0 \Delta C_{p,298}. \qquad \text{(III.76)}$$

Если теплоемкости компонентов неизвестны, то полагают $\Delta C_p = 0$; при этом

$$I=0. \qquad \text{(III.77)}$$

Расчеты констант равновесия реакций по (III.71) с использованием значений I из (III.76) и (III.77) дают менее точные результаты.

Пример III.10. Вычислить по методу Темкина — Шварцмана константу равновесия K_p для реакции $C(т)+CO_2(г)=2CO(г)$, протекающей при 1200 К и 0,1013 МПа, и найти состав равновесной смеси в объемных процентах.

Решение. Из уравнений (III.71) и (III.73), считая CO_2 и CO при указанных условиях идеальными газами, имеем

$$\lg K^0=-\frac{\Delta H^0_{298}}{2{,}3RT}+\frac{\Delta S^0_{298}}{2{,}3R}+\frac{1}{2{,}3R}(\Delta aM_0+\Delta bM_1+\Delta cM_2+\Delta c'M_{-2}). \qquad \text{(III.78)}$$

Пользуясь справочником, вычисляем все необходимые величины. По формуле (II.25) находим ΔH^0_{298}:

$$\Delta H^0_{298}=2\Delta H^{CO}_{298}-\Delta H^{CO_2}_{298}-\Delta H^{C}_{298}=2(-110{,}5)-(-393{,}5)-0=172{,}5 \text{ кДж}.$$

Значение ΔS^0_{298} определяем по (III.64):

$$\Delta S^0_{298}=2S^0_{CO}-S^0_{CO_2}-S^0_C=2\cdot 197{,}4-213{,}6-5{,}7=175{,}5 \text{ Дж/К}.$$

По известным теплоемкостям реагентов вычисляем Δa, Δb, $\Delta c'$:

$$C_{p,CO}=28{,}41+4{,}10\cdot 10^{-3}T-0{,}46\cdot 10^5T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_{p,CO_2}=44{,}14+9{,}04\cdot 10^{-3}T-8{,}53\cdot 10^5T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_{p,C}=17{,}15+4{,}27\cdot 10^{-3}T-8{,}79\cdot 10^5T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\Delta a=2\cdot 28{,}41-44{,}14-17{,}15=-4{,}47;$$

$$\Delta b=(2\cdot 4{,}10-9{,}04-4{,}27)\cdot 10^{-3}=-5{,}11\cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c'=[-2\cdot 0{,}46-(-8{,}53)-(-8{,}79)]\cdot 10^5=16{,}4\cdot 10^5.$$

По справочнику находим M_0, M_1 и M_{-2} для $T=1200$ К: $M_0=0{,}6410$; $M_1=0{,}3389\cdot 10^3$; $M_{-2}=0{,}3176\cdot 10^{-5}$.

Подставив найденные значения в уравнение (III.78), получим $\lg K^0=1{,}706$ и $K^0=50{,}8$.

Вычисляем K_p по уравнению (III.24) при $\Delta\nu=1$;

$$K_p=K^0(p^0_i)^{\Delta\nu}=50{,}8\cdot 0{,}1013=5{,}16 \text{ МПа}.$$

Находим состав равновесной смеси для рассматриваемой гетерогенной реакции

$$K_p=p^2_{CO}/p_{CO_2}=5{,}16 \text{ МПа}.$$

Если взять для реакции 1 моль CO_2 и обозначить через x число молей образовавшегося CO, то в равновесной смеси будет находиться $(1-0{,}5x)$ молей CO_2. Общее число молей этой смеси составит $\sum n_i=1-0{,}5x+x=1+0{,}5x$.

Реакция ведется при общем давлении $p=0{,}1013$ МПа, следовательно,

$$p_{CO_2}=p(1-0{,}5x)/(1+0{,}5x) \text{ и } p_{CO}=px/(1+0{,}5x)$$

$$K_p=\frac{[x/(1+0{,}5x)]^2\,0{,}1013}{(1-0{,}5x)(1+0{,}5x)}=5{,}16,$$

откуда $x=1{,}9805$.

Ответ показывает, что в равновесной смеси на 1,9805 моль CO приходится $\left(1-\frac{1{,}9805}{2}\right)=$ $=0{,}0098$ моль CO_2.

Всего в смеси имеется 1,96 моль, следовательно, по объему будет около 98% CO и 2% CO_2.

Глава IV

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

А. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ IV.1. Основные положения статистической термодинамики

Основные термодинамические параметры: температура и давление, при помощи которых описывается макроскопическое состояние исследуемых систем, обладают статистической природой, так как они выражают свойства веществ, обусловленные действием большого числа частиц. Температура газа определяется средней кинетической энергией его молекул. При неизменных внешних условиях температура остается постоянной, что связано со стационарным распределением молекул по скоростям, хотя отдельные молекулы имеют самые различные скорости. Давление газа — суммарный эффект ударов большого числа молекул о стенку сосуда.

Объем и плотность газа зависят от температуры и давления, т. е. от величин, имеющих статистический характер. Важнейшие термодинамические функции: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и другие зависят от температуры, давления и объема, т. е. тесно связаны со статистическими величинами.

Согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные необратимые процессы в изолированных системах сопровождаются ростом энтропии. Это свойство энтропии хорошо объяснил создатель статистической физики Л. Больцман, показавший, что второе начало термодинамики представляет собой следствие естественного перехода всякой изолированной системы от состояния менее вероятных к состояниям более вероятным, т. е. оно представляет собой статистический закон, обладающий большой точностью только для большого числа частиц (макросистем). Системы из большого числа частиц хорошо описываются при помощи теории вероятности.

Состояние любой системы можно описать двояко: или указать, каковы значения температуры, объема, давления и других непосредственно измеряемых свойств, — это будет характеристика микросостояния вещества; или указать свойства каждой частицы вещества, т. е. ее положение в пространстве, массу, скорость и направление движения, — это будет характеристика микросостояния вещества. Рассмотрим некоторое количество газа с заданными термодинамическими параметрами p, V, T. При постоянных внешних условиях макросостояние не меняется, поскольку остаются неизменными значения p, V, T, но молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении и их положение и скорости непрерывно меняются. Поэтому данному макросостоянию будет отвечать большое число различных микросостояний, которое называется *термодинамической вероятностью* W. Величина W представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение W, тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом. Молекулы могут отличаться друг от друга положением в пространстве и запасом энергии. Поэтому для описания состояния газа надо знать не только положение молекул в пространстве, но и их распределение по импульсам $p=mv$, где m — масса молекул; v — скорость молекулы.

Для определения числа микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, в статистической термодинамике вводится представление о фазовом

пространстве. Состояние, например, одноатомной молекулы, у которой число степеней свободы $n=3$, определяется в данный момент шестью координатами: тремя пространственными координатами x, y, z и тремя компонентами импульса p_x, p_y, p_z. Это мгновенное состояние молекулы соответствует точке в шестимерном фазовом пространстве. Если координаты группы молекул N_i лежат в пределах от x до $x+\mathrm{d}x$, от y до $y+\mathrm{d}y$, от z до $z+\mathrm{d}z$, а компоненты импульса — в пределах от p_x до $p_x+\mathrm{d}p_x$, от p_y до $p_y+\mathrm{d}p_y$ и от p_z до $p_z+\mathrm{d}p_z$, то молекулы занимают фазовую ячейку объема $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$. Фазовое пространство разбивают на фазовые ячейки и рассчитывают число молекул в каждой ячейке; число молекул N_1, N_2, ..., N_k в разных ячейках соответствует данному макросостоянию.

Состояние многоатомной молекулы с n степенями свободы определяется n пространственными координатами и сопряженными с ними n координатами импульсов. При этом мгновенное состояние молекулы характеризуется точкой в $2n$-мерном фазовом пространстве.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана, согласно которой: 1) все размещения молекул в фазовом пространстве равновероятны; 2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное макросостояние; 3) перемещение молекул внутри ячейки не образует нового микросостояния; 4) перестановка двух молекул в двух ячейках соответствует новому микросостоянию.

Поясним определение числа микросостояний на примере простой системы из трех одинаковых молекул a, b, c, находящихся в сосуде, мысленно разделенном на три равные по объему ячейки. Каждая из трех молекул может в любой момент находиться в одной из трех ячеек, так как движение молекул хаотично и все размещения равновероятны.

Определим термодинамическую вероятность различного распределения молекул по ячейкам, т. е. число микросостояний отвечающих данному макросостоянию. Если все молекулы расположены в одной ячейке, то термодинамическая вероятность равна единице ($W=1$), так как перестановки внутри ячейки не учитываются. Таких макросостояний может быть три, т. е. одновременно три молекулы могут быть либо в первой, либо во второй, либо в третьей ячейке:

Номер ячейки	1	2	3
Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию	a b c	—	—

Когда в одной ячейке находятся две молекулы, в другой — одна и в третьей нет молекул, то $W=3$, так как между ячейками 1, 2, 3 можно сделать три перестановки молекул: a, b, c:

Номер ячейки	1	2	3
Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию	a b	c	—
	a c	b	—
	b c	a	—

При этом имеется шесть макросостояний: каждому макросостоянию соответствуют три микросостояния. При равномерном распределении молекул — по одной в каждой ячейке — вероятность $W=6$, так как может быть шесть

разных размещений молекул a, b, c между ячейками 1, 2, 3, т. е. шесть микросостояний:

Номер ячейки	1	2	3
Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию	a	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	c	b	a
	c	a	b

При этом имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая.

Таким образом, для определения термодинамической вероятности следует общее число всех перестановок $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ разделить на число перестановок в каждой ячейке:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_n!}, \tag{IV.1}$$

где n — общее число молекул; N_1, N_2, ..., N_n — число молекул в ячейках 1, 2, ..., n.

При равномерном распределении N частиц по n ячейкам наибольшая термодинамическая вероятность W_m равна

$$W_m = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}. \tag{IV.2}$$

При $N=15$ и $n=3$ $W_m = 7{,}6 \cdot 10^5$; при $N=20$ и $n=4$ $W_m = 1{,}173 \cdot 10^{10}$. С увеличением числа молекул термодинамическая вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено $6{,}022 \cdot 10^{23}$ частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем. Газ находится в равновесном состоянии.

В статистической термодинамике постулируется, что каждая предоставленная самой себе изолированная система стремится перейти в наиболее вероятное состояние; при этом термодинамическая вероятность изолированной системы приближается к максимуму. Таким образом, максимуму термодинамической вероятности соответствует равновесное состояние системы.

Статистическая термодинамика обосновывает второе начало термодинамики. Из постулатов статистической термодинамики второе начало получается как следствие.

IV.2. Энтропия и вероятность

Для необратимых процессов, протекающих в изолированных системах, энтропия и термодинамическая вероятность растут и достигают максимального значения при установлении в системе равновесного состояния. Таким

образом, между энтропией и термодинамической вероятностью существует зависимость, которую Больцман в общей форме выразил уравнением

$$S=f(W). \tag{IV.3}$$

Рассмотрим две термодинамические системы, характеризующиеся энтропиями S_1 и S_2 и вероятностями W_1 и W_2, и составим из них одну общую систему, энтропия и вероятность которой выражаются величинами S и W.

Энтропия общей системы складывается из энтропий отдельных частей, образующих эту систему:

$$S=S_1+S_2. \tag{IV.4}$$

Вероятность сложного события равна произведению вероятностей этих событий:

$$W=W_1W_2. \tag{IV.5}$$

Для всей системы и двух ее частей из уравнения (IV.3) следует:

$$S=f(W);\quad S_1=f(W_1);\quad S_2=f(W_2). \tag{IV.6}$$

Между энтропией и вероятностью согласно (IV.4) — (IV.6) существует следующая зависимость:

$$S=f(W)=k\ln W, \tag{IV.7}$$

где k — постоянная, одинаковая для всех систем.

Действительно, согласно (IV.7)

$$S=k\ln W;\quad S_1=k\ln W_1 \text{ и } S_2=k\ln W_2. \tag{IV.8}$$

Подставляя (IV.5) в первое выражение (IV.8), имеем

$$S=k\ln(W_1W_2)=k\ln W_1+k\ln W_2. \tag{IV.9}$$

С учетом уравнений (IV.8) для S_1 и S_2 получим соотношение (IV.4), что и доказывает правильность уравнения (IV.7).

Докажем далее, что в уравнении (IV.7)

$$k=R/N_A,$$

где R — молярная газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро. Рассмотрим изменение энтропии $\Delta S=S_2-S_1$ при изотермическом расширении одного моля идеального газа от объема V/n (первое состояние) до V (второе состояние), где n — целое положительное число больше единицы. С точки зрения классической термодинамики в соответствии с уравнением (II.121) имеем

$$\Delta S=R\ln\frac{V}{V/n}=R\ln n. \tag{IV.10}$$

Согласно статистической термодинамике изменение энтропии при изменении термодинамической вероятности от W_1 до W_2 в соответствии с (IV.7) равно

$$\Delta S=k\ln W_2-k\ln W_1. \tag{IV.11}$$

Объем V, в котором находится один моль газа, разбиваем на n ячеек. В соответствии с (IV.1) в первом состоянии $W_1=1$, так как все частицы находятся в одной ячейке. Во втором состоянии, когда частицы равномерно распределены по всем ячейкам и термодинамическая вероятность имеет наибольшее значение, $W_2=W_m$. Из (IV.11) получаем

$$\Delta S = k \ln W_m. \qquad \text{(IV.12)}$$

Подставляя в (IV.12) значение W_m из уравнения (IV.2), имеем при $N = N_A$

$$\Delta S = k \ln N_A! - k \ln \left(\frac{N_A}{n}\right)!. \qquad \text{(IV.13)}$$

Используя приближенное уравнение Стирлинга, справедливое для факториалов больших чисел

$$\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A, \qquad \text{(IV.14)}$$

получаем

$$\Delta S = k N_A \ln n. \qquad \text{(IV.15)}$$

Из сравнения формул (IV.15) и (IV.10) имеем

$$R = k N_A \text{ и } k = \frac{R}{N_A}. \qquad \text{(IV.16)}$$

Таким образом доказывается справедливость уравнения

$$S = k \ln W, \qquad \text{(IV.17)}$$

где k — постоянная Больцмана.

Соотношение (IV.17), полученное Больцманом, является основным уравнением статистической термодинамики. Это уравнение связывает основную функцию второго начала классической термодинамики — энтропию — с основной величиной статистической термодинамики — термодинамической вероятностью. Таким образом, из основных уравнений статистической термодинамики следует, что энтропия системы пропорциональна ее (системы) термодинамической вероятности, при чем коэффициент пропорциональности равен постоянной Больцмана. Уравнение (IV.17) позволяет объяснить статистический характер второго начала термодинамики и вывести второе начало термодинамики как следствие постулатов статистической термодинамики.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

§ IV.3. Сумма по состояниям

Рассмотрим изолированную систему, в которой содержится один моль идеального газа. Пусть N_1, N_2, N_3, ..., N_i молекул газа имеют энергии ε_1, ε_2, ..., ε_n. Полагаем, что энергия отдельных молекул может принимать только дискретные значения. В изолированной системе общее число молекул и их энергия (внутренняя энергия системы) являются величинами постоянными:

$$N_A = \sum N_i = \text{const}; \quad U = \sum N_i \varepsilon_i = \text{const}. \qquad \text{(IV.18)}$$

При термодинамическом равновесии система находится в наиболее вероятном состоянии. Для изолированной системы термодинамическая вероятность W и энтропия S имеют максимальные значения.

Выведем закон распределения частиц идеального газа по энергиям при равновесном состоянии системы. Подставляя значение W из (IV.1) в (IV.17), с учетом (IV.14) получаем при $N = N_A$

$$S = k N_A \ln N_A - k \sum N_i \ln N_i. \qquad \text{(IV.19)}$$

Считая N_i переменной величиной, для определения энтропии, соответствующей ее максимуму S, продифференцируем уравнение (IV.19) и приравняем к нулю полученный результат:

$$dS = -k\sum(\ln N_i + 1)\,dN_i = 0. \tag{IV.20}$$

Полагая, что $\ln N_i$ — большое число, вместо (IV.20) можно написать

$$-\frac{1}{k}dS = \sum \ln N_i\,dN_i = 0. \tag{IV.21}$$

Для изолированной системы согласно уравнениям (IV.18) (считая ε_i постоянными величинами) имеем:

$$dN_A = \sum dN_i = 0, \tag{IV.22}$$

$$dU = \sum \varepsilon_i\,dN_i = 0. \tag{IV.23}$$

Значения N_i, которые обращают S в максимум, определяются совместным решением уравнений (IV.21) — (IV.23). Используя метод произвольных множителей Лангранжа, умножим уравнение (IV.22) на λ и (IV.23) на ν, а затем сложим все три уравнения:

$$\sum(\ln N_i + \lambda + \nu\varepsilon_i)\,dN_i = 0, \tag{IV.24}$$

где λ и ν — произвольные множители. Уравнение (IV.24) справедливо только в том случае, если коэффициенты при dN_i равны нулю в каждом слагаемом суммы, так как числа частиц N_i могут произвольно изменяться:

$$\ln N_i + \lambda + \nu\varepsilon_i = 0. \tag{IV.25}$$

Отсюда

$$N_i = e^{-\lambda}e^{-\nu\varepsilon_i}. \tag{IV.26}$$

Для определения множителей λ и ν, подставив уравнение (IV.26) в (IV.18), получим

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{\sum e^{\nu\varepsilon_i}}.$$

Выражение в знаменателе обозначается буквой Q и называется суммой по состояниям:

$$Q = \sum e^{-\nu\varepsilon_i}. \tag{IV.27}$$

Отсюда для постоянной λ получаем выражение

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{Q}. \tag{IV.28}$$

Подставляя уравнение (IV.28) в (IV.26), получаем

$$N_i = \frac{N_A}{Q}e^{-\nu\varepsilon_i} \text{ или } \ln N_i = \ln N_A - \ln Q - \nu\varepsilon_i. \tag{IV.29}$$

Выразим через сумму по состояниям внутреннюю энергию U системы (одного моля равновесного идеального газа) и ее энтропию S. С учетом (IV.29) выражение (IV.18) для внутренней энергии примет вид

$$U=\frac{N_A}{Q}\sum\varepsilon_i e^{-\nu\varepsilon_i}, \qquad \text{(IV.30)}$$

а уравнение (IV.19) для энтропии

$$S=kN_A\ln N_A-\frac{kN_A}{Q}\ln N_A\sum e^{-\nu\varepsilon_i}+\frac{kN_A}{Q}\ln Q\sum e^{-\nu\varepsilon_i}+\frac{K\nu N_A}{Q}\sum\varepsilon_i e^{-\nu\varepsilon_i}.$$

С учетом уравнения (IV.27) после ряда сокращений получим

$$S=kN_A\ln Q+k\nu U. \qquad \text{(IV.31)}$$

Для определения термодинамического смысла величины ν возьмем производную по ν от выражения (IV.31):

$$\frac{dS}{d\nu}=\frac{kN_A}{Q}\frac{dQ}{d\nu}+k\nu\frac{dU}{d\nu}+kU. \qquad \text{(IV.32)}$$

Для его упрощения найдем производную по ν от уравнения (IV.27):

$$\frac{dQ}{d\nu}=-\sum\varepsilon_i e^{-\nu\varepsilon_i}.$$

С учетом (IV.30) это выражение преобразуется к виду

$$\frac{dQ}{d\nu}=-\frac{Q}{N_A}U.$$

Подставляя его в уравнение (IV.32), получаем из статистической термодинамики

$$\frac{dS}{d\nu}=k\nu\frac{dU}{d\nu}. \qquad \text{(IV.33)}$$

Из формальной термодинамики выражение для $dS/d\nu$ получим, разделив на $d\nu$ известное выражение $dS=dU/T$ для обратимого процесса, т. е. для равновесной системы:

$$\frac{dS}{d\nu}=\frac{1}{T}\frac{dU}{d\nu}. \qquad \text{(IV.34)}$$

Значение ν найдем, приравнивая правые части уравнений (IV.33) и (IV.34):

$$k\nu=\frac{1}{T},\quad \nu=\frac{1}{kT}. \qquad \text{(IV.35)}$$

Из соотношения (IV.35) следует, что $1/\nu=kT^2$, т. е. обратная величина множителя ν пропорциональна абсолютной температуре, причем коэффициентом пропорциональности является постоянная Больцмана $k=R/N_A$.

Подставляя значение ν из (IV.35) в (IV.27) — (IV.31), получаем:
для суммы по состояниям выражение

$$Q=\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}; \qquad \text{(IV.36)}$$

для распределения молекул по энергиям уравнение Больцмана

$$N_i=\frac{N_A}{Q}e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}; \qquad \text{(IV.37)}$$

для внутренней энергии соотношение

$$U=\frac{N_A}{Q}\sum\varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}; \qquad \text{(IV.38)}$$

для энтропии уравнение

$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T}. \qquad \text{(IV.39)}$$

Некоторые состояния молекул могут иметь столь близкие энергии, что их практически невозможно различить и можно считать совпадающими. Эти состояния объединяются в группы; число состояний в группе называют кратностью вырождения (данного) уровня энергии молекулы. При этом для вычисления термодинамической вероятности W вместо уравнения (IV.1) получаем

$$W = g_1^{N_1} g_2^{N_2} \ldots g_n^{N_n} \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_n!} \qquad \text{(IV.40)}$$

и вместо (IV.37) и (IV.36) имеем

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{(IV.41)}$$

и

$$Q = \sum g_i e^{\varepsilon_i/kT}. \qquad \text{(IV.42)}$$

Рассмотрим некоторые важные свойства величины $e^{-\varepsilon_i/kT}$, для чего воспользуемся уравнением Больцмана (IV.37), представив его в виде соотношения

$$N_i = Ae^{-\varepsilon_i/kT},$$

где $A = N_A/Q = \text{const}$.

Из него видно, что при $T \to 0$ $e^{\varepsilon_i/kT} \to \infty$ и $N_i = 0$. Это значит, что при температурах, близких к абсолютному нулю, на возбужденных уровнях (1, 2, 3, ...) молекул нет, все они находятся на нулевом (невозбужденном) уровне. При $T \to \infty$ $e^{\varepsilon_i/kT} \to 1$ и $N_i = A = \text{const}$, т. е. при высоких температурах распределение молекул по возбужденным энергетическим уровням становится равномерным:

$$N_1 = N_2 = \ldots = N_i = \text{const}.$$

Рассмотренный вывод распределения Больцмана на основе метода ячеек Больцмана не является достаточно строгим и вызывает ряд замечаний. Одно из них принципиальное и состоит в том, что квантово-механический принцип неразличимости частиц отрицает возможность нумерации частиц. Обмен между ячейками тождественных частиц, но с разными номерами, не может дать нового микросостояния. Другое возражение касается возможности применения формулы Стирлинга к уравнению (IV.13), так как в некоторых ячейках число молекул может быть не очень велико. Несмотря на эти недостатки, распределение Больцмана в основном правильно описывает поведение идеального газа*.

Сумма по состояниям Q является безразмерной величиной. Значение Q зависит от молекулярной массы вещества, объема, температуры и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.). В случае неидеальных систем Q зависит также от межмолекулярных расстояний и межмолекулярных сил. Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т. е. дискретные уровни энергий, моменты инерции, дипольные моменты и т. п. с макроскопи-

*С более строгим выводом уравнений статистической термодинамики можно познакомиться в книге Н. А. Смирновой «Методы статистической термодинамики в физической химии». — М.: Высшая школа, 1982.

ческими свойствами вещества, т. е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т. п.

Примем, что энергия молекулы аддитивно складывается из отдельных видов энергии, т. е. отдельные формы движения независимы. Для решения большинства задач ограничиваются обычно четырьмя видами энергии. Полная энергия молекулы ε_i равна сумме энергий поступательного $\varepsilon_п$, вращательного $\varepsilon_в$, колебательного $\varepsilon_к$ и электронного $\varepsilon_э$ движений:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_п + \varepsilon_в + \varepsilon_к + \varepsilon_э. \qquad (IV.43)$$

В полную энергию молекулы, строго говоря, следует включить еще ядерную энергию $\varepsilon_я$, но при обычных химических реакциях (не ядерных) энергия ядер не изменяется. Поэтому при расчете изменения термодинамических функций во время химических реакций ядерная энергия сокращается и не влияет на результат. В связи с этим энергию ядер мы для простоты не будем рассматривать.

Каждому энергетическому уровню (состоянию) данного вида движения молекулы соответствует определенная кратность вырождения. Общая кратность вырождения i-го уровня энергии молекулы равна

$$g_i = g_в g_к g_э, \qquad (IV.44)$$

где $g_в$, g_k, g_β — кратности вырождения соответствующих энергетических уровней вращательного, колебательного и электронного движений молекул. Кратность вырождения уровней энергии поступательного движения молекул равна единице.

Вероятность каждого состояния в сумме по состояниям в соответствии с уравнениями (IV.42) — (IV.44) определяется как произведение вероятностей:

$$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_п}{kT}} g_в e^{-\frac{\varepsilon_в}{kT}} g_к e^{-\frac{\varepsilon_к}{kT}} g_э e^{-\frac{\varepsilon_э}{kT}}. \qquad (IV.45)$$

Для получения суммы по состояниям нужно выражения вида (IV.45) сложить по всем значениям $\varepsilon_п$, $\varepsilon_в$, $\varepsilon_к$ и $\varepsilon_э$:

$$Q = \sum_п \sum_в \sum_к \sum_э e^{-\frac{\varepsilon_п}{kT}} g_в e^{-\frac{\varepsilon_в}{kT}} g_к e^{-\frac{\varepsilon_к}{kT}} g_э e^{-\frac{\varepsilon_э}{kT}}. \qquad (IV.46)$$

Но сумма произведений равна произведению сумм, поэтому*

---

*Это правило применительно к выражениям (IV.46) и (IV.47) можно пояснить на примере, когда у частиц имеются два вида движения, например поступательное и вращательное, причем энергия каждого вида движения может принимать два значения. Обозначим для простоты $a_i = g_{ai} e^{-\varepsilon_{ai}/kT}$ и $b_i = g_{bi} e^{\varepsilon_{bi}/kT}$. Тогда согласно (IV.46) сумма произведений для рассматриваемого случая запишется как

$$Q = \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} a_i b_i = a_1 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_2.$$

Сгруппируем теперь эти слагаемые иначе:

$$Q = a_1 (b_1 + b_2) + a_2 (b_1 + b_2) = (a_1 + a_2)(b_1 + b_2).$$

При этом получаем $Q = \prod_{n=a,b}^{2} \sum_{i=1}^{2} n_i$ — произведение сумм. Но в данном примере $Q_п = a_1 + a_2$ и $Q_в = b_1 + b_2$. Отсюда $Q = Q_п Q_в$. Обобщая этот пример на четыре вида энергии частиц и на много состояний каждого вида энергии, получаем из (IV.46) выражение (IV.47).

$$Q = Q_п Q_в Q_к Q_э, \tag{IV.47}$$

где

$$Q_п = \sum e^{-\frac{\varepsilon_п}{kT}}; \quad Q_в = \sum g_в e^{-\frac{\varepsilon_в}{kT}}; \tag{IV.48}$$

$$Q_к = \sum g_к e^{-\frac{\varepsilon_к}{kT}}; \quad Q_э = \sum g_э e^{-\frac{\varepsilon_э}{kT}}; \tag{IV.49}$$

$Q_п$, $Q_в$, $Q_к$ и $Q_э$ — суммы по состояниям, связанные с поступательным, вращательным, колебательным и электронным движением молекул. Три последних вида движения молекулы принято объединять общим названием «внутренние движения молекулы».

Зависимость термодинамических функций от суммы по состояниям. Получим выражения для ряда термодинамических функций одного моля идеального газа через суммы по состояниям.

Подставляя в уравнение (II.140) значение энтропии из (IV.39) и произведя простые преобразования, получаем уравнение для энергии Гельмгольца:

$$A = U - TS = -RT \ln Q, \tag{IV.50}$$

где $R = kN_A$. Подставляя в уравнение (II.157) значение энтропии из (IV.50) и учитывая также (II.156), находим

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = R \ln Q + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V. \tag{IV.51}$$

Подставляя значения A и S из уравнений (IV.50) и (IV.51) в (II.140), получаем выражение для внутренней энергии:

$$U = A + TS = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V. \tag{IV.52}$$

Подстановка U из (IV.52) в (II.34) и последующее дифференцирование дают

$$C_C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V. \tag{IV.53}$$

Подставив A из (IV.50) в уравнение (II.157) для давления и дифференцируя, получим

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = RT\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial V}\right)_T. \tag{IV.54}$$

Введя в (II.19) значение U из (IV.52) и значение p из (IV.54), находим выражение для энтальпии:

$$H = U + pV = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{IV.55}$$

Из уравнения (IV.55) можно получить выражение для теплоемкости C_p, так как согласно соотношению (II.34) C_p находится по уравнению

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV.56)}$$

Подставляя в уравнение (II.140) A из (IV.50) и p из (IV.54), получаем выражение для энергии Гиббса:

$$G=A+pV=-RT\ln Q+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T. \qquad \text{(IV.57)}$$

Учитывая, что для одного моля идеального газа $pV=RT$ и что $\ln e=1$, находим из (IV.57) соотношение

$$G=A+RT=-RT\ln Q_*, \qquad \text{(IV.58)}$$

где

$$Q_*=\frac{Q}{e}. \qquad \text{(IV.59)}$$

Из сравнения уравнений (IV.57) и (IV.58) получаем для идеального газа

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T=1. \qquad \text{(IV.60)}$$

Таким образом, при помощи уравнений (IV.50) — (IV.57) можно вычислить термодинамические функции, зная величину суммы по состояниям и ее производные по температуре и объему, т. е. зная свойства молекул вещества и их распределение по энергиям.

Чтобы рассчитать методом статистической термодинамики термодинамическую функцию, нужно вычислить ее части, соответствующие разным видам движения молекул. Из (IV.47) следует, что

$$\ln Q=\ln Q_{\text{п}}+\ln Q_{\text{в}}+\ln Q_{\text{к}}+\ln Q_{\text{э}} \qquad \text{(IV.61)}$$

и

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T}=\frac{\partial \ln Q_{\text{п}}}{\partial T}+\frac{\partial \ln Q_{\text{в}}}{\partial T}+\frac{\partial \ln Q_{\text{к}}}{\partial T}+\frac{\partial \ln Q_{\text{э}}}{\partial T}. \qquad \text{(IV.62)}$$

Подставляя значение $\ln Q$ из (IV.61), например, в уравнение (IV.50), получаем

$$A=A_{\text{п}}+A_{\text{в}}+A_{\text{к}}+A_{\text{э}}, \qquad \text{(IV.63)}$$

где

$$A_{\text{п}}=-RT\ln Q_{\text{п}};\quad A_{\text{в}}=-RT\ln Q_{\text{в}}; \qquad \text{(IV.64)}$$

$$A_{\text{к}}=-RT\ln Q_{\text{к}};\quad A_{\text{э}}=-RT\ln Q_{\text{э}}, \qquad \text{(IV.65)}$$

Для других термодинамических функций получается аналогичный результат, т. е.

$$X=X_{\text{п}}+X_{\text{в}}+X_{\text{к}}+X_{\text{э}}=\sum X_i; \qquad \text{(IV.66)}$$

$$X_i=f(\ln Q_i), \qquad \text{(IV.67)}$$

где X — любая термодинамическая функция одного моля вещества; X_i — любая термодинамическая функция, обусловленная данным видом движения

молекулы; Q_i — сумма по состояниям, обусловленная данным видом движения молекулы (поступательного, вращательного, колебательного или электронного).

§ IV.4. Термодинамические функции газов, обусловленные поступательным и электронным движениями

Выведем уравнение для суммы по состояниям $Q_п$, обусловленной поступательным движением, сокращенно — для поступательной суммы по состояниям. При свободном перемещении частицы ее энергия $\varepsilon_п$ является кинетической:

$$\varepsilon_п = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m}. \qquad \text{(IV.68)}$$

Атомы и молекулы обладают корпускулярно-волновой природой, поэтому к ним приложимо уравнение де Бройля:

$$\lambda \frac{h}{mv}; \quad mv = \frac{H}{\lambda}, \qquad \text{(IV.69)}$$

отсюда

$$\varepsilon_п = \frac{h^2}{2m\lambda^2}, \qquad \text{(IV.70)}$$

где m — масса частицы; h — постоянная Планка; λ — длина волны. Если частица движется на прямолинейном участке длиной l, то по законам волновой механики при свободном линейном движении половина волны должна укладываться целое число раз на отрезке l:

$$n = \frac{\lambda}{2} = l, \text{ или } \lambda = \frac{2l}{n}, \qquad \text{(IV.71)}$$

где n — целое число.

Подставляя (IV.71) в (IV.70) и разделив обе части равенства на kT, получаем

$$\frac{\varepsilon_п}{kT} = an^2, \qquad \text{(IV.72)}$$

где*

$$a = \frac{h^2}{8mkTl^2}. \qquad \text{(IV.73)}$$

Комбинируя уравнение (IV.72) с (IV.36), находим

$$Q_{п,1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-an^2}, \qquad \text{(IV.74)}$$

---

*В выражении (IV.73) a — безразмерная величина. Проверим это с учетом размерности величин, входящих в это выражение: $[h] = Дж \cdot с \cdot молек^{-1}$; $[k] = Дж \cdot К^{-1} \cdot молек^{-1}$; $[m] = кг \cdot молек^{-1}$; $[T] = К$; $[l] = M$. Отсюда размерность a равна $[a] = Дж \cdot кг^{-1} \cdot м^{-2} \cdot с^2$. Учитывая, что $Дж = Н \cdot м$ и $Н = кг \cdot м \cdot с^{-2}$ или $Дж = кг \cdot м^2 \cdot с^{-2}$, получаем $[a] = кг \cdot м^2 \cdot с^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot м^{-2} \cdot с^2 = 1$, следовательно, a — безразмерная величина. Заметим, что размерность «молекула» для величин, относящихся к отдельной молекуле (h, K, m), обычно для простоты опускается и мы далее не будем ее указывать.

где $Q_{п,1}$ — сумма по состояниям, обусловленная поступательным движением частицы в одномерном пространстве на отрезке l.

Заменяя приближенно суммирование интегрированием, получаем из (IV.74) с учетом (IV.73) интеграл, значение которого известно (функция Гаусса):

$$Q_{п,1}=\int_0^{\infty} e^{-an^2}\,\mathrm{d}n=\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}=\frac{(2\pi mkT)^{1/2}l}{h}. \qquad \text{(IV.75)}$$

Если частица движется в замкнутом пространстве, то

$$V=l_x l_y l_z,$$

где V — объем газа, приходящийся на одну молекулу.

При этом для частицы массой m будет иметь

$$Q_п=(Q_{п,1})^3=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}. \qquad \text{(IV.76)}$$

При учете переходов молекул из одной ячейки в другую в выражении (IV.76) в числителе появится дополнительный множитель $e=2{,}718$.

Если рассматривать 1 моль газа, то $VN_A=V_м$ или $V=V_м/N_A$, где $V_м$ — молярный объем газа. Подставляя в (IV.76) $m=M/N_A$ (M — молекулярная масса) и $V=V_м/N_A$, получаем

$$Q_п=\frac{(2\pi MkT)^{3/2}V_м l}{h^3N_A^{5/3}}, \qquad \text{(IV.77)}$$

или после логарифмирования

$$\ln Q_п=\frac{3}{2}\ln M+\frac{3}{2}\ln T+\ln V_м+\ln B, \qquad \text{(IV.78)}$$

в котором

$$\ln B=\ln\frac{(2\pi k)^{3/2}e}{h^3N_A^{5/2}}=17{,}105,$$

$k=1{,}381\cdot10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$; $h=6{,}626\cdot10^{-34}$ Дж·с; $N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$. Размерность коэффициента $[B]=$ моль$^{5/2}\cdot$кг$^{-3}$.

Если в выражении (IV.78) молярный объем выразить через давление из уравнения Клапейрона — Менделеева $V_м=RT/p$, или (после логарифмирования)

$$\ln V_м=\ln T-\ln p+\ln R,$$

то выражение для $\ln Q_п$ примет вид

$$\ln Q_п=1{,}5\ln M+2{,}5\ln T-\ln p+\ln R+\ln B, \qquad \text{(IV.79)}$$

где $[p]=$ Па; $[M]=$ кг·моль$^{-1}$; $\ln R=\ln 8{,}314=2{,}12$; $\ln R+\ln B=\ln RB=19{,}25$.

Выведем уравнение для суммы по состояниям, обусловленной электронным движением в молекуле. Энергию электронов в возбужденной молекуле можно представить в виде двух слагаемых:

$$\varepsilon_э = \varepsilon_{0,э} + \varepsilon'_э, \qquad \text{(IV.80)}$$

где $\varepsilon_{0,э}$ — нулевая энергия электронов, т. е. энергия электронов в невозбужденной молекуле при абсолютном нуле. Нулевая энергия электронов $\varepsilon_{0,э}$, не может быть определена из опыта. Величина $\varepsilon'_э$ определяется опытным путем из спектральных данных. В соответствии с уравнением (IV.49) сумма по состояниям, обусловленная электронным движением, запишется так:

$$Q_э = \sum g_э e^{-\varepsilon_э/kT}, \qquad \text{(IV.81)}$$

где $g_э = g_0, g_1, g_2, \ldots$ — кратность вырождения 0, 1, 2, ... электронных уровней энергии. Подставляя $\varepsilon_э$ из уравнения (IV.80) в (IV.81), получаем

$$Q_э = e^{-\varepsilon_{0,э}/kT} Q'_э \ ; \qquad \text{(IV.82)}$$

$$Q'_э = \sum g_e n^{-\varepsilon'_э/kT} = g_0 + g_1 e^{-\varepsilon'_1/kT} + \ldots, \qquad \text{(IV.83)}$$

где $Q'_э$ — эффективная сумма по состояниям, обусловленная электронным движением (без учета энергии электронов в невозбужденной молекуле).

Поскольку энергии $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \ldots$ сравнительно велики, можно при температурах ниже 2000 К, т. е. при температурах осуществления многих химических реакций, с допустимой погрешностью пренебречь вторым и последующим членами ряда в (IV.83).

Заменяя $\frac{\varepsilon_{0,э}}{kT} = \frac{N_A \varepsilon_{0,э}}{N_A kT} = \frac{u_{0,э}}{RT}$, получаем из уравнений (IV.82) и (IV.83) соотношения:

$$Q'_э = g_0; \ Q_э = g_0 e^{-U_{0,э}/RT}; \qquad \text{(IV.84)}$$

$$\ln Q_э = -\frac{U_{0,э}}{RT} + \ln g_0, \qquad \text{(IV.85)}$$

где $U_{0,э}$ — внутренняя энергия электронов одного моля идеального газа при абсолютном нуле.

Кратность вырождения нормального невозбужденного уровня энергии электрона в молекуле для большого числа двухатомных газов равна единице ($g_0 = 1$); для молекулярного фтора $g_0 = 2$; для молекулярного кислорода $g_0 = 3$ и т. д. Величины g_0 вычисляются методами квантовой механики.

Сумму по состояниям, обусловленную электронным движением молекул, принято включать в сумму по состояниям, связанную с поступательным движением:

$$Q_{п,э} = Q_п Q_э.$$

С учетом равенств (IV.79) и (IV.85) получаем

$$\ln Q_{п,э} = \ln Q_п + \ln Q_э = \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln p + \ln R + \ln B + \ln g_0 - \frac{U_{0,э}}{RT}, \qquad \text{(IV.86)}$$

а из равенств (IV.86) и (IV.60) имеем

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{п,э}}{\partial T}\right)_V = \frac{U_{0,э}}{RT^2} + \frac{3}{2}\frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial \ln Q_{п,э}}{\partial \ln V}\right)_T = 1. \qquad \text{(IV.87)}$$

Подставляя значения соответствующих величин из уравнений (IV.86) и (IV.87) в (IV.51) — (IV.53), (IV.55) — (IV.57), получаем выражения для термодинамических функций, обусловленных поступательным и электронным движением молекул в идеальном газе ($H_{0,э}=U_{0,э}$ при $T=0$, так как $H=U+pV=U+RT$):

$$U_п-U_{0,э}=\frac{3}{2}RT;\quad H_п-H_{0,э}=\frac{5}{2}RT; \tag{IV.88}$$

$$C_{V,п}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R;\quad C_{p,п}=\left(\frac{\partial H_п}{\partial T}\right)_p=\frac{5}{2}R; \tag{IV.89}$$

$$\frac{G_п-H_{0,э}}{T}=\frac{A_п U_{0,э}}{T}+R=R\left(-\frac{3}{2}\ln M-\frac{5}{2}\ln T+\ln p-\ln R-\ln B+1-\ln g_0\right), \tag{IV.90}$$

где $-\ln R-\ln B+1=-\ln\frac{RB}{e}=-18{,}25;$

$$S_п=-\left(\frac{\partial G_п}{\partial T}\right)_p=R\left(\frac{3}{2}\ln M+\frac{5}{2}\ln T-\ln p+\ln R+\ln B-1+\frac{5}{2}-\ln g_0\right), \tag{IV.91}$$

где $\ln R+\ln B-1+\frac{5}{2}=\ln\frac{RB}{e}+2{,}5=20{,}75.$

Функции $\frac{G_п-H_{0,э}}{T}$ и $\frac{A_п-U_{0,э}}{T}$ в выражении (IV.90) соответственно называются приведенной энергией Гиббса и приведенной энергией Гельмгольца поступательного движения.

Термодинамические функции в уравнениях (IV.88) — (IV.91) представляют собой полные термодинамические функции для одноатомного идеального газа, так как у атомов имеются только движения поступательное и электронное.

§ IV.5. Термодинамические функции газов, обусловленные вращательным движением молекул

Молекулы двух- и многоатомных газов совершают не только поступательное движение, но они также вращаются, атомы в них колеблются, а при высоких возбуждениях наблюдаются электронные переходы.

Рассмотрим вращательное движение двухатомной несимметричной молекулы типа HCl, причем полагаем, что молекула является жестким ротатором, т. е. размеры ее постоянны. Энергия вращения $\varepsilon_в$ такой молекулы определяется по уравнению

$$\varepsilon_в=\frac{h^2}{8\pi^2 I}i(i+1), \tag{IV.92}$$

где i — вращательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, 3, ...; I — момент инерции молекулы. Для двухатомной молекулы $I=\mu r^2$, где μ — приведенная масса молекулы; r — среднее расстояние между атомами.

Кратность вырождения для вращательного движения молекулы $g_в$ при данном вращательном квантовом числе i, как доказывается в квантовой механике, равна

$$g_в = 2i + 1. \tag{IV.93}$$

Подставляя в уравнение (IV.48) значения $\varepsilon_в$ и $g_в$ из (IV.92) и (IV.93) и приближенно заменяя суммирование интегрированием, получаем выражение для суммы по состояниям, обусловленной вращательным движением несимметричной двухатомной молекулы:

$$Q_в = \int_0^\infty (2i+1)\, e^{-\frac{h^2 i(i+1)}{8\pi^2 IkT}}\, di = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \tag{IV.94}$$

Для симметричных двух- и многоатомных молекул нужно учитывать наличие симметрии в строении, из-за чего часть энергетических уровней выпадает. Поэтому в уравнение (IV.94) вводится число симметрии σ, равное числу неразличимых состояний получающихся при вращении молекулы на 360°. Например, для симметричных молекул O_2, CO_2, C_2H_2 $\sigma = 2$, так как при вращении на 360° вокруг их оси симметрии они два раза принимают одинаковое положение; для пирамидальных молекул NH_3, $AsCl_3$ и других $\sigma = 3$, так как при вращении молекул вокруг оси симметрии их пространственное положение будет повторяться через каждые 120°; для правильной тетраэдрической молекулы CH_4 $\sigma = 12$, так как вращение вокруг каждой из четырех осей тетраэдра дает три совпадающих положения. Для многоатомных молекул учитывают также различие моментов инерции I вокруг трех координатных осей. Таким образом, для симметричных двухатомных молекул (Cl_2, O_2, H_2 и др.) уравнение (IV.94) принимает вид ($\sigma = 2$)

$$Q_в = \frac{1}{2} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \tag{IV.95}$$

Для линейных многоатомных молекул с осевой симметрией (CO_2, C_2H_2, HSN и др.)

$$Q_в = \frac{1}{\sigma} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \tag{IV.96}$$

Для тетраэдрических молекул (CCl_4, CH_4 и др.)

$$Q_в = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{3/2}. \tag{IV.97}$$

Для многоатомных несимметричных, нелинейных молекул

$$Q_в = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}, \tag{IV.98}$$

где I_A, I_B, I_C — моменты инерции молекулы относительно трех координатных осей.

Получим выражение для термодинамических функций, обусловленных вращением молекул. Подставляя в уравнение (IV.52) значение $Q^в$ из (IV.94), (IV.95) или (IV.96), получаем для внутренней энергии вращательного движения линейных молекул

$$U_в = H_в = RT. \tag{IV.99}$$

В уравнении (IV.99) $U_в = H_в$, так как в (IV.55) согласно выражениям (IV.94) — (IV.98) для идеального газа

$$(\partial \ln Q_в / \partial \ln V)_T = 0. \qquad \text{(IV.100)}$$

Подставляя в (IV.52) значение $Q_в$ из (IV.97) или (IV.98), получаем для внутренней энергии вращательного движения тетраэдрических и многоатомных молекул

$$U_в = H_в = \frac{3}{2} RT. \qquad \text{(IV.101)}$$

Подставляя в уравнение (IV.51) значения $Q_в$ из (IV.96) и (IV.98), находим выражения для энтропии вращательного движения для двухатомных и линейных многоатомных молекул:

$$S_в = R(\ln T + \ln I - \ln \sigma + 105{,}5) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \qquad \text{(IV.102)}$$

и для многоатомных нелинейных молекул:

$$S_в = R\left(\frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln (I_A I_B I_C) - \ln \sigma + 158{,}9\right) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \qquad \text{(IV.103)}$$

где $105{,}5 = \ln (8\pi^2 K/h^2) + 1$ и $158{,}9 = {}^3/_2 \ln (8\pi^2 K/h^2) + {}^3/_2 = 1{,}5 \cdot 105{,}5$.

Для приведенных энергий Гиббса и Гельмгольца, обусловленных вращательным движением, из (IV.50) и (IV.56) с учетом (IV.100) получаем выражение

$$\frac{G_в}{T} = \frac{A_в}{T} = -R \ln Q_в. \qquad \text{(IV.104)}$$

§ IV.6. Термодинамические функции газов, обусловленные колебательным и другими видами движения молекул

Термодинамические свойства газов, обусловленные колебательным движением, рассчитываются следующим образом. Колебательное движение двухатомной молекулы рассматривается как движение гармонического осциллятора, энергия которого определяется по уравнению

$$\varepsilon_к = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \qquad \text{(IV.105)}$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, 3, ...; ν_0 — собственная частота колебаний гармонического осциллятора. Из уравнения (IV.105) видно, что при квантовом числе $v = 0$ остается некоторая минимальная колебательная энергия. Это означает, что при абсолютном нуле в молекуле совершаются колебательные движения. Энергия колебательного движения равна

$$\varepsilon_к = \varepsilon_{0,к} + \varepsilon'_к; \quad \varepsilon_{0,к} = \frac{1}{2} h\nu_0; \quad \varepsilon'_к = vh\nu_0, \qquad \text{(IV.106)}$$

где $\varepsilon_{0,к}$ — нулевая энергия колебательного движения; $\varepsilon'_к = \varepsilon_к - \varepsilon_{0,к}$; $\varepsilon'_к$ определяется из спектральных данных.

Учитывая, что у большинства молекул кратность вырождения всех колебательных уровней равна единице ($g_к = 1$), получаем из уравнений (IV.49) и (IV.106) соотношения:

$$Q_к = \sum e^{-(\varepsilon_{0,к} + \varepsilon_v')/kT} = e^{-\varepsilon_{0,к}/kT} Q_к', \qquad \text{(IV.107)}$$

$$Q_к' = \sum e^{-\varepsilon_к'/kT} = \sum e^{-\frac{h\nu_0}{kT}v} = \sum_v e^{-\frac{\Theta}{T}v}, \qquad \text{(IV.108)}$$

где $\Theta = h\nu_0/k$ — характеристическая температура; $Q_к$ — сумма по состояниям; $Q_к'$ — эффективная сумма по состояниям, обусловленная колебательным движением молекулы.

Учитывая, что при $x < 1$ сумма геометрической прогрессии равна

$$1 + x + x^2 + x^3 + \ldots = \frac{1}{1-x},$$

получаем из (IV.108) при $x = e^{-\Theta/T}$

$$Q_к' = \frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}}; \quad \ln Q_к' = -\ln(1 - e^{-\Theta/T}) \qquad \text{(IV.109)}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln Q_к'}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T^2} \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1}. \qquad \text{(IV.110)}$$

Принимая во внимание далее, что

$$\frac{\varepsilon_{0,к}}{kT} = \frac{N_A \varepsilon_{0,к}}{N_A kT} = \frac{U_{0,к}}{RT},$$

получаем из (IV.107) соотношения

$$\ln Q_к = -\frac{U_{0,к}}{RT} + \ln Q_к'$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln Q_к}{\partial T}\right)_V = \frac{U_{0,к}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln Q_к'}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial \ln Q_к}{\partial \ln V}\right)_T = 0, \qquad \text{(IV.111)}$$

где $U_{0,к}$ — внутренняя энергия гармонического осциллятора при абсолютном нуле.

Подставляя выражения (IV.110) и (IV.111) в (IV.52), получаем

$$U_к - U_{0,к} = H_к - H_{0,к} = R \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1}. \qquad \text{(IV.112)}$$

Энтальпия и внутренняя энергия, обусловленная колебательным движением, равны между собой, так как производная $\left(\frac{\partial \ln Q_к}{\partial \ln V}\right)_T$ согласно (IV.111) равна нулю. Поэтому $U_{0,к} = H_{0,к}$.

Для теплоемкости гармонического осциллятора получим уравнение Эйнштейна, позволяющее вычислять колебательную часть теплоемкости идеальных газов,

$$C_{V,\text{к}}=C_{p,\text{к}}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=R\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2}. \qquad \text{(IV.113)}$$

Подставляя в уравнения (IV.50) и (IV.57) значение $\ln Q_\text{к}$ из (IV.109) и учитывая, что по (IV.111) $(\partial \ln Q_\text{к}/\partial \ln V)_T=0$, получаем выражения для приведенной энергии Гиббса и приведенной энергии Гельмгольца колебательного движения гармонического осциллятора:

$$\frac{G_\text{к}-H_{0,\text{к}}}{T}=\frac{A_\text{к}-U_{0,\text{к}}}{T}=R\ln(1-e^{-\Theta/T}). \qquad \text{(IV.114)}$$

Для энтропии из уравнений (IV.51) и (IV.107) — (IV.110) получим соотношение

$$S_\text{к}=-\left(\frac{\partial G_\text{к}}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial A_\text{к}}{\partial T}\right)_V=-R\ln(1-e^{-\Theta/T})+R\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T}-1}. \qquad \text{(IV.115)}$$

Уравнения (IV.112) — (IV.115) выражают термодинамические функции колебательного движения двухатомных молекул в идеальном газе.

Для многоатомной молекулы, состоящей из n атомов, число колебательных степеней свободы m определяется для линейной молекулы по уравнению (II.57)

$$m=3n-5$$

и для нелинейной по уравнению (II.56)

$$m=3n-6.$$

Многоатомную молекулу рассматривают как совокупность гармонических осцилляторов с характеристическими температурами Θ_1, Θ_2, Θ_3, ..., Θ_m. Поэтому и сумма по состояниям колебательного движения многоатомной молекулы определяется уравнением

$$Q_\text{к}^*=\sum^m Q_\text{к}'=\sum^m\frac{1}{1-e^{-\Theta/T}};$$

суммирование производится по всем колебательным степеням свободы молекулы.

Соответственно для термодинамических функций колебательного движения многоатомных молекул вместо уравнений (IV.112), (IV.115) получаем выражения:

$$U_\text{к}-U_{\text{к},0}=H_\text{к}-H_{0,\text{к}}=R\sum^m\frac{\Theta}{e^{\Theta/T}-1}; \qquad \text{(IV.116)}$$

$$C_{v,\text{к}}=C_{p,\text{к}}=R\sum^m\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2}; \qquad \text{(IV.117)}$$

$$\frac{G_\text{к}-H_{0,\text{к}}}{T}=\frac{F_\text{к}-U_{0,\text{к}}}{T}=R\sum^m\ln(1-e^{-\Theta/T}); \qquad \text{(IV.118)}$$

$$S_{\text{к}} = -R\sum^{m}\ln\left(1-e^{-\Theta/T}\right)+R\sum^{m}\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T}-1}. \qquad \text{(IV.119)}$$

Кроме перечисленных видов движения молекулы в некоторых случаях приходится еще учитывать дополнительные эффекты: внутреннее вращение, эффект изотопии и др. В некоторых сложных молекулах нужно принимать во внимание вращение одной группы атомов относительно другой. Внутреннее вращение может быть свободным, когда оно не связано с преодолением энергетических барьеров, и заторможенным. Свободное внутреннее вращение рассчитывается при помощи дополнительных вращательных степеней свободы. Расчет заторможенного внутреннего вращения более сложен.

Изотопный состав вещества (эффект изотопии) влияет на расчеты энтропии, энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, так как при смешении изотопов нужно принимать во внимание энтропию их смешения. Эффект изотопии нужно учитывать, например, при расчете процессов разделения и перераспределения изотопов.

§ IV.7. Константа равновесия химических реакций

Рассмотрим гипотетическую реакцию, протекающую между газами при стандартном давлении компонентов $p^0 = 0{,}1013$ МПа и $T = 0$. Обозначим через ΔU_0^0 изменение внутренней энергии и через ΔH_0^0 изменение энтальпии. Энтальпия одного моля идеального газа определяется по уравнению (II.19)

$$H = U + pV = U + RT.$$

При абсолютном нуле

$$U_0^0 = H_0^0 \text{ и } \Delta U_0^0 = \Delta H_0^0. \qquad \text{(IV.120)}$$

Разделив левую и правую часть тождества

$$\Delta G^0 \equiv G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0$$

на T, получим

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \Delta\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}. \qquad \text{(IV.121)}$$

Зависимость между стандартной энергией Гиббса ΔG^0 химической реакции и стандартной константой равновесия K^0 описывается уравнением (III.25), из которого имеем

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R}\frac{\Delta G^0}{T}. \qquad \text{(IV.122)}$$

Подставляя значение $\Delta G^0/T$ из уравнения (IV.121) в (IV.122), получаем

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}\right]. \qquad \text{(IV.123)}$$

Константа равновесия K_p связана со стандартной константой равновесия K^0 соотношением (III.24). Для вычисления K_p надо знать величину K^0, для расчета которой по формуле (IV.123) необходимо знать значения приведенной

энергии Гиббса $(G^0-H_0^0)/T$ при разных температурах для всех веществ, участвующих в реакции, и тепловой эффект реакции ΔH_0^0 при абсолютном нуле.

Приведенная стандартная энергия Гиббса данного газа равна сумме приведенных стандартных энергий Гиббса поступательного (вместе с электронным), вращательного и колебательного движений молекул*, вычисленных по (IV.90), (IV.102) и (IV.118):

$$\frac{G^0-H_0^0}{T}=\frac{G_{\text{п}}^0-H_{0,\text{э}}^0}{T}+\frac{G_{\text{в}}^0}{T}+\frac{G_{\text{к}}^0-H_{0,\text{к}}^0}{T}=-R\ln Q_{\text{п}}Q'_{\text{э}}Q_{\text{в}}Q'_{\text{к}}. \qquad \text{(IV.124)}$$

Изменение энтальпии ΔH_0^0 рассматриваемой реакции может быть вычислено несколькими способами: 1) по опытному значению K_p для данной реакции и по известным значениям $(G^0-H_0^0)/T$ для всех компонентов при данной температуре [см. уравнение (IV.123)]; 2) по изменению энтальпии ΔH_T^0 реакции при температуре T и по значениям $H_T^0-H_0^0$ для всех компонентов:

$$\Delta H_0^0=\Delta H_T^0-\Delta(H_T^0-H_0^0), \qquad \text{(IV.125)}$$

где ΔH_T^0 определяют при 298° К по стандартным теплотам образования. Значения $H_T^0-H_0^0$ вычисляют суммированием поступательной, вращательной и колебательной энтальпий, определенных по уравнениям (IV.88), (IV.99) и (IV.116):

$$H_T^0-H_0^0=(H_{\text{п}}^0-H_{0,\text{э}}^0)+H_{\text{в}}^0+(H_{\text{к}}^0-H_{\text{к},0}^0)=\frac{7}{2}RT+\sum^{m}R\frac{\Theta}{e^{\Theta/T}-1}. \qquad \text{(IV.126)}$$

Точность расчетов констант равновесия при помощи статистической термодинамики выше, чем при помощи классической термодинамики. Это объясняется тем, что приведенные энергии Гиббса при разных температурах определяются по спектральным данным с высокой точностью.

Константу равновесия K_p реакции для идеальных газов можно выразить непосредственно через суммы по состояниям. Подставляя значение G из уравнения (IV.58) в (IV.122), получаем

$$\ln K^0=\Delta\ln Q_*. \qquad \text{(IV.127)}$$

Подставляя выражения для $Q_{\text{э}}$ и $Q_{\text{к}}$ из уравнений (IV.82) и (IV.105) в (IV.47) и учитывая соотношение (IV.59), находим

$$Q_*=Q'_*e^{\frac{\Delta U_0^0}{RT}}, \qquad \text{(IV.128)}$$

$$Q'_*=Q_{\text{п}}Q_{\text{в}}Q'_{\text{к}}Q'_{\text{э}} \text{ и } U_0^0=U_{0,\text{э}}+U_{0,\text{к}}, \qquad \text{(IV.129)}$$

где U_0^0 — нулевая энергия молекулы.

Подставляя значение Q_* из уравнения (IV.128) в (IV.127) и учитывая соотношение (IV.120), получаем

$$\ln K^0=\Delta\ln Q'_*-\frac{\Delta H_0^0}{RT}. \qquad \text{(IV.130)}$$

*При расчете константы равновесия химической реакции спин ядра и эффект изопии не учитываются.

Для химической реакции

$$aA + bB \rightleftarrows lL + eE$$

выражение (IV.130) для константы равновесия K^0 примет вид

$$K^0 = \frac{(Q'_{*L})^l (Q'_{*E})^e}{(Q'_{*A})^a (Q'_{*B})^b} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}. \qquad \text{(IV.131)}$$

Зная K^0, вычисляем константу равновесия K_p по уравнению (III.24).

Пример IV.1. Вычислить общую сумму по состояниям Q для CO при $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ МПа и 500 К.

Решение. Общую сумму по состояниям Q вычисляем по уравнению (IV.47) $Q = Q_п Q_в Q'_к Q'_э$, где $Q'_к$ и $Q'_э$ — эффективные суммы по состояниям, обусловленным колебательным и электронным движением.

1. Поступательную составляющую $Q_п$ находим по уравнению (IV.79):

$$\lg Q_п = 1{,}5 \lg M + 2{,}5 \lg T - \lg p + 0{,}434 \cdot 19{,}25.$$

Для CO $M = 28$ кг · моль$^{-1}$; значения p и T известны из условия задачи, поэтому

$$\lg Q_п = 1{,}5 \lg 28 \cdot 10^{-3} + 2{,}5 \lg 500 - \lg 1{,}1013 \cdot 10^5 + 8{,}36 = 7{,}74; \quad Q_п = 5{,}50 \cdot 10^7.$$

2. Вращательную составляющую $Q_в$ находим по уравнению (IV.94), поскольку CO является несимметричной двухатомной молекулой. По справочнику находим момент энерции вращения молекулы $I = 14{,}5 \cdot 10^{-47}$ кг · м^2; вычисление дает $Q_в = 180$.

3. Колебательную составляющую $Q_к$ находим по уравнению (IV.109), в котором характеристическая температура Θ определяется по уравнению $\Theta = h\nu_0/k$, где ν_0 — частота колебаний атомов в молекуле CO. В свою очередь $\nu_0 = c\omega_0$, где c — скорость света; ω_0 — волновое число собственных колебаний. По справочнику для CO $\omega_0 = 2{,}170 \cdot 10^5$ м$^{-1}$. Зная численные значения h, c, ω_0 и k, находим

$$\Theta = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^8 \cdot 2{,}170 \cdot 10^5}{1{,}380 \cdot 10^{-23}} = 3120.$$

Для $T = 500$ К $\Theta/500 = 6{,}24$ и

$$Q_к = \frac{1}{1 - 2{,}718^{-6{,}24}} = 1{,}002.$$

4. Электронную составляющую $Q_э$ находим по уравнению (IV.84). Для CO $g_0 = 1$, следовательно, $Q_э = 1$. Общая сумма по состояниям будет

$$Q_{500} = 5{,}77 \cdot 10^7 \cdot 180 \cdot 1{,}002 \cdot 1 = 1{,}04 \cdot 10^{10}.$$

Основной вклад в общую сумму по состояниям в данных условиях вносит поступательная составляющая, меньшую роль играет вращательная составляющая и практически не сказывается на значениях Q колебательная и электронная составляющие.

Пример IV.2. Вычислить абсолютную энтропию одного моля хлора при стандартных условиях. Необходимые данные найти в справочнике.

Решение. $S^0_{298} = S_п + S_в + S_к$, где $S_п$, $S_в$, $S_к$ — поступательно-электронная, вращательная и колебательная энтропии.

1. В соответствии с (IV.91), учитывая, что для хлора $g_0 = 1$, имеем

$$S_п = R(1{,}5 \ln M + 2{,}5 \ln T - \ln p + 20{,}75).$$

Так как $M = 70{,}91 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $T = 298$ К; $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, получим $S_п = 162{,}1$ Дж/(моль · К).

2. По (IV.102) находим $S_в$. Для молекулы хлора момент инерции $I = 113{,}9 \cdot 10^{-47}$ кг · м^2, число симметрии $\sigma = 2$. Подставив числовые значения, получим

$$S_в = 8{,}314(\ln 298 + \ln 113{,}9 \cdot 10^{-47} - \ln 2 + 105{,}5) = 58{,}34 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

3. По (IV.115) вычисляем $S_{\text{к}}$. Для молекулы хлора характеристическая температура $\Theta = 812{,}8$; $\Theta/298 = 2{,}72$. Отсюда

$$S_{\text{к}} = -8{,}314 \ln (1 - 2{,}718^{-2{,}72}) + 8{,}3143 \cdot 2{,}72/(2{,}718^{2{,}72} - 1) =$$

$$= 8{,}314 (-0{,}0611) + 8{,}314 \cdot 0{,}1941 = 2{,}16 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Таким образом, для моля хлора имеем

$$S^0_{298} = 161{,}90 + 58{,}34 + 2{,}12 = 222{,}4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Расчет хорошо согласуется со сравочными данными [$S^0_{298} = 223{,}0$ Дж/(моль · К)].

Пример IV.3. По опытным данным Боденштейна константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 717,7 К равна 50. Вычислить константу равновесия этой же реакции с помощью уравнений статистической термодинамики.

Решение. Для вычисления константы равновесия применим уравнение (IV.123), при решении которого надо знать величины приведенных энергий Гиббса $-\dfrac{G - H_0}{T}$ для всех реагентов при 717,7 К. В справочнике для HI, H_2 и I_2 приведенные энергии Гиббса даны при 500 и 800 К.

С помощью линейной интерполяции находим значение этой функции при 717,7 К для участников реакции: для HI 202,5 Дж/(моль · К); для H_2 126,8 Дж/(моль · К); для I_2 256,8 Дж/(моль · К). Для реакции $N_2 + I_2 = 2HI$ получим

$$\Delta\left(\frac{G^0 - H^0_0}{T}\right) = 2\left(\frac{G^0 - H^0}{T}\right)_{\text{HI}} - \left(\frac{G^0 - H^0_0}{T}\right)_{\text{H}_2} - \left(\frac{G^0 - H^0_0}{T}\right)_{\text{I}_2} =$$

$$= 2(-202{,}5) - (-126{,}8) - (-256{,}8) = -21{,}4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Гипотетический тепловой эффект реакции при абсолютном нуле

$$\Delta H^0_0 = 2(\Delta H^0_0)_{\text{HI}} - (\Delta H^0_0)_{\text{H}_2} - (\Delta H^0_0)_{\text{I}_2} = 2(-4{,}146) - 0 - 0 = -8{,}292 \text{ кДж}.$$

Данные для этого расчета находим в справочнике. Для рассматриваемой реакции $K^0 = K_p$, поэтому

$$\ln K_p = \frac{-1}{8{,}314}\left(-21{,}4 - \frac{8292}{717{,}7}\right) = 3{,}95, \quad K_p = 52.$$

Значение K_p, вычисленное теоретически, близко к опытному значению, полученному Боденштейном.

3 Часть

Фазовое равновесие и растворы

Глава V

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

А. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ V.1. Основные понятия и определения. Условие равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*. *Фазой* называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей поверхностью. Жидкие и твердые фазы называются *кондерсированными*. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется *гетерогенным* или *фазовым*.

Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется *компонентом* или *составляющим веществом*. Например, в водном растворе хлорида натрия H_2O и NaCl представляют собой составляющие вещества.

Если в равновесной системе протекают реакции, то количества составляющих веществ зависят друг от друга и состав фаз можно определить по концентрациям не всех, а лишь части веществ. Наименьшее число составляющих веществ, через которое выражается состав любой фазы, называется *числом независимых компонентов* данной системы. Число независимых компонентов равняется общему числу составляющих веществ равновесной системы минус число уравнений, связывающих их концентрации. Поясним это на примерах. В смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона, между которыми нет химического взаимодействия, число составляющих веществ равно числу независимых компонентов, т. е. трем.

В смеси трех газов HI, H_2 и I_2 (гомогенная однофазная система) возможна реакция $H_2(г)+I_2(г)=2HI(г)$. Между концентрациями трех веществ устанавливается соотношение, определяемое константой равновесия $K_p=[HI]^2/([H_2][I_2])$. Поэтому, зная концентрации двух составляющих веществ (например, HI и H_2), можно определить концентрацию третьего (I_2), следовательно, число независимых компонентов равно двум: $3-1=2$, где 3 — число составляющих веществ, а 1 — число уравнений, связывающих между собой их концентрации. Если концентрации H_2 и I_2 в равновесной смеси одинаковы, то добавляется еще одно условие, связывающее между собой концентрации двух

составляющих веществ в газовой фазе, и число независимых компонентов уменьшается до единицы: $3-2=1$. Действительно, система может быть, например, образована из одного HI. Если известна концентрация (количество) исходного HI, то при установлении равновесия концентрации H_2 и I_2 будут всегда одинаковы, а равновесные концентрации всех трех составляющих веществ могут быть рассчитаны с использованием указанных выше уравнений.

Аналогично рассуждаем для следующих двухфазных систем: $NH_3(г)+HCl(г)=NH_4Cl(т)$ и $CaCO_3(т)=CaO(т)+CO_2(г)$. Для гетерогенной реакции, зная константу гетерогенного равновесия, можно связать между собой концентрации трех составляющих веществ и таким образом число независимых компонентов равно $3-1=2$. Если концентрации $NH_3(г)$ и $HCl(г)$ равны между собой (второе условие), то число независимых компонентов уменьшается до единицы: $3-2=1$. Во второй гетерогенной системе число независимых компонентов не может быть меньше двух, так как $CaO(т)$ и $CO_2(г)$ находятся в разных фазах.

Получим условие равновесия компонента в двух фазах. Общее условие равновесия в любой системе, выраженное через химические потенциалы компонентов, имеют вид [см. уравнение (II.168)]

$$\sum \mu_i \mathrm{d}n_i = 0, \tag{V.1}$$

Пусть в многокомпонентной равновесной системе компонент 1 переходит из фазы α в фазу β. Тогда изменения количества $\mathrm{d}n_i$ всех компонентов, кроме первого, равны нулю:

$$\mu_1^{(\alpha)}\mathrm{d}n_1^{(\alpha)} + \mu_1^{(\beta)}\mathrm{d}n_1^{(\beta)} = 0. \tag{V.2}$$

Если обозначить $\mathrm{d}n_1^{(\alpha)} = -\mathrm{d}n$ (так как $\mathrm{d}n$ молей компонента 1 уходят из фазы α), то $\mathrm{d}n_1^{(\beta)} = \mathrm{d}n$. Следовательно, $-\mu_1^{(\alpha)}\mathrm{d}n + \mu_1^{(\beta)}\mathrm{d}n = 0$. Отсюда $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$.

В общем случае для i-го компонента будем иметь

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)}. \tag{V.3}$$

При изменении внешних условий (p или T) на бесконечно малую величину химические потенциалы компонента также изменятся на бесконечно малую величину и условие равновесия в этих новых условиях запишется так:

$$\mu_i^{(\alpha)} + \mathrm{d}\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} + \mathrm{d}\mu_i^{(\beta)}. \tag{V.4}$$

Учитывая соотношение (V.3), получаем

$$\mathrm{d}\mu_i^{(\alpha)} = \mathrm{d}\mu_i^{(\beta)}. \tag{V.5}$$

Таким образом, условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

Согласно уравнению (II.167) условие самопроизвольного перехода i-го компонента из фазы α в фазу β выражается соотношениями

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}; \quad \mathrm{d}\mu_i^{(\alpha)} > \mathrm{d}\mu_i^{(\beta)}. \tag{V.6}$$

Условие гетерогенного равновесия между двумя конденсированными фазами может быть также выражено через парциальные фугитивности насыщенного пара компонента. Если фазы α и β являются конденсированными и каждая из них находится в равновесии с парообразной фазой (п), то согласно уравнению (V.4) имеем

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha,\text{п})}; \quad \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta,\text{п})}. \tag{V.7}$$

Если конденсированные фазы α и β находятся в равновесии, то справедливо также соотношение (V.5). Из (V.7) и (V.3) получаем

$$\mu^{(\alpha,\text{п})} = \mu^{(\beta,\text{п})}. \tag{V.8}$$

С учетом (II.177), заменяя химический потенциал на фугитивность, из (V.8), получаем

$$\mu_i^* + RT\ln f_i^{(\alpha)} = \mu_i^* + RT\ln f_i^{(\beta)},$$

отсюда

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}. \tag{V.9}$$

Если пары подчиняются законам идеальных газов, то парциальные фугитивности можно заменить парциальными давлениями:

$$p_i^{(\alpha)} = p_i^{(\beta)}. \tag{V.10}$$

Таким образом, условием фазового равновесия для данного компонента в гетерогенной системе может служить равенство парциальных давлений (фугитивностей) насыщенного пара этого компонента над всеми фазами.

Если равновесие для i-го компонента в гетерогенной системе, состоящей из двух фаз, отсутствует, то условие самопроизвольного перехода i-го компонента из фазы α в фазу β в соответствии с формулой (V.6) может быть выражено соотношением

$$f_i^{(\alpha)} > f_i^{(\beta)}, \tag{V.11}$$

или для идеального пара

$$p_i^{(\alpha)} > p_i^{(\beta)}. \tag{V.12}$$

§ V.2. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.), так и химические реакции.

Пусть система состоит из Ф фаз и содержит К компонентов, которые присутствуют во всех фазах. В равновесной системе температура и давление, а также химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы.

Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и концентрациями всех компонентов. Для определения состава любой фазы, содержащей К компонентов, достаточно указать содержание (К – 1) компонентов.

Для описания состояния Ф фаз системы требуется Ф (К – 1) переменных по составу и две переменные (температура и давление), характеризующие влияние внешних условий на состояние равновесия системы; следовательно, всего Ф (К – 1) + 2 переменных. Но не все эти переменные являются независимыми друг от друга, так как при равновесии распределение каждого компонента между различными фазами должно удовлетворять условию равенства его химических потенциалов во всех фазах.

Обозначим индексами 1, 2, 3, ..., К значения химических потенциалов, соответствующих компонентам 1, 2, 3, ..., К; индексами (1), (2), (3), ..., (Ф)

принадлежность их к соответствующим фазам. Составим уравнения, выражающие условие равенства химического потенциала для данного компонента в двух равновесных фазах:

$$\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)};\ \mu_1^{(1)}=\mu_1^{(3)};\ \mu_1^{(1)}=\mu_1^{(4)};\ \ldots;\ \mu_1^{(1)}=\mu_1^{(\Phi)},\ \text{т. е. } (\Phi-1)\ \text{уравнений}$$

$$\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)};\ \mu_2^{(1)}=\mu_2^{(3)};\ \mu_2^{(1)}=\mu_2^{(4)};\ \ldots;\ \mu_2^{(1)}=\mu_2^{(\Phi)},\ \text{т. е. } (\Phi-1)\ \text{уравнений}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\mu_K^{(1)}=\mu_K^{(2)};\ \mu_K^{(1)}=\mu_K^{(3)};\ \mu_K^{(1)}=\mu_K^{(4)};\ \ldots;\ \mu_K^{(1)}=\mu_K^{\Phi},\ \text{т. е. } (\Phi-1)\ \text{уравнений}$$

Очевидно, число таких уравнений для каждого компонента будет на единицу меньше числа фаз, находящихся в равновесии, т. е. равно $\Phi-1$. А общее число уравнений для всех К компонентов составит $(\Phi-1)K$. Эти уравнения связывают химические потенциалы компонентов и, следовательно, уменьшают число независимых переменных, характеризующих систему, на $(\Phi-1)K$.

Обозначив через С число независимых переменных или число степеней свободы, получаем

$$C=\Phi(K-1)+2-(\Phi-1)K$$

или

$$C=K-\Phi+2. \qquad (V.13)$$

Соотношение (V.3) называется основным законом фазового равновесия или правилом фаз Гиббса: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.*

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т. е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Из основного закона фазового равновесия следует, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз. При $C=0$ в равновесии находится наибольшее число фаз для данной системы.

При классификации систем их принято разделять по числу фаз на однофазные, двухфазные и т. д., по числу компонентов — на однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т. д.; по числу степеней свободы — на безвариантные ($C=0$), одновариантные ($C=1$), двухвариантные ($C=2$), трехвариантные ($C=3$) и т. д.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например электрические и магнитные поля, поле тяготения и т. п., то в уравнении (V.13) число внешних факторов будет больше двух. Обозначив через n число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе, получим

$$C=K-\Phi+n. \qquad (V.14)$$

Отсюда следует, что число фаз не может быть больше $K+n$ (при $C=0$), а в общем случае

$$\Phi\leqslant K+n,$$

так как число степеней свободы — число положительное (или равно нулю).

В некоторых системах изменение давления или температуры практически не влияют на равновесие. Так, небольшое изменение давления не влияет на

равновесие в конденсированных системах. При этом число степеней свободы уменьшается на единицу и уравнение (V.13) приобретает вид

$$C = K - \Phi + 1. \tag{V.15}$$

Равновесие чистого вещества в двух фазах одиокомпонентной системы. Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую. Сюда можно отнести плавление, испарение, кипение, возгонку и переход твердого тела из одной полиморфной модификации в другую. На основе соотношения (II.149) (для обратимых процессов) и уравнения (II.166) можно написать выражения для химического потенциала (одного моля) чистого вещества в первой и второй фазах:

$$\begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)}\,dT + V^{(1)}\,dp, \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)}\,dT + V^{(2)}\,dp. \end{aligned} \tag{V.16}$$

При равновесии между фазами выполняется условие $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ и из уравнения (V.16) получаем

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT}, \tag{V.17}$$

где $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Для обратимых изотермических переходов $\Delta S = \Delta H_{ф.п}/T$, где $\Delta H_{ф.п}$ — теплота фазового перехода; T — температура фазового перехода. Подставляя значение ΔS в (V.17), получаем выражение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{T\Delta V}, \tag{V.18}$$

называемое уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

Рассмотрим сначала применение уравнения Клапейрона — Клаузиуса к переходу между конденсированными фазами. Для процесса плавления перепишем (V.18) в таком виде

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{ф.п}}, \tag{V.19}$$

где dT/dp — изменение температуры плавления при изменении давления на единицу; T — температура плавления, К; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления; $\Delta V = V_ж - V_т$ — изменение объема в процессе плавления.

Знак производной dT/dp зависит от знака изменения объема при плавлении. Если $V_ж > V_т$ и $\Delta V > 0$, то $dT/dp > 0$, т. е. если при плавлении объем жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если $\Delta V < 0$, то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

Учитывая сравнительно слабую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, можно написать:

$$\frac{dT}{dp} \simeq \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{пл}}. \tag{V.20}$$

Для процессов испарения и сублимации уравнение Клапейрона — Клаузиуса (V.18) удобно представить в другом виде. Если рассматривать пар при

внешних условиях (T, p), достаточно удаленных от критической точки, то объем данного количества вещества в парообразном состоянии значительно больше его объема в жидком состоянии, т. е. $V_п \gg V_ж$; поэтому приращение объема

$$\Delta V = V_п - V_ж \qquad (V.21)$$

можно считать практически равным объему пара и заменить $\Delta V \approx V_п$. Для моля идеального пара или газа

$$V_п = RT/p. \qquad (V.22)$$

С учетом соотношений (V.21) и (V.22) уравнение (V.18) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}, \qquad (V.23)$$

где $\Delta H_{исп}$ — молярная теплота испарения.

Поскольку $\Delta H_{исп}$, R, T всегда положительны, производная $d \ln p/dT$ также всегда положительна, т. е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью всегда увеличивается.

В узком интервале температур можно принять приближенно величину $\Delta H_{исп}$ постоянной; при этом интегрирование выражения (V.23) дает

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \frac{1}{T}, \qquad (V.24)$$

где C — константа интегрирования.

Из уравнения (V.24) видно, что зависимость $\ln p$ от $1/T$ имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах $\ln p - 1/T$ можно вычислить теплоту испарения (или сублимации).

Интегрируя (V.23) в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от T_1 до T_2, получаем (считая $\Delta H_{исп} = \text{const}$)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \qquad (V.25)$$

При интегрировании уравнения (V.23) в широком интервале температур величину $\Delta H_{исп}$ нельзя считать постоянной.

Подставляя выражение (II.75) в (V.23) и интегрируя, получаем уравнение для вычисления давления насыщенного пара над жидкостью в широком интервале температур:

$$\ln p = \frac{1}{R}\left[\Delta a \ln T + \frac{1}{2}\Delta b T + \frac{1}{6}\Delta c T^2 + \frac{1}{12}\Delta d T^3 + \frac{1}{2}\Delta c' \frac{1}{T^2} - \frac{B}{T}\right] + I, \qquad (V.26)$$

где I — постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной; B — постоянная интегрирования. Нужно иметь в виду, что уравнением (V.26) можно пользоваться только в том интервале температур, для которого рассчитаны постоянные a, b, c, d, c' для температурной зависимости теплоемкости веществ (например, от 273 до 1500 К).

Пример V.1. Под давлением 0,1013 МПа лед плавится при 273 К. Удельный объем льда при 273 К равен 991,1 см^3/кг, а воды — 916,6 см^3/кг. Молярная теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Вычислить давление, при котором лед будет плавиться при 271 К.

Решение. По уравнению (V.20) вычислить величину dT/dp по известным значениям $\Delta H_{пл}$, T и ΔV. Удельная теплота плавления льда $\Delta H_{пл} = 6010 \cdot 10^3/18{,}01 = 333{,}6 \cdot 10^3$ Дж/кг. Изменение удельного объема при плавлении льда

$$\Delta V = V_{ж} - V_{т} = 916{,}6 - 991{,}1 = -74{,}5 \text{ см}^3 = -74{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3;$$

знак минус показывет, что при плавлении льда объем системы уменьшается (вода тяжелее льда). Таким образом,

$$dT/dp = -273 \cdot 74{,}5 \cdot 10^6/(333{,}6 \cdot 10^3) = -0{,}061 \cdot 10^{-9} \text{ К/Па} = -0{,}061 \text{ К/МПа}.$$

Отрицательное значение dT/dp показывает, что при увеличении давления ($dp > 0$) температура плавления понижается ($dT < 0$).

Давление, при котором лед будет плавиться при 271 К, найдем из уравнения $\Delta p = \Delta T / \frac{dT}{dp}$.

Подставив числовые значения, получаем

$$\Delta p = -2/-0{,}0612 = 33{,}7 \text{ МПа};$$
$$p = p_0 + \Delta p = 0{,}1 + 33{,}7 = 33{,}8 \text{ МПа}.$$

§ V.3. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из них является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах, существует белое и серое олово, известен белый, фиолетовый и черный фосфор. Каждая модификация устойчива в определенном интервале температуры и давления. Согласно (V.13) при $К = 1$ число степеней свободы будет

$$С = 3 - Ф. \qquad (V.27)$$

Таким образом, число равновесных фаз не может быть больше трех, т. е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от ее состава, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой.

На рис. V.1 приведена диаграмма состояния воды в области средних давлений (до нескольких десятых МПа). Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды — пару, жидкости или льду. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами. Кривая *OC* характеризует зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры и называется кривой испарения; кривая *OB* — зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления и называется кривой плавления; кривая *OA* — зависимость плавления насыщенного пара льда от температуры и называется кривой возгонки. Точка *O* выражает условия одновременного равновесия между паром, льдом и жидкой водой.

Для однофазной области, обозначенной, например, точкой *1*, число степеней свободы $С = 3 - 1 = 2$. Это означает, что в известных пределах можно изменять независимо температуру и давление и это не вызовет изменения числа и вида фаз системы.

В точке *2* число степеней свободы $С = 3 - 2 = 1$. Это указывает на возможность произвольного изменения или температуры, или давления. При этом вторая переменная должна изменяться в соответствии с первой согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Кривая *OC* описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса (V.23) для процесса испарения. Кривая *OB* отвечает уравнению (V.19) для процесса плавления, а кривая *OA*, характеризующая процесс возгонки льда, может быть также описана уравнением (V.23). Кривая

OD определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой. Такое состояние неустойчиво, так как переохлажденная вода всегда обладает бóльшим давлением пара, т. е. бóльшим химическим потенциалом, чем лед при той же температуре [см. уравнение (V.12)]. Переохлажденная вода находится в метастабильном равновесии с паром. При внесении в такую воду нескольких кристалликов льда произойдет быстрое замерзание ее.

В точке O в равновесии сосуществуют три фазы и число степеней свободы $C=3-3=0$, т. е. система безвариантна. Это означает, что фазы воды могут находиться в равновесии только при определенных условиях: $p=6{,}1$ гПа и $T=273{,}1576$ К (0,0076 °С). При атмосферном давлении (1013 гПа) лед тает при более низкой температуре, чем в тройной точке. Это объясняется тем, что кривая равновесного сосуществования воды и льда наклонена влево и удельный вес льда больше, чем воды. Поэтому в соответствии с уравнением (V.19) при давлении 1013 гПа температура плавления льда ниже, чем при давлении 6,1 гПа в тройной точке (см. рис. V.1); при этом система двухфазная (вода и лед), так как при давлении больше 6,1 гПа парообразная фаза существовать не может.

Если к системе в тройной точке подводить теплоту, то она будет расходоваться на плавление льда, но ни температура, ни давление пара не изменятся до тех пор, пока в системе сосуществуют три фазы, так как $C=0$. Когда весь лед расплавится, то останутся две равновесные фазы: жидкость и пар; система становится одновариантной ($C=1$) и при дальнейшем нагревании процесс пойдет в соответствии с кривой испарения OC. Охлаждение системы в тройной точке вызовет образование льда, и пока вся вода не превратится в лед, температура и давление пара будут оставаться постоянными; при дальнейшем охлаждении системы, когда останутся две фазы (лед и пар), система станет одновариантной и процесс конденсации пара пойдет в соответствии с кривой OA. На рис. V.2 представлена диаграмма состояния воды при высоких давлениях. Лед имеет шесть модификаций I — VII. Ранее предполагалось существование модификации лед IV, что в дальнейшем не подтвердилось. Наименьшей плотностью обладает обычный лед I, устойчивый при невысоких давлениях; его плотность меньше плотности воды, что следует из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (V.19), так как кривая равновесия лед I — жидкая вода наклонена влево, т. е. с повышением давления температура его плавления

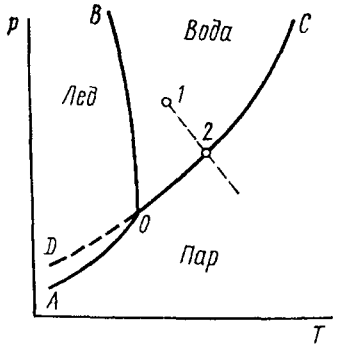


Рис. V.1. Диаграмма состояния воды при средних давлениях (до 1 МПа)

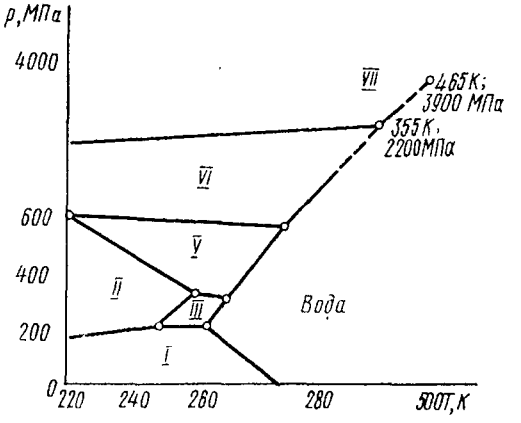


Рис. V.2. Диаграмма состояния воды при высоких давлениях (до 4000 МПа)

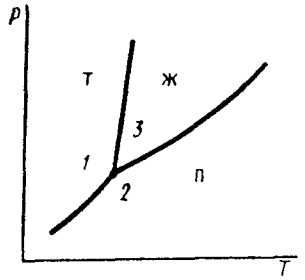


Рис. V.3. График к примеру V.2

понижается. Обычный лед обладает очень рыхлой кристаллической структурой, но при высоких давлениях он переходит в более плотные кристаллические модификации. Лед II находится в равновесии только с твердыми фазами I, III и V, остальные же модификации льда — в равновесии как с твердыми фазами, так и с водой. Модификации льда III — VII обладают бо́льшей плотностью, чем жидкая вода; поэтому их кривые плавления в соответствии с уравнением (V.23) имеют на диаграмме наклон вправо. Плотность льда VI при 273 К почти в 1,5 раза больше, чем льда I.

В рассмотренной диаграмме имеется семь тройных точек, отвечающих безвариантным системам. Каждой из них соответствуют определенные температура и давление.

Пример V.2. Показать с помощью фазовой диаграммы в координатах p, T (рис. V.3) соотношение удельных объемов для фаз *1*, *2* и *3* однокомпонентной системы вблизи тройной точки. Фаза *1* — твердое состояние; фаза *2* — пар; фаза *3* — жидкость.

Решение. Из рис. V.3 видно, что для фазовых переходов *1→2*; *1→3*; и *3→2* производные $dp/dT>0$, следовательно, больше нуля и правая часть уравнения (V.18). Для всех трех фазовых переходов имеем $\Delta H_{ф.п}0$, так как процессы плавления и превращения в пар жидких и твердых тел являются процессами эндотермическими. На основании уравнения (V.18) находим:

для фазового перехода *1→2* $\Delta V=V_2-V_1>0$, т. е. $V_2>V_1$;

для перехода *1→3* $\Delta V=V_3-V_1>0$, т. е. $V_3>V_1$;

для перехода *3→2* $\Delta V=V_2-V_3>0$, т. е. $V_2>V_3$.

Таким образом, $V_2>V_3>V_1$.

§ V.4. Моно- и энантиотропные фазовые переходы

Если твердое вещество может образовывать несколько кристаллических полиморфных модификаций, то на диаграмме состояний p — T следует различать моно- и энантиотропные фазовые переходы между ними (рис. V.4).

Энантиотропные превращения. *Полиморфное превращение, когда данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий,* например температуры, *переходит в другую модификацию и при восстановлении прежних условий возвращается в первоначальную форму, называется энантиотропным*

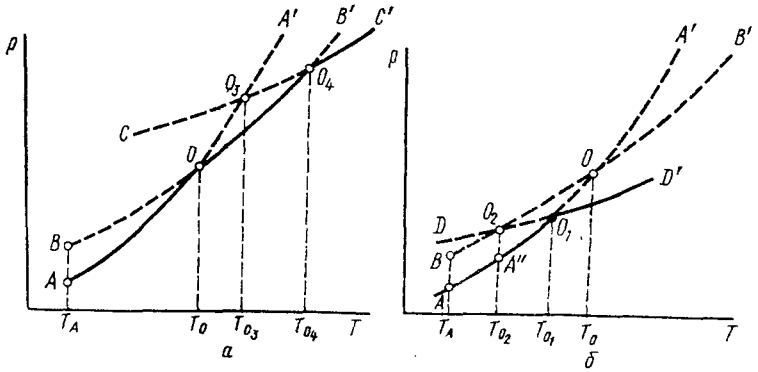


Рис. V.4. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропными (*а*) и монотропными (*б*) фазовыми превращениями

превращением. При этом температура взаимного перехода (точка O) обеих полиморфных модификаций расположена ниже их температур плавления (точки O_3 и O_4 на рис. V.4, *а*). Кривая равновесия жидкость — пар CC' расположена выше точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия соответственно α- и β-полиморфных модификаций с паром (см. рис. V.4, *а*). В интервале температур, соответствующих точкам A и O на рис. V.4,*а*, более устойчива α-модификация, так как давление пара на участке AO ниже, чем на участке BO. В интервале температур между точками O и O_4 более устойчивой является β-модификация, которой соответствует кривая BB'. Между точками O_4 и C' устойчивой является жидкая фаза (кривая CC'). Участки кривых, расположенные выше кривой AOO_4C', соответствуют неустойчивым метастабильным равновесным состояниям (отрезки BO, OA', CO_4, O_4B'). При повышении температуры выше T_0 более устойчивой будет β-модификация и α-модификация переходит в β-модификацию. При понижении температуры ниже T_0 происходит обратный переход.

Примером энантиотропного превращения может служить переход ромбической серы в моноклинную и обратно. Если ромбическую серу $S_р$ нагревать, то выше 368,5 К она будет превращаться в моноклинную серу $S_м$; при 368,5 К обе формы находятся в равновесии. Сера может находиться в четырех фазах: парообразной, жидкой и двух кристаллических, условия существования которых приведены на диаграмме состояния серы (рис. V.5). На диаграмме имеются четыре области $S_р$, $S_м$, $S_ж$ и $S_п$, отвечающие устойчивому существованию четырех фаз серы. На диаграмме имеются четыре тройные точки. В точке A при 368,5 К ромбическая сера $S_р$ превращается в моноклинную $S_м$. Эта точка отвечает безвариантному равновесию трех фаз: двух твердых ($S_р$ и $S_м$) и одной газообразной и называется точкой превращения. В точке C при 393 К моноклинная сера плавится; здесь осуществляется безвариантное равновесие трех фаз серы: жидкой, твердой $S_м$ и парообразной. В точке B в равновесии с жидкой серой $S_ж$ находятся две ее кристаллические модификации. В точке O сосуществуют перегретая ромбическая сера (кривая OB); переохлажденная жидкая сера (кривая OC) и пар (кривая AO), давление которого выше давления пара, равновесного с моноклинной серой (кривая AC). Такой пар будет пересыщенным относительно пара, равновесного с $S_м$. В точке O три неустойчивые фазы образуют метастабильную, малоустойчивую систему.

Кривая AB показывает, как изменяется температура превращения $S_р \rightleftarrows S_м$ с изменением давления. Кривая CB характеризует изменение температуры плавления $S_м$ с изменением давления: с повышением давления температура плавления $S_м$ увеличивается и поэтому кривая CB имеет наклон вправо. Из уравнения (V.19) Клапейрона — Клаузиуса следует, что для процесса плавления величина ΔV положительна, т. е. удельный объем жидкой серы больше удельного объема $S_м$. Кривые DA, AC и CF характеризуют равновесия $S_р$ — $S_п$, $S_м$ — $S_п$ и $S_ж$ — $S_п$.

Кривые AO, OC и OB относятся к метастабильным равновесиям. При давлении больше 130 МПа сера ромбическая превращается при нагревании в жидкую фазу, минуя фазу $S_м$, которая является устойчивой только в области ABC.

Монотропные превращения. *Полиморфное превращение, когда самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход неосуществим, называется монотропным превращением*. При этом точка взаимного перехода O обеих полиморфных модификаций расположена выше температуры их плавления O_1 и O_2 (рис. V.4, *б*).

Кривая равновесия жидкость — пар DD' расположена ниже точки O пересечения кривых AA' и BB' равновесия двух полиморфных модификаций с паром. На участке кривой AO_1 устойчива α-модификация, так как

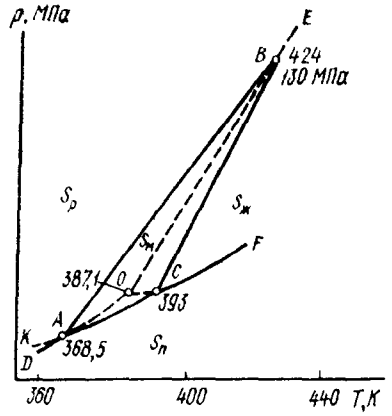


Рис. V.5. Диаграмма состояния серы

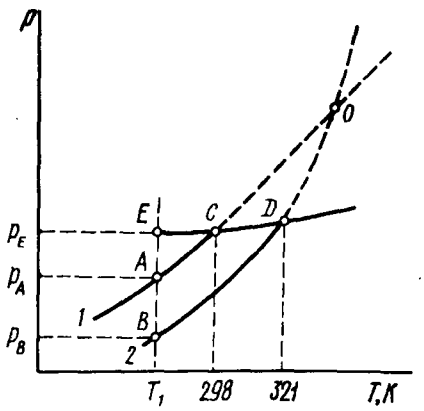


Рис. V.6. Диаграмма монотропных превращений бензофенона

в интервале температур $T_A - T_{O_1}$ давление пара β-модификации (кривая BB') и жидкости (кривая DD') выше, чем α-модификации (кривая AA'). На участке кривой O_1D' устойчивым является жидкое состояние. β-Модификация при всех температурах между точками B и O_2 неустойчива, так как давление пара этой модификации на участке BO_2 выше давления пара α-модификации на участке AA'' при одинаковых температурах. Поэтому метастабильная β-модификация превращается в устойчивую α-модификацию. Обратный процесс невозможен, так как в точке O_1 происходит плавление устойчивой α-модификации при температуре ниже температуры равновесия T_0 обеих модификаций.

Примером монотропного превращения служит бензофенон $(C_6H_5)_2CO$, диаграмма состояния которого представлена на рис. V.6. У бензофенона α-модификация, плавящаяся при 298 К, всегда метастабильна и может самопроизвольно превращаться только в β-модификацию, плавящуюся при 321 К, но не обратно. Кривая AC характеризует равновесие между α-модификацией и паром; кривая BD — равновесие между β-модификацией и паром. Обе модификации при атмосферном давлении плавятся соответственно в точках C и D.

Давление пара α-модификации во всей области существования ее кристаллов выше давления пара β-модификации. Поэтому самопроизвольное превращение возможно лишь в направлении от α- к β-модификации. При фазовых переходах сначала образуется менее устойчивая модификация, т. е. процесс идет по ступеням (правило ступеней Оствальда). В рассматриваемом случае при переохлаждении жидкого бензофенона до температуры T_1 (точка E; давление пара p_E) из него сначала выделяются кристаллы метастабильной α-фазы (точка A; давление пара p_A), которые затем при дальнейшем охлаждении переходят в кристаллы β-фазы (точка B; давление пара p_B).

Б. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ V.5. Физико-химический анализ. Термический анализ

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи физико-химического анализа.

В основе физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы

и факторами, определяющими ее равновесие. В качестве изучаемых свойств могут быть выбраны: тепловые, электрические, оптические, механические и др. Найденные из опыта зависимости изображают в виде диаграмм состояния состав — свойство. Для двухкомпонентных систем свойства откладывают обычно на оси ординат, а состав — на оси абсцисс.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз и др.

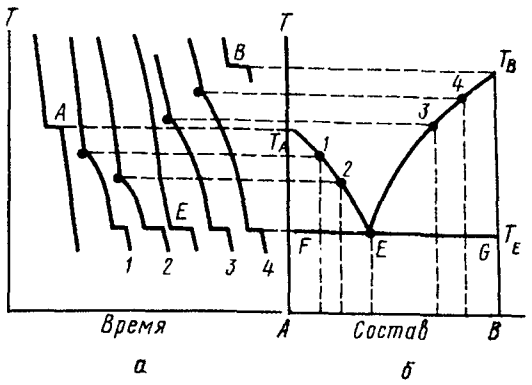


Рис. V.7. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Исследование диаграмм основано на принципах непрерывности и соответствия, введенных в химию Н.С. Курнаковым. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

Согласно принципу соответствия каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидкостных смесей, минералогии и других областях науки и техники.

Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа является термический анализ, который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. На рис. V.7 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа. На рис. V.7, *а* представлены кривые охлаждения расплавов или растворов различного состава. По кривым охлаждения построена диаграмма состояния двухкомпонентной системы (рис. V.7, *б*). К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся диаграммы с эвтектикой, с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями, с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

Из основного закона равновесия фаз Гиббса следует, что для двухкомпонентной системы с конденсированными фазами при постоянном давлении число степеней свободы в соответствии с уравнением (V.15) при $K=2$ равно

$$C=3-\Phi. \qquad (V.28)$$

При этом число равновесных фаз не может быть больше $\Phi=3$ (при $C=0$), а число степеней свободы не может быть больше $C=2$ (при $\Phi=1$). Переменными являются температура и состав фаз.

§ V.8. Системы с эвтектикой

Одним из основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем является диаграмма состояния с эвтектикой, приведенная на рис. V.8, *а*. Такую диаграмму состояния дают компоненты А и В, которые в твердом виде не образуют между собой химическое соединение или твердый раствор. Диаграмма состояния рассматривается для расплава. Все сказанное о ней справедливо также для раствора.

Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками T_A и T_B. Кривая T_AE соответствует составу расплава; каждая точка на ней характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества А, т. е. показывает растворимость вещества А в расплаве при данной температуре. Кривая T_BE указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества В; каждая точка на кривой T_BE отражает растворимость вещества В в расплаве. Кривые T_AE и T_BE называются **линиями ликвидуса**.

Точка E пересечения кривых T_AE и T_BE показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества А и вещества В. Точка E называется эвтектической точкой. Расплав, соответствующий точке E, называется эвтектическим расплавом, а температура T_E называется эвтектической температурой. *Смесь кристаллов веществ А и В, которая одновременно выпадает при температуре T_E, называется твердой эвтектикой.* Твердая эвтектика состоит из двух твердых фаз (кристаллов А и В).

Каждая точка на прямой FG показывает состав системы, состоящий из расплава (точка E), и двух твердых фаз: кристаллов А и В. Линия FG называется **эвтектической прямой** или **линией солидуса**. Ниже этой прямой жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса T_AE и ET_B и солидуса FG диаграмма делится на четыре участка (рис. V.8, *а*). Площадь выше линии ликвидуса T_AET_B — одна фаза (расплав). Остальные — три площади: T_AFE — расплав + кристаллы А; T_BGE — расплав + кристаллы В; $AFGB$ — смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой M на диаграмме (рис. V.8, *а*). Фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом.

В точке M имеем двухвариантную систему $\Phi = 1$ и $C = 3 - 1 = 2$, т. е. можно менять произвольно температуру и состав расплава (в определенных пределах), не меняя числа фаз.

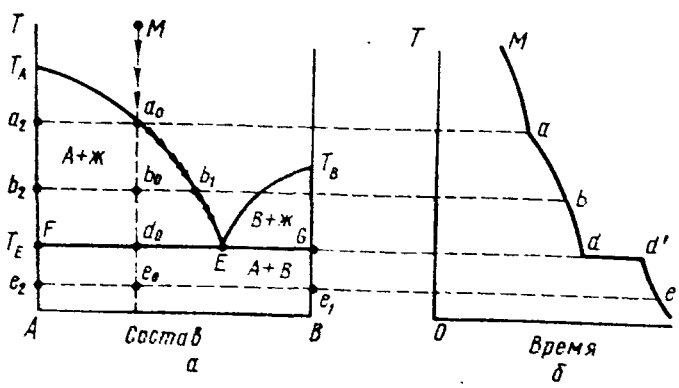


Рис. V.8. Диаграмма состояния системы с эвтектикой

При понижении температуры до точки a_0 (точнее, до температуры немного ниже точки a_0) начинается выпадение первых кристаллов вещества А. При этом $Ф=2$ и $С=3-2=1$, т. е. имеем одновариантную систему. Это значит, что можно менять произвольно только температуру, а состав расплава при каждой температуре определяется кривой $T_A E$.

При дальнейшем охлаждении системы продолжается понижение температуры и выпадение кристаллов А из расплава. В результате расплав обогащается компонентом В. В фигуративной точке b_0 система продолжает оставаться двухфазной одновариантной. Для определения состава расплава проводим через точку b_0 горизонтальную линию $b_2 b_1$, которая называется коннодой. По точкам b_2 и b_1 определяют температуру и состав равновесных (сопряженных) фаз: точка b_2 — состав твердой фазы (кристаллы А); точка b_1 — состав расплава.

Кривая охлаждения на рис. V.8, *б* в интервале температур между точками *a* и *d* опускается более полого, чем на участке *Ma*. Это объясняется тем, что при кристаллизации вещества А из расплава выделяется теплота, которая замедляет падение температуры. При дальнейшем охлаждении температура понижается до эвтектической температуры T_E (рис. V.8,*а*) и система достигает фигуративной точки d_0. При этом состав расплава в точке *E* становится эвтектическим и начинается выпадение твердой эвтектики, т. е. смеси кристаллов А и В.

В точке d_0 (после выпадения первых кристаллов В) находятся в равновесии три фазы: одна жидкая и две твердые ($Ф=3$) и число степеней свободы равно $С=3-3=0$, т. е. в точке d_0 имеется безвариантная трехфазная двухкомпонентная система. Значение $С=0$ показывает, что три данные фазы могут находиться в равновесии только при вполне определенных условиях, когда температура равна эвтектической температуре T_E, а раствор имеет эвтектический состав (точка *E*). Ни температуру, ни состав расплава нельзя менять произвольно, не меняя числа фаз. Согласно закону фазового равновесия Гиббса кристаллизация эвтектики из раствора должна происходить при постоянной температуре. Кроме того, соотношение масс кристаллов А и В в выпадающей эвтектике должно быть таким же, как и массовое содержание веществ А и В в расплаве эвтектического состава. На кривой охлаждения (рис. V.8, *б*) выпадение твердой эвтектики представлено прямой dd'. В связи с тем, что кристаллы А и В при кристаллизации твердой эвтектики выпадают одновременно и у них нет условий для роста, твердая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение. Застывший расплав состава d_0 (при температуре ниже T_E) состоит из сравнительно крупных кристаллов А, которые выпадали в интервале температур между точками a_0 и d_0 и мелкокристаллической смеси кристаллов А и В в твердой эвтектической смеси.

Процесс кристаллизации в фигуративной точке d_0 при температуре T_E заканчивается полным застыванием жидкого расплава. После исчезновения в системе жидкой фазы остаются две твердые фазы (кристаллы А и В; $Ф=2$); число степеней свободы становится равным $С=3-2=1$. Это означает, что температура может меняться произвольно, так как состав фаз перестал быть переменным (имеются две твердые фазы из чистых веществ А и В). В точке e_0 продолжается охлаждение двух твердых фаз ($С=1$).

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее исчезновения, называется путем кристаллизации. На рис. V.8, *а* путь кристаллизации при охлаждении расплава *M* изображается кривой $Ma_0 b_1 E$.

На рис. V.9 представлена диаграмма состояния системы H_2O — KCl

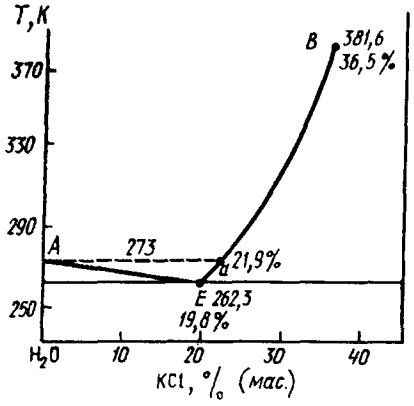


Рис. V.9. Диаграмма состояния системы вода — хлорид калия

с эвтектикой*. При 283 К растворимость KCl в воде 21,9% (точка *a*). При 381,6 К и 0,1013 МПа насыщенный раствор KCl, содержащий 36,5% соли, закипает, поэтому дальнейший ход кривой *EaB* обрывается.

При смешении льда (или снега) с кристаллами KCl лед начинает таять, соль растворяется в воде и при достаточном количестве льда и соли образуется трехфазная система, состоящая из льда, кристаллов KCl и раствора KCl. В трехфазной системе число степеней свободы равно $C=3-3=0$. Таким образом, три фазы могут существовать при эвтектической температуре 262,3 К и составе раствора 19,8% KCl. Поэтому пока в системе имеются три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура 262,3 К. На этом принципе основано применение холодильных смесей.

§ V.7. Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями. Правило рычага

Если компоненты A и B могут образовать твердое химическое соединение AB, плавящееся без разложения, т. е. конгруэнтно, то на диаграмме состояния, приведенной на рис. V.10, кривая ликвидуса образует максимум в точке *C*, когда состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы. В общем случае состав твердого химического соединения A_mB_n. Для простоты оно обозначается AB. По обе стороны от точки *C* находятся эвтектики *E* и E_1. Если состав системы находится между чистым компонентом A и химическим соединением AB, то при эвтектической температуре T_E расплав состава y_E сосуществует с кристаллами A и AB. Если состав системы лежит между химическим соединением AB и компонентом B, то при температуре, соответствующей эвтектической точке E_1, расплав состава y_{E_1} сосуществует с кристаллами AB и B. Таким образом, рассматриваемая диаграмма состояния представляет собой сочетание двух диаграмм состояния с эвтектикой A — AB и AB — B.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой *M* и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения AB. При этом составе число независимых компонентов равно единице, так как система может быть образована из одного химического соединения AB. При температуре T_C из расплава выпадают кристаллы AB ($\Phi=2$) и число степеней свободы $C=1-2+1=0$, т. е. система безвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

Твердое химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонентов правильно чередуются, причем соотношение между компонентами в кристаллической решетке повсюду одно и то же.

На рис. V.11 приведена диаграмма состояния системы магний — медь с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями, на которой имеются два максимума на кривой ликвидуса. Максимум при 843 К отвечает соединению

*В интервале от 262,5 до 266,5 К обнаружено существование моногидрата $KCl \cdot H_2O$. Для простоты рис. V.9 моногидрат не указан на фазовой диаграмме.

$CuMg_2$, а максимум при 1070 К — соединению CuMg. Диаграмму этой системы можно представить в виде диаграмм состояния с эвтектикой для трех систем: Cu — Cu_2Mg; Cu_2Mg — $CuMg_2$; $CuMg_2$ — Mg.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой компоненты А и В могут образовать соединение АВ, плавящееся инконгруэнтно, т. е. с разложением, приведена на рис. V.12. Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение АВ устойчиво только ниже температуры T_C. Поэтому при малейшем повышении температуры это твердое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы компонента В и расплав состава y (точка C). При охлаждении расплава состава M в точке a_0, находящейся на линии ликвидуса CB, начнется выделение кристаллов компонента В. В интервале температур между точками a_0 и b_0 система является двухфазной и одновариантной: $C-3-2=1$.

В точке b_0 при температуре T_C начинается и продолжается кристаллизация соединения АВ, состав которого соответствует y_2 (точка D). При этом в равновесии находятся три фазы: расплав, кристаллы АВ и В; причем

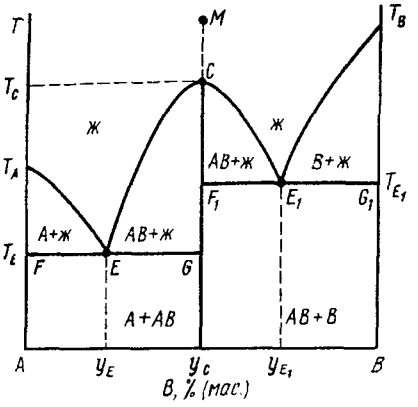


Рис. V.10. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

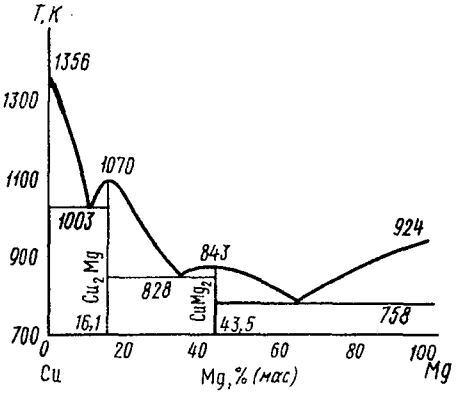


Рис. V.11. Диаграмма состояния системы медь — магний

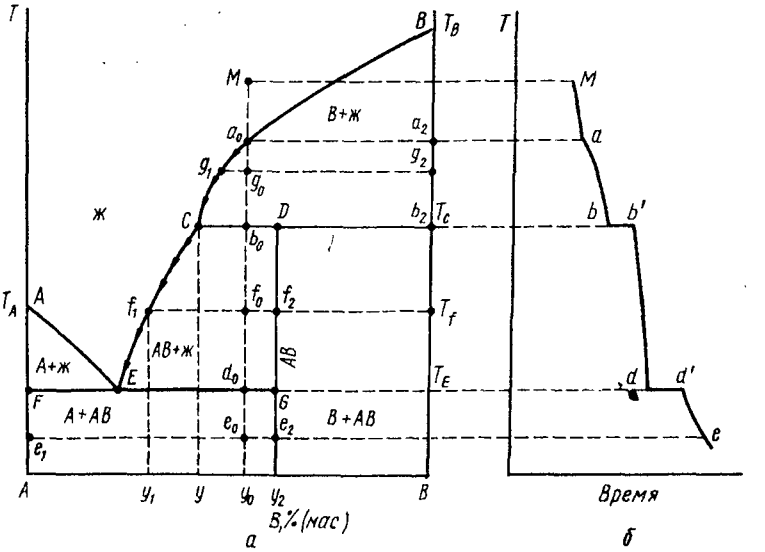


Рис. V.12. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно

число степеней свободы равно нулю: $C=3-3=0$, что указывает на постоянство температуры C_C, состава раствора y (точка C) и состава химического соединения y_2 (точка D).

Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией AB ранее выпавшие кристаллы B должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента B в расплаве. Точка C называется перитектикой (или переходной), температура T_C — перитектической температурой и расплав — перитектическим расплавом. В перитектической точке, так же как и в эвтектической, в равновесии находятся расплав и две твердые фазы. Однако процессы при охлаждении трехфазной системы существенно различаются. *В эвтектической точке одновременно выпадают две твердые фазы, а в перитектической точке одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется.* На кривой охлаждения при перитектической температуре наблюдается горизонтальный участок (линия bb' на рис. V.12, *б*).

Процесс охлаждения в точке b_0 (рис. V.12, *а*) заканчивается растворением всех ранее выпавших кристаллов B. Остается двухфазная система, состоящая из расплава и кристаллов AB. Число степеней свободы $C=3-2=1$. Температура при охлаждении двухфазной системы понижается и из расплава выпадают кристаллы AB. При этом каждой температуре соответствует определенный состав расплава (кривая CE). Дальнейшее охлаждение расплава (фигуративные точки f_0, d_0, e_0) описывается диаграммой состояния A — AB с эвтектикой.

Диаграмма состояния позволяет не только определить число равновесных фаз и их состав, но и соотношение между массами различных фаз при помощи так называемого правила рычага. Фигуративной точке f_0 соответствует система, содержащая y_0, % (мас.) компонента B. Эта система состоит из двух фаз: кристаллов AB (точка f_2) и расплава (точка f_1), в которых содержание компонента B составляет соответственно y_2 и y_1 % (мас.). Общий материальный баланс можно представить в виде уравнения

$$m_0=m_1+m_2, \tag{V.29}$$

где m_0 — масса всей системы; m_2 и m_1 — массы кристаллов AB и расплава соответственно.

Материальный баланс компонента B можно описать уравнением

$$m_0\frac{y_0}{100}=m_1\frac{y_1}{100}+m_2\frac{y_2}{100}. \tag{V.30}$$

Исключая m_0 из уравнений (V.29) и (V.30), получаем соотношение

$$\frac{m_2}{m_1}=\frac{y_0-y_1}{y_2-y_0}, \tag{V.31}$$

называемое правилом рычага.

Так как y_0-y_1 равно отрезку (f_0f_1) и y_2-y_0 равно отрезку (f_0f_2), правило рычага можно записать так: $m_2/m_1=(f_0f_1)/(f_0f_2)$, откуда $m_2\cdot$ отрезок $(f_0f_2)=m\cdot$ отрезок (f_0f_1).

Название «правило рычага» связано с формальным сходством уравнений (V.31) с уравнением для рычага в механике, если отрезок f_1f_2 отождествить с рычагом с опорой в точке f_0, а массы фаз m_1 и m_2 — с грузами на концах рычага.

Решая совместно уравнения (V.31) и (V.29), можно найти две неизвестные величины m_1 и m_2, если заданы m_0, y_1 и y_2.

Примером диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением может служить диаграмма состояния Na_2SO_4 — H_2O (рис. V.13).

Кривая E_1B характеризует зависимость растворимости $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ от температуры. Из рис. V.13 видно, что растворимость $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в воде с повышением температуры растет до перитектической температуры 305,5 К, при которой декагидрат сульфата натрия разлагается по уравнению

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SO_4 + 10H_2O$$

После разложения декагидрата в равновесии находятся безводный сульфат натрия и насыщенный раствор. При дальнейшем повышении температуры концентрация Na_2SO_4 в растворе уменьшается в соответствии с кривой BC. Это объясняется тем, что растворение Na_2SO_4 в воде сопровождается выделением теплоты. Поэтому с ростом температуры его растворимость согласно принципу подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна понижается.

Кривая E_2D описывает зависимость растворимости неустойчивого гептагидрата $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, который может существовать в области температур от 269,6 до 297,4 К. Гептагидрат при всех температурах является метастабильной фазой. Он образуется в результате перенасыщения растворов и легко переходит в устойчивые фазы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ или Na_2SO_4.

В молекулах $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ содержится 44,1% Na_2SO_4, в отщепленной же воде при 305,5 К может быть не более 33% Na_2SO_4, т. е. в ней не может раствориться весь Na_2SO_4, образовавшийся при разложении декагидрата.

На рис. V.14 изображена фазовая диаграмма системы хлорид натрия — вода, в которой может возникать плавящееся инконгруэнтно соединение $NaCl \cdot 2H_2O$. Выясним смысл точек, линий и площадей на диаграмме.

Кристаллогидрат $NaCl \cdot H_2O$ образуется при температуре ниже 273,3 К; он относится к соединениям, плавящимся с разложением. Это связано с тем, что двух молей жидкой воды, полученной при плавлении одного моля $NaCl \cdot 2H_2O$, недостаточно для полного растворения одного моля NaCl, поэтому часть хлорида натрия остается в кристаллическом состоянии в равновесии с насыщенным раствором NaCl. (В кристаллогидрате $NaCl \cdot 2H_2O$ содержится 62% NaCl, в насыщенном же растворе ниже 273,3 К может содержаться максимум 26,8% NaCl.)

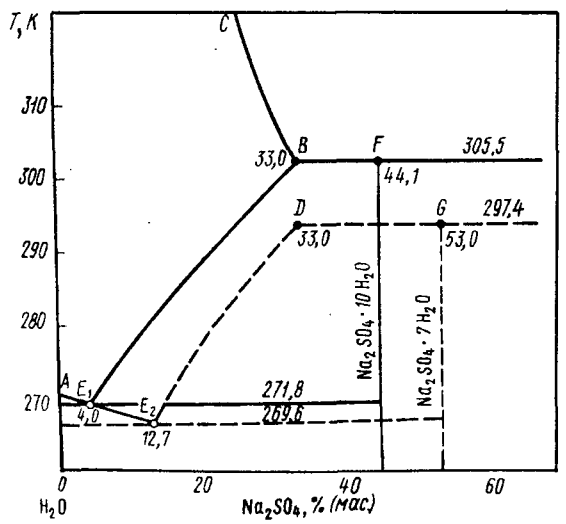
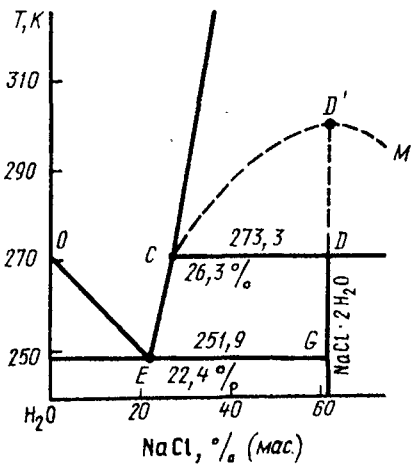


Рис. V.13. Диаграмма состояния системы вода — сульфат натрия



V.14. Диаграмма состояния системы вода хлорид натрия

Точка O — температура замерзания воды 273,15 К при $p = 1013$ МПа. Точка E — эвтектика, состоящая из кристаллов льда, кристаллов $NaCl \cdot 2H_2O$ и насыщенного раствора хлорида натрия с 22,4% NaCl; эвтектическая температура 251,9 К.

Точка C — перитектическая точка (273,3 К; 26,3% NaCl); эта точка начала частичного плавления кристаллогидрата $NaCl \cdot 2H_2O$.

Если бы кристаллогидрат обладал конгруэнтными свойствами (см. рис. V.10), то полное плавление кристаллов $NaCl \cdot 2H_2O$ должно было бы произойти в точке D'. Этого на самом деле не происходит, поэтому линия $SD'M$ нанесена пунктиром.

В интервале температур между эвтектической точкой E и перитектической точкой C насыщенный раствор NaCl внутри площади $ECD'G$ находится в равновесии с кристаллами $NaCl \cdot 2H_2O$, которые при 273,3 К плавятся инконгруэнтно, т. е. с разложением на кристаллы NaCl и насыщенный раствор хлорида натрия.

Растворимость NaCl с повышением температуры изменяется очень мало: при 273,3 К она составляет 26,3%, а при 303,1 К — 26,6%.

В рассмотренной системе в равновесии сосуществуют три фазы: лед, кристаллы $NaCl \cdot 2H_2O$ и насыщенный раствор NaCl при эвтектической температуре 251,9 К и составе раствора с 22,4% NaCl. Согласно уравнению (V.15) для такой системы число степеней свободы $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Пока в системе имеются три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура 251,9 К.

На этом принципе основано получение часто применяемой холодильной смеси из льда и кристаллов соли (NaCl).

При смешении соли со льдом неравновесная система лед — кристаллы NaCl будет стремиться перейти в равновесное трехфазное состояние, что повлечет за собой понижение температуры до 251,9 К (−21,2 °С).

§ V.8. Системы с твердыми растворами, компоненты которых взаимно неограниченно и ограниченно растворимы

Твердыми растворами называют однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов. Различают твердые растворы двух типов: внедрения и замещения. В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Растворы внедрения получаются, например, при растворении в металлах неметаллов — бора, углерода, водорода, азота. В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента (изоморфизм*).

В твердых растворах замещения тип решетки и число атомов сохраняются, но изменяются ее объем и плотность. Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение ряда условий. Например, для соединений с ионными кристаллическими решетками требуется аналогия химического строения компонентов, равенство знаков зарядов ионов, возможная близость радиусов ионов, сходство симметрии и размеров кристаллических ячеек. Частицы двух изоморфных компонентов замещают друг друга в узлах кристаллической решетки совершенно хаотично.

---

*Изоморфизмом называется свойство атомов или ионов химических соединений замещать друг друга в кристаллической решетке.

Твердые растворы могут получаться как из химических соединений (например, K_2SO_4 и Rb_2SO_4; $KMnO_4$ и $KClO_4$), так и из простых веществ (например, Cu и Au; Ag и Pt). К твердым растворам относятся бертоллиды, кристаллическая структура которых отличается от кристаллических структур исходных компонентов.

Бертоллидами называют твердые фазы переменного состава, которые характеризуются максимумом (или минимумом) на линиях ликвидуса и солидуса, не отвечающим определенному химическому соединению со стехиометрическим отношением компонентов.

Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов A и B в жидком и твердом состояниях представлена на рис. V.15. Ниже линии солидуса $T_A c_0 T_B$ находится область существования твердых растворов; выше линии ликвидуса $T_A c_0 T_B$ расположена область жидких растворов; между линиями солидуса и ликвидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. Рассмотрим охлаждение расплава, обозначенного фигуративной точкой M. При температуре T_a в точке a_0 начинается кристаллизация твердого раствора и образуется двухфазная система, состоящая из расплава состава y_0, находящегося в равновесии с твердым раствором состава y_3. В интервале температур от T_a до T_c число степеней свободы равно единице ($C=3-2=1$) и каждой температуре соответствуют определенные составы жидкого и твердого растворов. Например, система состава y_0 в фигуративной точке b_0 состоит из двух фаз: жидкого раствора состава y_1 (точка b_1) и твердого раствора состава y_2 (точка b_2).

Согласно правилу рычага [см. уравнение (V.31)] для фигуративной точки b_0

$$\frac{m_1}{m_2}=\frac{y_2-y_1}{y_0-y_1}; \qquad \text{(V.32)}$$

$$m_1+m_2=m_0, \qquad \text{(V.33)}$$

где m_0 — масса расплава; m_1 и m_2 — массы расплава и твердого раствора. Полное затвердение расплава произойдет при температуре T_c; при этом состав y_0 твердого раствора (точка c_0) соответствует составу y_0 исходного расплава a_0.

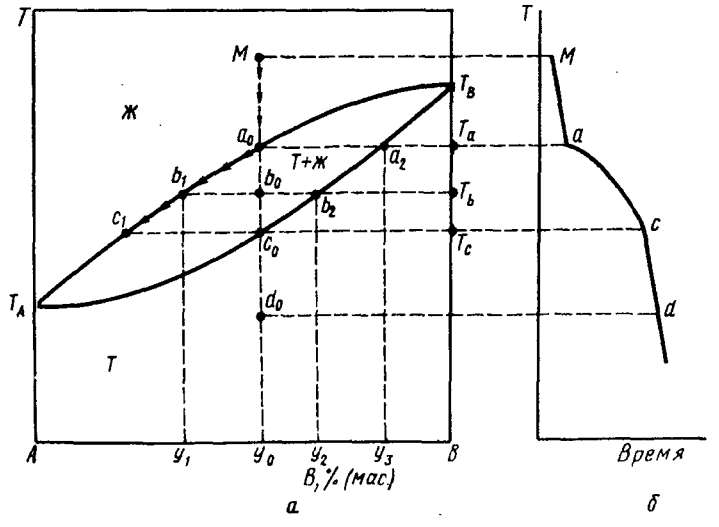
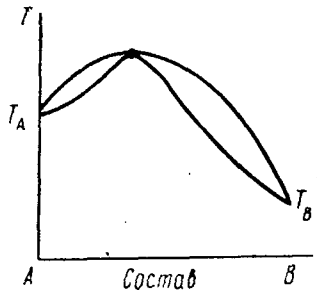
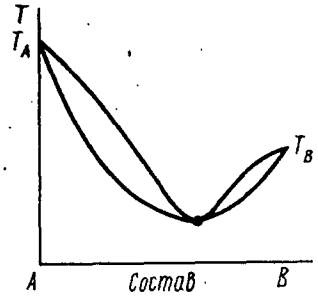


Рис. V.15 . Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



а



б

Рис. V.16. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью в твердом виде с экстремальными точками: с максимумом (*а*) и минимумом (*б*)

Так как на диаграмме состояния нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, то на кривой охлаждения (рис. V.15, *б*) нет горизонтальных участков. Пусть кристаллизации изображается линией $MA_0b_1c_1$.

На рис. V.16, *а* и *б* представлен другой тип диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. В экстремальной точке составы жидкого и твердого растворов совпадают.

Различают диаграммы состояния с ограниченной растворимостью 1-го и 2-го типов. Системы с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диаграммой состояния 1-го типа (рис. V.17).

Кривые T_AE и T_BE (линии ликвидуса) изображают состав расплавов, которые находятся в равновесии с твердыми растворами. Кривые T_AD и T_BC (линии солидуса) указывают состав твердых растворов, которые находятся в равновесии с соответствующими расплавами. Площадь T_ADF соответствует твердому раствору α и площадь T_BCG — твердому раствору β. Кривые DF и CG указывают составы двух равновесных твердых растворов.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M (рис. V.17). В интервале температур от T_a до T_e имеем двухфазные одновариантные системы ($C=3-2=1$). Например, в фигуративной точке b_0 в равновесии находятся расплав состава y_1 (точка b_1) и твердый раствор β состава y_2 (точка b_2). При температуре T_E в фигуративной точке d_0 в равновесии находятся твердый раствор β состава y_C (точка C) и расплав состава y_E (точка E), из которого начинается и при охлаждении продолжается кристаллизация эвтектической смеси из двух твердых растворов α и β, состава y_D и y_C (точки D и C). Число степеней свободы в фигуративной точке d_0 равно нулю ($C=3-3=0$) и поэтому все условия (температура и состав трех фаз) остаются постоянными, пока в равновесии находятся три фазы. После застывания расплава остаются два равновесных твердых раствора (α и β) и температура понижается ($C=3-2=1$). При температуре T_e фигуративной точке e_0 соответствует равновесие твердого раствора α (точка e_1) и твердого раствора β (точка e_2). Путь кристаллизации изображается кривой MA_0b_1E.

На рис. V.18 приведена диаграмма состояния системы олово — свинец с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Для систем с диаграммой состояния 2-го типа один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (рис. V.19).

При охлаждении расплава (рис. V.19), характеризуемого фигуративной точкой M_1, до температуры M_a (точка a_0) из него начнут выделяться кристаллы твердого раствора β (точка a_2). При дальнейшем охлаждении системы состав твердого раствора изменяется по кривой a_2F, а состав расплава — по кривой a_0C. При температуре T_C (и ниже) твердый раствор α состава y_H становится устойчивым (точка H). Поэтому при охлаждении системы до температуры T_C начинают выпадать кристаллы твердого раствора α. Число

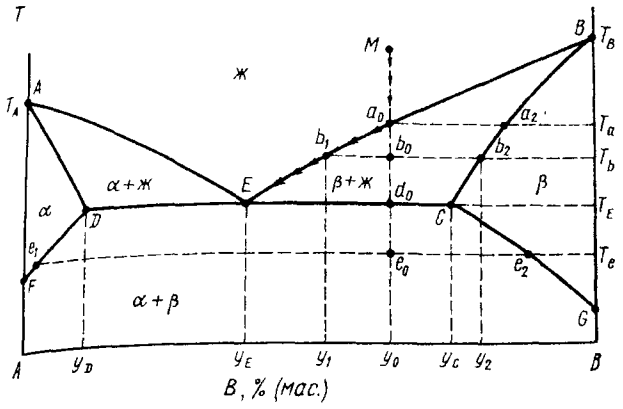


Рис. V.17. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (1-й тип)

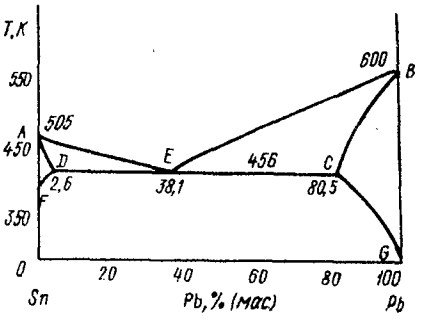


Рис. V.18. Диаграмма состояния системы олово — свинец

степеней свободы в трехфазной системе равно нулю (Ф = 3, С = 0); температура T_C и состав трех фаз y_C, y_H, y_F должны оставаться постоянными (точки C, H, F). Для поддержания постоянного состава y_C расплава в процессе кристаллизации твердого раствора α (состав y_H) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β (состав y_F) должны растворяться. Прямая CF — перитектическая прямая; температура T_C — перитектическая температура.

Процесс заканчивается исчезновением β-кристаллов (Ф = 2, С = 1). При дальнейшем охлаждении двухфазной системы (расплав и твердый раствор α) продолжаются понижение температуры и кристаллизация твердого раствора α. Состав расплава меняется по кривой Cg_1 и состав твердого раствора α — по кривой Hg_0. В точке g_0 весь расплав закристаллизуется. Далее от точки g_0 до

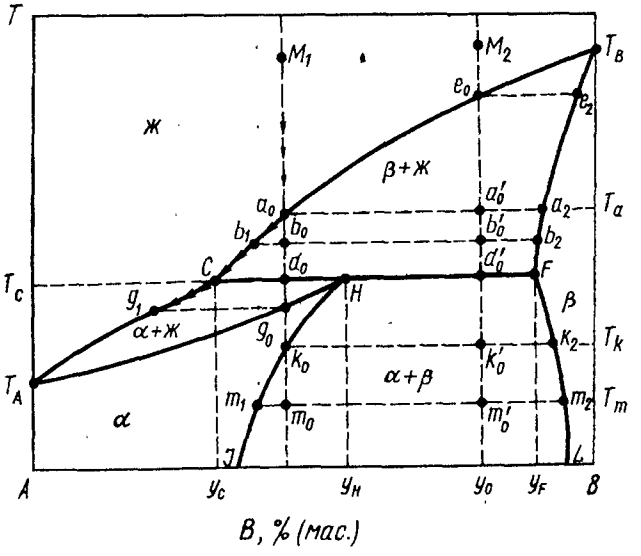


Рис. V.19. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (2-й тип)

точки k_0 следует охлаждение твердого раствора ($\Phi=1$; $C=2$). Любая фигуративная точка в области $JHFL$ характеризует сосуществование двух равновесных твердых растворов. Например, точка m_0 при температуре T_m отвечает системе, состоящей из твердого раствора α (точка m_1) и твердого раствора β (точка m_2). С понижением температуры состав двух равновесных твердых растворов меняется по кривым HJ и FL.

Если охладить расплав, отвечающий фигуративной точке M_2, то при температуре T_C (точка d_0) β-кристаллы превращаются в α-кристаллы ($\Phi=3$; $C=0$) так же, как в точке d_0, но жидкая фаза исчезнет раньше, чем растворятся кристаллы β. Ниже точки d_0 система состоит из двух равновесных твердых растворов.

§ V.9. Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе. Сложные диаграммы состояния

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью и в некотором интервале температур и состава образуются два жидких слоя (две фазы).

На рис. V.20 приведены диаграммы состояния системы анилин — вода, компоненты которой обладают ограниченной взаимной растворимостью. Кривая AB показывает зависимость состава водного слоя от температуры, а кривая BC — зависимость состава анилинового слоя от температуры. С ростом температуры увеличивается взаимная растворимость анилина в воде и воды в анилине. Когда оба слоя становятся одинаковыми по составу, кривые сливаются в точке B (при 440,6 К). Температура, выше которой обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, называется верхней критической температурой растворимости. Конноды a_1a_2 и b_1b_2 соединяют фигуративные точки равновесных (сопряженных) слоев. За пределами кривой ABC находится область однофазных систем, внутри кривой ABC — область расслаивания. Например, система, обозначенная фигуративной точкой a_0, разделяется на два слоя, составы которых отвечают точкам a_1 и a_2 ($\Phi=2$; $C=1$).

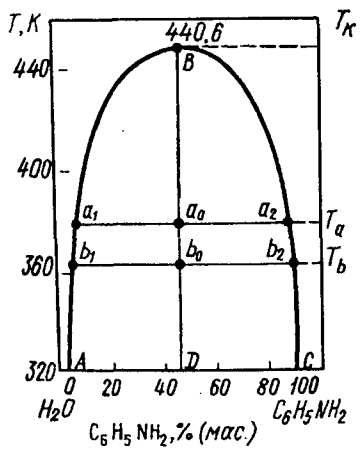


Рис. V.20. Диаграмма состояния системы вода — анилин

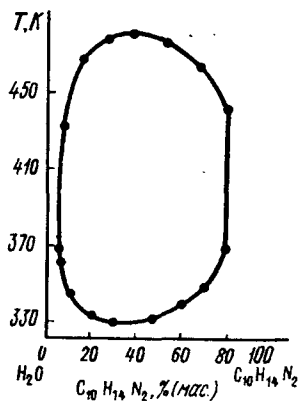


Рис. V.21. Диаграмма состояния системы вода — никотин

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через минимум, что наблюдается, например, у системы вода — триэтиламин, то температура $T_к$ называется нижней критической температурой растворимости.

Имеются также системы, обладающие верхней и нижней критическими температурами растворимости. На рис. V.21 приведена диаграмма взаимной растворимости системы вода — никотин, где ограниченная растворимость наблюдается только в интервале температур от 333 до 481 К.

Существование верхней и нижней критических температур растворимости объясняется при помощи принципа подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна. Если жидкая двухфазная система нагревается и взаимное растворение фаз сопровождается поглощением теплоты, то с повышением температуры растворимость увеличивается и должна существовать верхняя критическая температура растворимости. Если, наоборот, растворение сопровождается выделением теплоты, то это приводит к появлению нижней критической температуры растворимости. Если при изменении температуры теплота растворения меняет знак, то это приводит к появлению верхней и нижней критических температур растворимости.

Критическую точку растворимости на кривой расслаивания определяют, пользуясь правилом прямолинейного диаметра Алексеева, согласно которому середины коннод, соединяющих фигуративные точки сопряженных растворов, лежат на прямой линии, проходящей через верхнюю или нижнюю критическую точку растворимости.

Многие двухкомпонентные системы имеют сложные диаграммы состояния, которые представляют собой комбинацию из нескольких простых диаграмм.

В. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ V.10. Графическое представление состава тройных систем

В трехкомпонентной системе переменными величинами являются давление, температура и две концентрации. Обычно исследование трехкомпонентных конденсированных систем ведут при постоянном давлении. Зависимость свойств системы от трех переменных можно изобразить в виде пространственной диаграммы, которая представляет собой трехгранную прямоугольную призму. Основанием призмы служит равносторонний треугольник, характеризующий состав тройной системы, а высотой — температура. Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам A, B и C (рис. V.22). Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине.

Для определения состава при помощи треугольника концентраций из данной точки на каждую из сторон треугольника опускают перпендикуляры (треугольник Гиббса). Этот способ предложен Гиббсом. Он основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, есть величина постоянная, равная высоте треугольника, которую принимают за 100%. Так, например, точка P треугольника Гиббса соответствует составу A 50%, B 20%, C 30%.

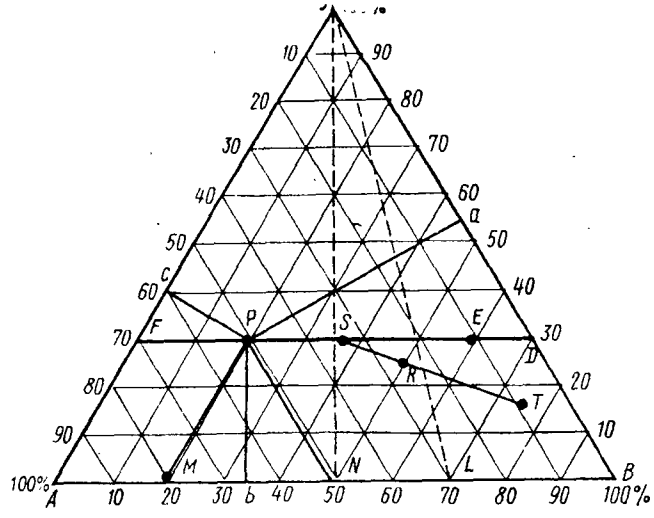


Рис. V.22. Равносторонний треугольник концентраций

По способу Розебума состав тройной системы, представленной какой-либо точкой внутри треугольника концентраций, определяют по трем отрезкам на одной из его сторон (треугольник Розебума). Для этого через данную точку проводят прямые, параллельные двум сторонам треугольника. При этом третья сторона треугольника разбивается на три отрезка, по длине которых судят о составе трехкомпонентной системы в данной точке. Длину стороны равностороннего треугольника принимают за 100%. Например, для точки P (рис. V.22) отрезки AM, MN и NB на стороне AB дают соответственно содержание компонентов B, C и A, равное 20, 30 и 50%.

Далее для изображения состава трехкомпонентной системы будем использовать треугольник Розебума. Каждая точка на стороне треугольника Розебума соответствует составу двухкомпонентной системы. Фигуративные точки на боковой стороне призмы (пространственной диаграммы) характеризуют двухкомпонентную диаграмму. Несмотря на наглядность, пространственные диаграммы мало пригодны для практических целей. Поэтому пользуются изотермическими проекциями пространственной диаграммы состояния на основание призмы при разных температурах.

Отметим три свойства линий (проекций) внутри треугольника Розебума. Любая прямая, проходящая через одну из вершин треугольника, обладает тем свойством, что все точки ее отвечают постоянному соотношению содержания компонентов, характеризуемых двумя другими вершинами треугольника. Так, прямая CN отвечает одинаковому содержанию компонентов A и B, а прямая CL — соотношению компонентов A и B, равному 3:7.

Прямая, проходящая параллельно одной из сторон треугольника Розебума, обладает тем свойством, что все точки ее отвечают постоянному содержанию компонента, характеризуемого вершиной треугольника против этой стороны. Так, например, точки P и E, расположенные на прямой FD, параллельной основанию треугольника AB, соответствуют одному и тому же содержанию компонента C, равному 30%. Если две равновесные фазы характеризуются на треугольнике концентраций точками S и T, то фигуративная точка R расположена всегда на прямой (конноде), соединяющей эти точки. К точкам R, T и S приложимо правило рычага [см. уравнение (V.31)]:

$$\frac{m_1}{m_2}=\frac{(KI)}{RS};\quad m_1+m_2=m_0, \tag{V.34}$$

где m_1 и m_2 — количество сопряженных фаз в точках S и T; m_0 — количество исходной системы в точке R.

§ V.11. Трехкомпонентные жидкие системы

Рассмотрим тройную систему, состоящую из трех жидких компонентов A, B и C. Пусть компоненты A и C, а также B и C неограниченно растворимы друг в друге; компоненты A и B обладают ограниченной взаимной растворимостью. Если смешать компоненты A и B, то при определенных составах их образуются два жидких слоя. Составы этих слоев при температуре T_1 изображают на изотермической проекции точками a и b на стороне AB треугольника Розебума (рис. V.23, *б*). Добавляемый к этой двухкомпонентной системе компонент C распределяется между двумя слоями, в результате чего образуются два равновесных сопряженных трехкомпонентных раствора. Прибавляя разные количества компонента C, можно получить ряд тройных сопряженных растворов. Соединяя плавной линией точки треугольной диаграммы, соответствующие составам сопряженных растворов, получим бинодальную кривую $ak'b$. Эта кривая делит треугольник Розебума на гомогенную и гетерогенную области. Любая смесь трех компонентов A, B, C, состав которой представляется фигуративной точкой x внутри гетерогенной области, распадается на два равновесных сопряженных тройных раствора, составы которых изображаются точками a' и b'. При добавлении компонента C возрастает взаимная растворимость компонентов A и B. В результате этого составы тройных сопряженных растворов все меньше отличаются друг от друга и в конечном итоге может быть достигнута точка k', в которой составы обоих растворов становятся одинаковыми; точка k' называется критической точкой.

Состав сопряженных фаз, соответствующих фигуративной точке x внутри бинодальной кривой, может быть приближенно определен по правилу Тарасенкова, которое устанавливает, что продолжения всех коннод пересекаются практически в одной точке D (см. рис. V.23, *б*). Это правило позволяет графически определить состав фаз. Точка пересечения коннод D для некоторых

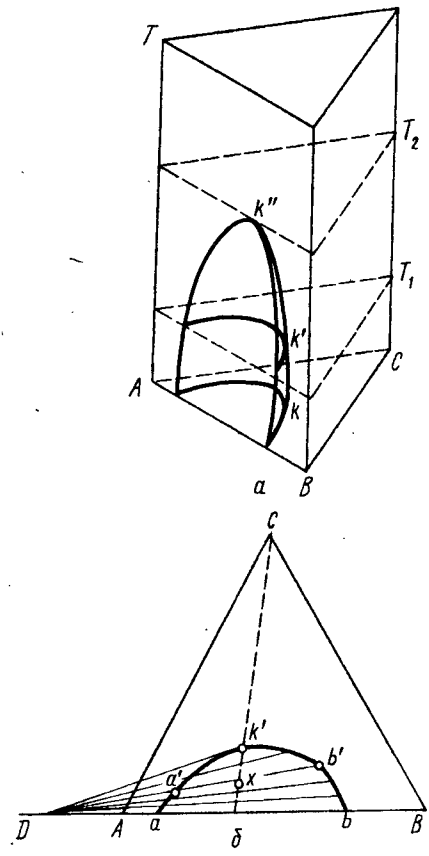


Рис. V.23. Диаграмма состояния тройной жидкой системы:

а — пространственная диаграмма; *б* — изотермическая проекция при температуре T

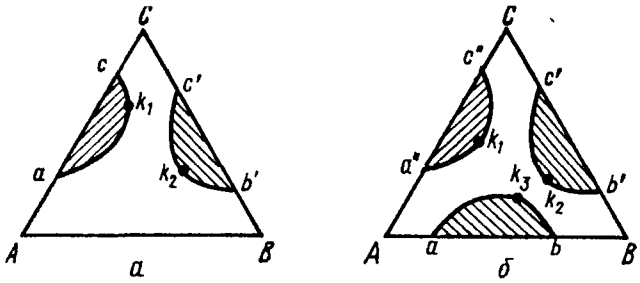


Рис. V.24. Изотермическая проекция стройной жидкой системы:

а — с двумя парами ограниченно смешивающихся жидкостей; *б* — с тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей

систем не соблюдается. Проведя из точки D на рис. V.23, *б* касательную к бинодальной кривой $aa'b'b$, получаем критическую точку k'.

При добавлении третьего компонента к смеси двух ограниченно смешивающихся жидкостей всегда наблюдается повышение взаимной растворимости этих двух жидкостей. При повышении температуры взаимная растворимость компонентов изменяется и при достижении критической температуры k'' система становится гомогенной при любом составе (рис. V.23, *а*).

В полной диаграмме состояния трехкомпонентной жидкой системы гомогенная и гетерогенная области разделяются шлемообразной бинодальной поверхностью. Кривая $kk'k''$ представляет собой геометрическое место критических точек нескольких изотерм для различных температур.

В трехкомпонентной жидкой системе ограниченная взаимная растворимость может наблюдаться в двух парах компонентов. Так, например, на рис. V.24, *а* представлена изотермическая проекция диаграммы состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов для двух пар жидкостей: A — C и C — B; компоненты A и B смешиваются между собой неограниченно. На изотермической проекции наблюдаются две бинодальные кривые ak_1c и $c'k_2b'$ с двумя критическими точками k_1 и k_2.

На рис. V.24, *б* приведена изотермическая проекция диаграммы состояния с тремя парами ограниченно смешивающихся жидкостей.

§ V.12. Трехкомпонентные системы с тройной эвтектикой

Для трехкомпонентной конденсированной системы (К = 3) основной закон фазового равновесия при разных температурах выражается уравнением

$$C = 3 - Ф + 1 = 4 - Ф.$$

При постоянной температуре

$$C = 3 - Ф.$$

Примером простейшей трехкомпонентной системы с жидкими и твердыми фазами и тройной эвтектикой может служить система Bi — Sn — Pb (рис. V.25, *а*). Температуры плавления чистых металлов отложены на ребрах призмы.

На боковых сторонах призмы представлены двухкомпонентные диаграммы состояния с эвтектикой: Bi — Sn, Sn — Pb и Bi — Pb. В рассматриваемой трехкомпонентной системе имеется также тройная эвтектика E_4, которая отвечает составу наиболее легкоплавкого сплава. Поверхности внутри призм $T_{Bi}E_3E_4E_1$, $T_{Pb}E_2E_4E_3$ и $T_{Sn}E_1E_4E_2$ представляют собой поверхности ликвиду-

са, а части пространства, расположенные под ними, — двухфазные системы, состоящие из расплавов и кристаллов соответствующего металла. Рассекая объемную диаграмму горизонтальными плоскостями при нескольких температурах и проектируя линии их пересечения с поверхностями ликвидуса на основание призмы, получаем ряд изотермических проекций, позволяющих судить о рельефе поверхности ликвидуса и изучать процесс выделения различных фаз при кристаллизации расплавов (рис. V.25, *б*). Точки e_1^0, E_2^0, E_3^0 характеризуют составы соответствующих двойных эвтектик. Точка E_4^0 отвечает составу тройной эвтектики.

При охлаждении расплава Bi — Sn — Pb, характеризуемого на изотермической проекции фигуративной точкой M_0 (рис. V.25, *б*), начнут выделяться кристаллы Bi. При дальнейшем охлаждении расплава его состав будет изменяться по прямой M_0A_0; при этом соотношение концентраций Sn и Pb в нем будет постоянным. В точке A_0 из расплава наряду с кристаллами Bi выделяются кристаллы Sn (Ф = 3). Число степеней свободы равно единице (С = 4 − 3 = 1). Каждой температуре соответствует расплав определенного состава. Далее путь кристаллизации пойдет по линии $A_0E_4^0$. В тройной эвтектике E_4^0 сосуществуют кристаллы всех трех компонентов и расплав. Система состоит из четырех фаз и безвариантна (С = 4 − 4 = 0). Все факторы, определяющие состояние системы (температура и состав фаз), остаются постоянными до тех пор, пока имеются четыре фазы. Когда весь расплав закристаллизуется и останутся три твердые фазы, температура системы снова будет понижаться. Путь кристаллизации $S_0A_0E_4^0$ заканчивается в точке E_4^0.

Рассмотрим фазовое равновесие в трехкомпонентной системе вода — две соли с одноименным ионом. Если в двух солях катионы и анионы различны, то система четырехкомпонентная. Соли PX и QY могут обмениваться ионами

$$PX + QY = PY + QX \qquad (а)$$

Общее число компонентов — пять (вода и четыре соли). Между четырьмя солями существует равновесие (а), и число независимых компонентов четыре.

На рис. V.26 представлена изотермическая проекция диаграммы состояния системы вода — две соли с одноименным ионом. Соли не образуют с водой гидраты и двойные соли, комплексные соединения или твердые растворы. Вершины треугольника Розебума отвечают чистым компонентам H_2O, PX и OX. Точка *A* показывает концентрацию соли PX в насыщенном водном

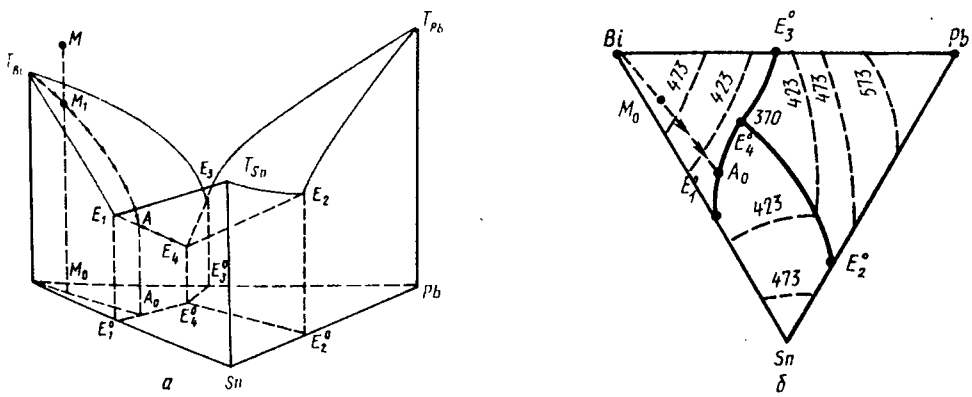


Рис. V.25. Диаграмма состояния системы олово — висмут — свинец с тройной эвтектикой:
а — пространственная диаграмма; *б* — изотермические проекции при разных температурах

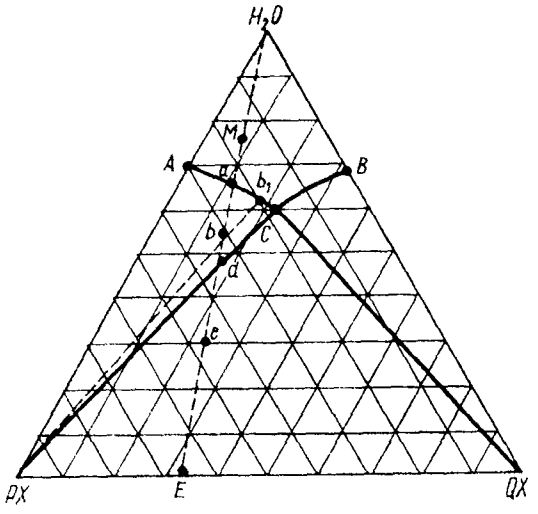


Рис. V.26. Диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименным ионом. Изотермическая проекция на треугольник составов Розебума

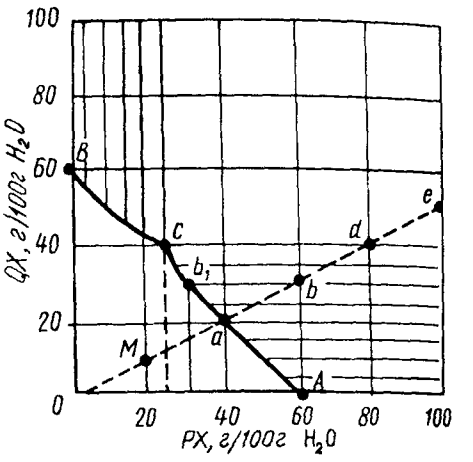


Рис. V.27. Диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименными ионами. Изотермическая проекция в прямоугольной системе координат

растворе, а точка B — концентрацию соли QX в насыщенном водном растворе этой же соли. Кривая AC характеризует растворимость соли PX в водных растворах соли QX разного состава, а кривая BC — растворимость соли QX в водных растворах соли PX. В точке C раствор насыщен обеими солями (эвтоника). Любая точка на поле между вершиной H_2O и кривой ABC отвечает ненасыщенным растворам солей. Любая точка на площади AC(PX) представляет собой двухфазную систему, состоящую из раствора двух солей и твердой соли PX. Любая точка на площади CB(QX) — система, состоящая из раствора двух солей и твердой соли QX. Площадь (PX) C (QX) соответствует трехфазным системам: в ней сосуществуют насыщенный обеими солями раствор состава C и кристаллы PX и QX. Если взять ненасыщенный раствор, отвечающий фигуративной точке M, и постепенно испарять воду, то по мере удаления воды количественное соотношение между солями в системе останется постоянным. В связи с этим фигуративные точки, отвечающие составам систем в процессе выпаривания, будут лежать на прямой (H_2O) E. В точке a начнут выделяться кристаллы соли PX. Для определения состава раствора, соответствующего фигуративной точке b, проводим конноду через вершину треугольника PX и точку b до пересечения с точкой b_1 на кривой AC.

В фигуративной точке d раствор становится насыщенным по отношению к обеим солям; состав этого раствора изображается точкой C. Последующее выпаривание воды вызовет кристаллизацию второй соли QX. Состав раствора остается постоянным (точка C), так как при наличии трех фаз число степеней свободы на изотермической проекции равно нулю ($Ф=3$; $С=К-Ф=3-3=0$). В точке e система состоит из раствора состава C и смеси кристаллов PX и QX. После полного удаления воды в точке E получается смесь сухих солей PX и QX, причем соотношение массовых количеств этих солей равно соотношению отрезков (QX) E и (PX) E.

Пользуясь треугольной диаграммой, можно рассчитать составы систем, отвечающих всем фигуративным точкам и составам сопряженных фаз. Кроме того, можно вычислить массу испарившейся воды и массу выделившихся кристаллов солей в каждой фигуративной точке.

Диаграмма состояния раствора двух солей с эвтоникой и одноименным ионом может быть также представлена в прямоугольной системе координат (рис. V.27). По осям координат откладываются относительные содержания компонентов. При таком способе изображения состава точки, отвечающие чистым компонентам PX и QX, лежат в бесконечности. В точке *C* раствор насыщен одновременно обеими солями.

Рассмотрим испарение воды при постоянной температуре из ненасыщенного раствора двух солей, характеризуемого на диаграмме состояния точкой *M* (рис. V.27). Фигуративая точка будет перемещаться по прямой *OMe*, так как соотношение масс обеих солей в системе не меняется. В точке *a* начинается кристаллизация соли PX; в точке *b* в равновесии с кристаллами PX находится раствор состава b_1; в точке *d* начинается кристаллизация второй соли QX($\Phi=3$) и состав раствора характеризуется точкой *C*. При дальнейшем испарении раствора продолжается выпадение кристаллов двух солей. Состав раствора не меняется, так как число степеней свободы согласно основному закону равновесия фаз равно нулю ($C=K-\Phi=3-3=0$).

Если соли образуют с водой гидраты или двойные соли, комплексные соединения или твердые растворы, то тройные диаграммы растворов двух солей в воде имеют более сложный вид.

Глава VI

РАСТВОРЫ

А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Истинным раствором называется однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами. Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах. Истинный раствор отличается от коллоидных растворов и механических смесей (суспензии, эмульсии, аэрозоли) тем, что последние представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы. Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном (смесь газов), твердом (твердые растворы) и жидком.

В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество. *Растворителем* называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами. Остальные компоненты, которые находятся в растворе в меньшем количестве, называются *растворенными веществами.* Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Жидкости и жидкие растворы обладают элементами кристаллической структуры; они имеют промежуточную структуру между газом и твердым веществом. Молекулы в жидкости, как и в газе, находятся в хаотическом тепловом движении. Каждая молекула окружена другими молекулами, находящимися в среднем во времени, на некоторых преимущественных расстояниях от нее. Для более удаленных молекул эти преимущественные расстояния постепенно исчезают. Поэтому в жидкостях сохраняется так называемый ближний порядок в расположении молекул, который имеет статистический характер.

Между молекулами (атомами, ионами) в жидкости и растворе действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы. Под действием химических сил в растворах образуются соединения разной прочности. Так, например, Д.И. Менделеев по измерению удельного веса растворов спирта в воде доказал существование в растворе нескольких соединений спирта с водой.

В XIX в. развивались две крайние теории растворов: химическая, в которой все свойства растворов пытались объяснить образованием в них различных химических соединений (Д.И. Менделеев и др.), и физическая, в которой растворенное вещество рассматривалось как газ, который заполняет инертный растворитель (Вант-Гофф, Аррениус и др.). В современной теории растворов признается важность как физических, так и химических сил между молекулами (атомами, ионами) в растворе.

В процессе растворения ионного кристаллического вещества в воде происходит сближение ионов с дипольными молекулами воды, потенциальная энергия при этом уменьшается и выделяется теплота. Растворение сопровождается сжатием, которое рассматривается как уплотнение растворителя вокруг ионов и образование около каждого иона слоя тесно связанных с ионом молекул растворителя. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворяющегося вещества называется *сольватацией*. Если растворителем служит вода, то сольватацию называют *гидратацией*. Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собою сольватную оболочку. Первичной сольватной оболочкой называют воздействие иона на ближайшие молекулы растворителя, которые при этом теряют независимое движение и перемещаются вместе с ионом. Воздействие иона на более удаленные молекулы растворителя, влияющее на структуру растворителя в целом и на макроскопические свойства раствора, называется вторичной сольватной оболочкой.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов. Эта теория в своей общей форме не зависит от молекулярной структуры растворов и от природы молекулярных взаимодействий между компонентами растворов.

§ VI.1. Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов

Чтобы установить зависимость равновесных свойств растворов от состава и свойств компонентов, пользуются парциальными молярными величинами.

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (зависящее от количества раствора) термодинамическое свойство $X_{\text{общ}}$ раствора. К экстенсивным термодинамическим свойствам относятся энергия Гиббса $G_{\text{общ}}$, энтальпия $H_{\text{общ}}$, энтропия $S_{\text{общ}}$, объем $V_{\text{общ}}$, теплоемкость $C_{p,\text{общ}}$ и др.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, его экстенсивное свойство $X_{\text{общ}}$ зависит от числа молей n_1 растворителя, числа молей n_2 растворенного вещества, давления p и температуры T:

$$X_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2).$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора $X_{\text{общ}}$ является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянстве p и T:

$$\mathrm{d}X_{\text{общ}} = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} \mathrm{d}n_2. \qquad \text{(VI.1)}$$

Обозначим

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \qquad \text{(VI.2)}$$

Тогда

$$dX_{общ} = \overline{X}_1\, dn_1 + \overline{X}_2\, dn_2, \qquad \text{(VI.3)}$$

где $\overline{X}_i$ — парциальная молярная величина или свойство i-го компонента в растворе. Парциальной молярной величиной i-го компонента раствора называется отношение бесконечно малого изменения свойства раствора при добавлении к нему бесконечно малого количества i-го компонента при постоянстве давления, температуры и числа молей n_j других компонентов. Эту же мысль можно выразить в другой форме: *парциальной молярной величиной i-го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля i-го компонента к большому количеству раствора при постоянстве давления и температуры.* Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля i-го компонента практически не изменяло состава раствора. Для чистого вещества парциальная молярная величина равна свойству чистого вещества:

$$\overline{X}_i = X_i^0. \qquad \text{(VI.4)}$$

Термодинамическим свойствам раствора $G_{общ}$, $H_{общ}$, $S_{общ}$, $V_{общ}$ и т. п. соответствуют парциальные молярные величины i-го компонента: $\overline{G}_i$ — парциальная молярная энергия Гиббса; $\overline{H}_i$ — парциальная молярная энтальпия; $\overline{S}_i$ — парциальная молярная энтропия; $\overline{V}_i$ — парциальный молярный объем и т. п.

Среди парциальных молярных величин наибольшее значение имеет парциальная молярная энергия Гиббса $\overline{G}_i$, которая тождественна химическому потенциалу:

$$\mu_i \equiv \overline{G}_i,$$

что вытекает из сопоставления уравнений (II.165) и (VI.2).

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами.

Например, если от энергии Гиббса в уравнении (II.139) взять производную по числу молей n_i при постоянстве p, T и n_j, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \qquad \text{(VI.5)}$$

Учитывая выражения (VI.2) и (II.165), вместо (VI.5) можно написать

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i, \qquad \text{(VI.6)}$$

где μ_i — химический потенциал i-го компонента; $\overline{H}_i$ — парциальная молярная энтальпия i-го компонента; $\overline{S}_i$ — парциальная молярная энтропия i-го компонента.

Таким образом, при помощи парциальных молярных величин можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики для чистого вещества. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства раствора, к которым относятся давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, растворимость ве-

ществ, осмотическое давление, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями и др.

Для вывода соотношений между парциальными молярными величинами компонентов раствора проинтегрируем уравнение (VI.3) при постоянстве состава раствора. Такое условие означает, что оба компонента добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы состав раствора не менялся. Тогда парциальные молярные величины будут оставаться постоянными. При этом

$$X_{\text{общ}} = \overline{X}_1 n_1 + \overline{X}_2 n_2. \tag{VI.7}$$

Постоянная интегрирования в уравнении (VI.7) равна нулю, так как при $n_1 = 0$ и $n_2 = 0$ свойство раствора $X_{\text{общ}}$ тоже равно нулю.

Затем продифференцируем уравнение (VI.7), полагая, что n_1, n_2, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — переменные величины:

$$\mathrm{d}X_{\text{общ}} = (\overline{X}_1\,\mathrm{d}n_1 + \overline{X}_2\,\mathrm{d}n_2) + (n_1\,\mathrm{d}\overline{X}_1 + n_2\,\mathrm{d}\overline{X}_2). \tag{VI.8}$$

Из сравнения, выражений (VI.8) и (VI.3) получаем

$$n_1\,\mathrm{d}\overline{X}_1 + n_2\,\mathrm{d}\overline{X}_2 = 0. \tag{VI.9}$$

Разделим обе части уравнений (VI.7) и (VI.9) на $n_1 + n_2$. Учитывая, что

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ и } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где x_1 и x_2 — молярные доли растворителя и растворенного вещества соответственно, получаем

$$X = x_1\overline{X}_1 + x_2\overline{X}_2; \tag{VI.10}$$

$$x_1\,\mathrm{d}\overline{X}_1 + x_2\,\mathrm{d}\overline{X}_2 = 0, \tag{VI.11}$$

где $X = X_{\text{общ}}/(n_1 + n_2)$ — свойство одного моля раствора.

Для раствора из i компонентов суммирование нужно сделать по всем i компонентам:

$$X = \sum_i x_i\overline{X}_i; \quad \sum_i x_i\,\mathrm{d}\overline{X}_i = 0. \tag{VI.12}$$

Соотношения (VI.11) и (VI.12) называются *уравнениями Гиббса — Дюгема.* Из уравнения (VI.12) можно вычислить парциальную молярную величину одного компонента, зная парциальную молярную величину другого:

$$\mathrm{d}\overline{X}_2 = \frac{x_1}{x_2}\mathrm{d}\overline{X}_1; \quad \overline{X}'_2 = X'_2 - \int_{\overline{X}'_1}^{\overline{X}'_1} \frac{x_1}{x_2}\mathrm{d}\overline{X}_1. \tag{VI.13}$$

Особенно важное значение имеет уравнение Гиббса — Дюгема, когда парциальной молярной величиной является химический потенциал:

$$x_1\,\mathrm{d}\mu_1 + x_2\,\mathrm{d}\mu_2 = 0. \tag{VI.14}$$

Свойство одного моля раствора $X_{\text{ад}}$ называется аддитивным, если оно складывается из свойств X_1^0 и X_2^0 компонентов пропорционально их содержанию в растворе, т. е.

$$X_{ад} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0, \qquad \text{(VI.15)}$$

где X_1^0 — свойство одного моля растворителя; X_2^0 — свойство одного моля растворенного вещества. Подставляя $x_1 = 1 - x_2$, получаем

$$X_{ад} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)\, x_2. \qquad \text{(VI.16)}$$

Из уравнения (VI.16) видно, что зависимость $X_{ад}$ от x_2 линейная, так как коэффициенты X_1^0 и $(X_2^0 - X_1^0)$ — постоянные величины. В уравнении (VI.10) зависимость X от x_2 нелинейная, поскольку коэффициенты $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ изменяются от состава. Поэтому свойство раствора в общем случае представляет собой неаддитивную величину.

Отклонение свойства раствора от аддитивности называется изменением свойства раствора. Из уравнений (VI.10) и (VI.15) получаем

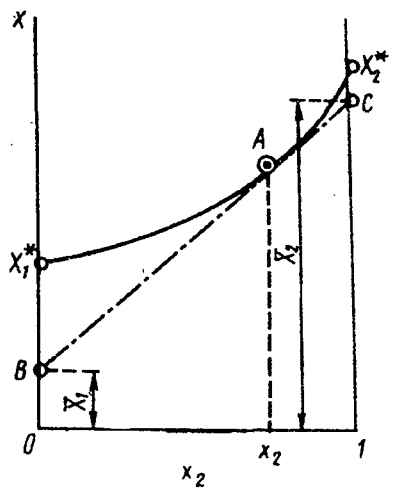


Рис. VI.1. Определение парциальных молярных величин методом отрезков

$$\Delta X = x_1 \Delta\overline{X}_1 + x_2 \Delta\overline{X}_2, \qquad \text{(VI.17)}$$

где ΔX — изменение свойства раствора; $\Delta\overline{X}_1$ — изменение парциального молярного свойства растворителя; $\Delta\overline{X}_2$ — изменение парциального молярного свойства растворенного вещества.

Парциальные молярные величины можно определять графически. Для определения парциальных молярных величин методом отрезков строят график в координатах X, x_2 (рис. VI.1). Затем при данном составе (например, в точке A) проводят касательную к кривой. Пересечение этой касательной с осями ординат в точках B и C при $x_1 = 0$ и $x_2 = 1$ дает значения парциальных молярных величин $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$.

Парциальные молярные величины можно определить также по зависимости свойства раствора X от числа молей i-го компонента при постоянстве давления и температуры. Угловой коэффициент касательной к кривой на графике в координатах $X_{общ}$, n_i равен парциальной молярной величине $\overline{X}_i$.

Пользуясь численными значениями парциальных молярных величин, можно вычислить различные свойства растворов.

Пример VI.1. Вычислить удельную теплоемкость водного раствора H_2SO_4, в котором молярная доля кислоты составляет 0,1, а парциальные молярные теплоемкости компонентов раствора при 288 К для кислоты 61,7 и для воды 77,8 Дж/моль.

Решение. В растворе на один моль, т. е. на 98,08 г, H_2SO_4 приходится 9 моль, или 162,13 г, H_2O. Масса раствора составляет $162{,}13 + 98{,}08 = 260{,}2$ г.

Общую теплоемкость раствора вычисляем по уравнению (VI.7):

$$C_{общ} = 61{,}7 \cdot 1 + 77{,}8 \cdot 9 = 764 \text{ Дж}.$$

Удельная теплоемкость раствора

$$c = \frac{764}{260{,}21} = 2{,}93 \text{ Дж/г}.$$

Пример VI.2. Вычислить изменение парциальной молярной энтропии сероуглерода при образовании смеси сероуглерод (1) — хлороформ (2), содержащий 0,3 молярных доли сероуглерода. При 293 К парциальное давление паров сероуглерода над раствором 151 гПа, равновесное давление паров над чистым сероуглеродом 404 гПа, изменение парциальной молярной энтальпии сероуглерода при смешении компонентов равно -1046 Дж/моль.

Решение. В соответствии с (II.106) и (II.173) имеем $\Delta\overline{G}_1 = \Delta\overline{\mu}_1 = RT\ln(p_1/p_1^0)$, отсюда

$$\Delta\overline{G}_1 = RT\ln(p_1/p_1^0) = 8{,}314 \cdot 293 \cdot 2{,}3\lg(151/404) = -2403 \text{ Дж/моль}$$

На основании уравнения (II.158) можно написать

$$\Delta\overline{S}_1 = (\Delta\overline{H}_1 - \Delta\overline{G}_1)/T;$$

$$\Delta\overline{S}_1 = \frac{-1046+2403}{293} = 4{,}6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Это и будет изменение парциальной молярной энтропии сероуглерода при образовании раствора указанного состава.

§ VI.2. Зависимость равновесных свойств раствора от химического потенциала и других парциальных молярных величин

Рассмотрим следующие равновесные свойства раствора: 1) давление пара компонента (растворителя или растворенного вещества) над раствором; 2) понижение температуры замерзания раствора; 3) повышение температуры кипения раствора; 4) растворимость; 5) осмотическое давление; 6) распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Установим зависимость этих свойств растворов от химического потенциала и других парциальных молярных величин.

Давление пара компонента над раствором. Условие равновесия i-го компонента в растворе и паре выражается равенством химических потенциалов:

$$\mu_i = \mu_i',$$

где μ_i — химический потенциал компонента в растворе; μ_i' — химический потенциал компонента в паре над раствором.

Если пар i-го компонента подчиняется законам идеальных газов, то согласно (II.174)

$$d\mu_i' = d\mu_i = RT\, d\ln p_i. \qquad \text{(VI.18)}$$

Отсюда получаем искомое выражение для зависимости парциальных давлений компонентов от химического потенциала:

$$d\ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}; \quad d\ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}, \qquad \text{(VI.19)}$$

где p_1 — парциальное давление пара растворителя над раствором; p_2 — парциальное давление пара растворенного вещества над раствором.

Понижение температуры замерзания раствора. При температуре замерзания (или плавления) растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала μ_1 растворителя в растворе и химического потенциала μ_1^* чистого твердого растворителя. При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении — функция температуры замерзания и состава, а химический потенциал твердого растворителя — функция температуры замерзания:

$$\mu_1(x_1, T_3) = \mu_1^*(T_3). \qquad \text{(VI.20)}$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (VI.20):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_3}\right)_{x_1,p} \mathrm{d}T_3 = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_3}\right)_p \mathrm{d}T_3. \qquad \text{(VI.21)}$$

По аналогии с общим термодинамическим выражением (II.156) можно написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_3}\right)_p = -\overline{S}_1 \text{ и } \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_3}\right)_p = -S_1^*, \qquad \text{(VI.22)}$$

где $\overline{S}_1$ — парциальная молярная энтропия растворителя в растворе данного состава; S_1^* — энтропия одного моля чистого твердого растворителя. Подставляя выражение (VI.22) в (VI.21), получаем

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1 = \Delta\overline{S}_1 \mathrm{d}T_3, \qquad \text{(VI.23)}$$

где $\Delta\overline{S}_1 = \overline{S}_1 - S_1^*$ — изменение парциальной молярной энтропии растворителя при образовании раствора. В соответствии с уравнением (II.113) можно далее заменить:

$$\Delta\overline{S}_1 = \frac{\Delta\overline{H}^*_{\text{раст},1}}{T_3}, \qquad \text{(VI.24)}$$

где $\Delta\overline{H}^*_{\text{раст},1} = \overline{H}_1^*(\text{т})$ — изменение парциальной молярной энтальпии растворителя при образовании раствора из твердого растворителя или дифференциальная теплота растворения твердого растворителя в растворе данного состава при температуре замерзания.

Подставляя уравнение (VI.24) в (VI.23), получаем

$$\frac{\mathrm{d}T_3}{\mathrm{d}x_1} = \frac{T_3}{\Delta\overline{H}^*_{\text{раст},1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}. \qquad \text{(VI.25)}$$

Здесь и далее, учитывая слабое влияние давления на равновесие в растворах, пишем вместо частной производной $(\partial T_3/\partial x_1)_p$ полную производную $\mathrm{d}T_3/\mathrm{d}x_1$ и т. д.

Повышение температуры кипения раствора. При температуре кипения раствора растворитель находится в равновесии с чистым паром растворителя при его давлении, равному внешнему давлению (которое обычно принимается равным 0,1013 МПа). Растворенное вещество считаем нелетучим. Это равновесие выражается равенством химического потенциала μ_1 растворителя в растворе и химического потенциала μ_1' пара растворителя при температуре кипения:

$$\mu_1(x_1, T_\text{к}) = \mu_1'(T_\text{к}), \qquad \text{(VI.26)}$$

отсюда получаем [см. (VI.21) — (VI.24)]

$$\frac{\mathrm{d}T_\text{к}}{\mathrm{d}x_1} = \frac{T_\text{к}}{\Delta\overline{H}_{\text{конд},1}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}, \qquad \text{(VI.27)}$$

где $\Delta\overline{H}_{\text{конд},1}$ — изменение парциальной молярной энтальпии растворителя при образовании раствора из пара растворителя или дифференциальная теплота

растворения паров растворителя в растворе данного состава при температуре кипения.

Растворимость. Равновесие твердого растворенного вещества с раствором при данной температуре (и постоянном давлении) характеризуется равенством химического потенциала μ_2 растворенного вещества в растворе и химического потенциала μ_2^* чистого твердого растворенного вещества:

$$\mu_2(x_2, T) = \mu_2^*(T). \tag{VI.28}$$

В результате аналогичных преобразований получаем

$$\frac{dx_2^{нас}}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}_{раст,2}}{T\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,p}}, \tag{VI.29}$$

где $\Delta\overline{H}_{раст,2}$ — дифференциальная теплота растворения твердого вещества в растворе данного состава.

Осмотическое давление. *Осмос — это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой,* через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество. Осмотическое давление Π равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос и в системе установилось равновесие.

Раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, можно рассматривать как две фазы. Равновесие растворителя по обе стороны от полупроницаемой перегородки выражается равенством его химического потенциала μ_1 в растворе (к которому приложено дополнительное давление Π) и химического потенциала чистого растворителя μ_1^*:

$$\mu_1(x_1, \Pi) = \mu_1^*. \tag{VI.30}$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (VI.30); учитывая, что $d\mu_1^* = 0$, получаем (при $T = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{\Pi,T} dx_1 + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\Pi}\right)_{x_1,T} d\Pi = 0. \tag{VI.31}$$

По аналогии с общим термодинамическим уравнением (II.156) можно написать соотношение между парциальными молярными величинами растворителя:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\Pi}\right)_{x_1,T} = \overline{V}_1, \tag{VI.32}$$

где $\overline{V}_1$ — парциальный молярный объем растворителя.

Отсюда для зависимости осмотического давления от состава раствора и химического потенциала растворителя получаем выражение

$$\frac{d\Pi}{dx_1} = -\frac{1}{\overline{V}_1}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{\Pi,T}. \tag{VI.33}$$

Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Равновесие при распределении растворенного вещества между

двумя несмешивающимися растворителями описывается равенством химических потенциалов растворенного вещества в том и другом растворителе:

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}. \qquad \text{(VI.34)}$$

§ VI.3. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы

Различают идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

Идеальные растворы. *Идеальным называется раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов*:

$$\Delta H = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{\text{ид}}. \qquad \text{(VI.35)}$$

Термодинамические свойства идеального раствора выражают через парциальные молярные величины. Изменение свойств ΔH, ΔV и $\Delta S_{\text{ид}}$ одного моля раствора связаны с изменениями соответствующих парциальных молярных величин [см. уравнение (VI.17)]:

$$\Delta H = x_1 \Delta \overline{H}_1 + x_2 \Delta \overline{H}_2; \qquad \text{(VI.36)}$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \overline{V}_1 + x_2 \Delta \overline{V}_2; \qquad \text{(VI.37)}$$

$$\Delta S_{\text{ид}} = x_1 \Delta \overline{S}_{\text{ид},1} + x_2 \Delta \overline{S}_{\text{ид},2}. \qquad \text{(VI.38)}$$

Изменение энтропии при образовании одного моля идеального раствора (энтропия смешения) согласно (II.128) выражается уравнением

$$\Delta S_{\text{ид}} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2. \qquad \text{(IV.39)}$$

Из равенств (VI.35) — (VI.39) получаем

$$\Delta \overline{H}_1 = 0; \quad \Delta \overline{V}_1 = 0; \quad \Delta \overline{S}_{\text{ид},1} = -R \ln x_1; \qquad \text{(VI.40)}$$

$$\Delta \overline{H}_2 = 0; \quad \Delta \overline{V}_2 = 0; \quad \Delta \overline{S}_{\text{ид},2} = -R \ln x_2. \qquad \text{(VI.41)}$$

В идеальном растворе энергия взаимодействия различных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул, объемы молекул всех компонентов равны между собой. Таким образом, в идеальном растворе в отличие от идеального газа между молекулами существует взаимодействие.

Физические свойства раствора зависят от его термодинамических свойств. Так как энергия взаимодействия всех молекул в растворе одинакова, то распределение их в пространстве будет равномерным, поэтому изменение энтропии при смешении компонентов идеального раствора не отличается от энтропии смешения идеальных газов. Вследствие этого и тепловой эффект образования идеального раствора из жидких компонентов будет равен нулю. При образовании идеального раствора его объем не меняется, так как объем молекул всех компонентов одинаков.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений, смеси органических веществ с разными замещающими функциональными группами и т. п.

Получим простое соотношение между химическим потенциалом компонента идеального раствора и его составом. Для изменения химического

потенциала компонента при образовании раствора в соответствии с уравнением (VI.6) можно написать:

$$\Delta\mu_i = \Delta\overline{H}_i - T\Delta\overline{S}_i. \qquad \text{(VI.42)}$$

Для идеального раствора, учитывая соотношения (VI.40) и (VI.41), получаем из уравнения (VI.42)

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln x_1; \quad d\mu_1 = RT\,d\ln x_1; \qquad \text{(VI.43)}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1}; \qquad \text{(VI.44)}$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2; \quad d\mu_2 = RT\ln x_2; \qquad \text{(VI.45)}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2}, \qquad \text{(VI.46)}$$

где μ_1^* и μ_2^* — химические потенциалы чистого растворителя и чистого растворенного вещества соответственно.

Если компонент — жидкое вещество, то его (дифференциальная) теплота растворения в идеальном растворе равна нулю. Если же компонент — твердое вещество, то его теплота растворения будет равна его теплоте плавления, так как по закону Гесса растворение твердого вещества в растворе можно представить процессом, состоящим из двух стадий: плавления твердого тела и растворения полученного жидкого вещества в идеальном растворе. При растворении газообразного вещества в идеальном растворе теплота растворения равна его теплоте конденсации или его теплоте испарения с обратным знаком:

$$\Delta\overline{H}_{\text{раст},1} = \Delta H^*_{\text{пл},1}; \quad \Delta\overline{H}_{\text{конд},1} = -\Delta H^*_{\text{исп}}; \qquad \text{(VI.47)}$$

$$\Delta\overline{H}_{\text{раст},2} = \Delta H^*_{\text{пл},2}; \quad \Delta\overline{H}_{\text{конд},2} = -\Delta H^*_{\text{исп},2}, \qquad \text{(VI.48)}$$

где $\Delta H^*_{\text{пл},1}$ — теплота плавления растворителя; $\Delta H^*_{\text{пл},2}$ — теплота плавления растворенного вещества; $\Delta H^*_{\text{исп},1}$ — теплота испарения растворителя; $\Delta H^*_{\text{исп},2}$ — теплота испарения растворенного вещества.

Предельно разбавленные растворы. *Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества мала.* Предельно разбавленный раствор обладает следующими термодинамическими свойствами: в любом неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется. Отсюда следует, что в предельно разбавленных растворах для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

Неидеальные растворы. *Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов, объединяются под общим названием — неидеальные растворы.*

Равновесные свойства неидеальных растворов определяют термодинамическим путем при помощи эмпирического метода активности, предложенного Льюисом. Согласно уравнениям (II.196) и (II.195) химические потенциалы компонентов раствора связаны с их активностями соотношениями:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT\ln a_1; \quad d\mu_1 = RT\,d\ln a_1, \qquad \text{(VI.49)}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln a_2; \quad d\mu_2 = RT\,d\ln a_2, \qquad \text{(VI.50)}$$

где μ_1^0 и μ_2^0 — стандартные химические потенциалы.

При вычислении химических потенциалов компонентов раствора выбирают одно из двух стандартных состояний в зависимости от свойств компонентов. Если компоненты взаимно растворимы при любых соотношениях, то за стандартное состояние компонентов выбирают чистые компоненты — первое стандартное состояние. Активность и коэффициент активности в этом состоянии принимаются равными единице. Концентрацию компонентов при этом выражают в молярных долях. Подставляя в уравнения (IV.49) и (IV.50) значения $a_1=1$ и $a_2=1$, получаем $\mu_1=\mu_1^{0I}$ и $\mu_2=\mu_2^{0I}$, где индекс (I) означает первое стандартное состояние.

Если один из компонентов ограниченно растворим в другом, что часто имеет место при растворении в жидкостях (растворителях) твердых и газообразных веществ, то для растворителя за стандартное состояние принимается чистый растворитель (первое стандартное состояние). За стандартное состояние растворенного вещества принимается гипотетический раствор с концентрацией этого вещества, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора (второе стандартное состояние). Значение коэффициента активности в этом состоянии принимается равным единице. При этом активность равна концентрации, т. е. тоже единице. При $a_2=c=1$ из уравнения (VI.50) следует, что $\mu_2=\mu_2^{0II}$, т. е. химический потенциал второго компонента, выражающийся величиной μ_2, равен значению стандартного химического потенциала этого компонента во втором стандартном состоянии. Более подробно о двух стандартных состояниях см. § VI.9.

Среди неидеальных растворов выделяют регулярные и атермальные растворы. *Регулярные растворы — это реальные растворы, у которых при смешении компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии, изменение энтальпии и объема не равны нулю, но изменение энтропии такое же, как при смешении идеальных газов.* Такими свойствами приблизительно обладают растворы неполярных неассоциированных жидкостей, к которым относятся, например, растворы из C_6H_6 и C_6H_{12}; C_6H_{12} и CCl_4; C_6H_6 и CCl_4 и др. В этих растворах небольшие различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывают заметного увеличения числа однородных (или разнородных) молекулярных пар по сравнению со средним статистическим.

Молекулярной парой называется сочетание двух соседних молекул А — А, В — В или А — В компонентов раствора, связанных между собой обычными межмолекулярными силами. Имеющиеся в данный момент сочетания молекул сменяются хаотически другими, т. е. такое распределение молекул в растворе имеет статистических характер.

В регулярных растворах энергетическое преимущество этих пар (большее их взаимодействие) недостаточно для значительного нарушения хаотического движения молекул. В связи с этим энтропия смешения при образовании таких растворов из компонентов принимается равной энтропии смешения идеальных растворов.

Атермальные растворы — это реальные растворы, теплота образования которых равна нулю. Это характерно для идеальных растворов, в связи с чем их можно рассматривать как идеальные по своим энергетическим свойствам, но они состоят из компонентов, обладающих значительным различием в величинах молекул и вытекающим отсюда значительным различием в молекулярных объемах. Близки к атермальным многие растворы высокомолекулярных веществ в обычных низкомолекулярных растворителях. В этих растворах молекулы растворенных веществ в сотни и тысячи раз больше молекул растворителя.

§ VI. 4. Давление насыщенного пара компоненте над рествором. Уравнение Рауля и Генри. Растворимость газов

Установим зависимость давления насыщенного пара растворителя и растворенного вещества от состава раствора и свойств чистых компонентов для идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворов. Для этого воспользуемся общей зависимостью давления насыщенного пара компонента раствора от химического потенциала и выразим в ней химический потенциал через состав для разных типов растворов.

Идеальные растворы. Подставляя в уравнение (VI.18) выражения для химического потенциала компонента идеального раствора из (VI.43) или (VI.45), получаем

$$\mathrm{d}\ln p_i = \mathrm{d}\ln x_i. \tag{VI.51}$$

Интегрируя (VI.51) в пределах от p_i^* до p_i и от $x_i = 1$ до x_i, находим

$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln x_i, \tag{VI.52}$$

отсюда

$$p_1 = p_1^* x_1, \tag{VI.53}$$

$$p_2 = p_2^* x_2, \tag{VI.54}$$

где p_1^* — давление пара над жидким чистым растворителем; p_2^* — давление пара над (чистым) жидким растворенным веществом.

Выражения (VI.53) и (VI.54) называются *законом Рауля* или *уравнениями Рауля*. Равновесное парциальное давление пара компонента в идеальном растворе пропорционально молярной доле этого компонента в растворе. Зависимость парциального давления пара компонента от состава имеет вид прямой (рис. VI.2, *а*). Для твердого растворенного вещества p_2^* в уравнении (VI.54) представляет собой давление насыщенного пара над переохлажденной жидкостью при той же температуре (точка A', рис. VI.2, *б*).

Уравнение Рауля позволяет установить зависимость давления пара над чистым твердым растворенным веществом от его растворимости в идеальном растворе. В насыщенном идеальном растворе парциальное давление пара растворенного вещества над раствором $p_{2\text{нас}}$ равно давлению насыщенного пара над твердым веществом $p_2^*(\text{т})$. При этом из уравнения Рауля получаем (рис. VI.2, *а*)

$$p_2^*(\text{т}) = p_2^*(\text{ж})\, x_{2\text{нас}}, \tag{VI.55}$$

где $x_{2\text{нас}}$ — растворимость вещества в идеальном растворе, молярные доли. Из рис. VI.2, *а* видно, что справедливым будет соотношение $p_2^*(\text{ж})/1 = p_2^*(\text{т})/x_{2\text{нас}}$, откуда и получается уравнение (VI.55).

Предельно разбавленные растворы. В предельно разбавленном растворе уравнение Рауля применимо к растворителю. По этому уравнению можно определить молекулярную массу M_2 нелетучего растворенного вещества, если известно давление пара растворителя над разбавленным раствором. Преобразуя уравнение (VI.53) следующим образом:

$$p_1/p_1^* = x_1;\quad 1 - (p_1/p_1^*) = 1 - x_1,$$

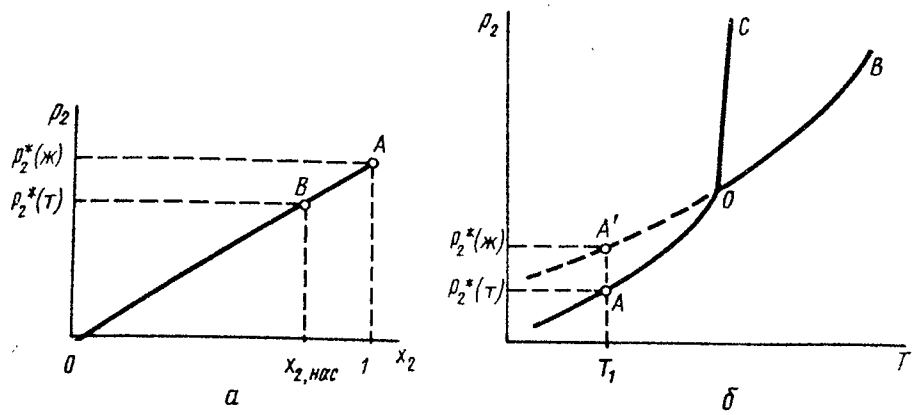


Рис. VI.2. Зависимость парциального давления пара растворенного вещества от его молярной доли (*а*) и температуры (*б*) для идеального раствора

имеем

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = 1 - x_1 \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^*} = x_2, \tag{VI.56}$$

где $\Delta p_1/p_1^*$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором; оно равно молярной доле растворенного вещества. Учитывая, что

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1},\ n_2 = \frac{g_2}{M_2}$$

и

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1},$$

получаем из уравнения (VI.56) выражение для определения молекулярной массы растворенного вещества

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{(\Delta p_1/p_1^*)}, \tag{VI.57}$$

где M — молекулярная масса растворителя; g_1 — масса растворителя; g_2 — масса растворенного вещества.

К растворенному веществу в предельно разбавленном растворе формула Рауля не применима (см. § VI.3). Однако из уравнения Гиббса — Дюгема для химического потенциала (VI.14) можно вывести зависимость парциального давления пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором от состава раствора. Подставляя в уравнение (VI.14) значения $d\mu_1$ и $d\mu_2$ из (VI.43) и (VI.19), получаем

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1. \tag{VI.58}$$

Учитывая, что $x_1 = 1 - x_2$ и $dx_1 = -dx_2$, преобразуем правую часть уравнения (VI.58)

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = \frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = -\frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1 - x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2$$

и получаем

$$d \ln p_2 = d \ln x_2. \tag{VI.59}$$

После интегрирования (VI.59) получим

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2,$$

где $\ln K_2$ — постоянная интегрирования, откуда

$$p_2 = K_2 x_2. \tag{VI.60}$$

Выражение (VI.60) называется *законом* или *уравнением Генри*. Из закона Генри следует, что парциальное давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества в этом растворе. Постоянная Генри K_2 определяется экстраполяцией опытных данных:

$$K_2 = \lim_{x_2 \to 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right|.$$

Растворимость газов. Уравнение Генри (VI.60) имеет большое практическое значение для изучения растворимости газов в растворах. Если растворенное вещество — газ, то x_2 в уравнении (VI.60) представляет собой растворимость газа в растворе при давлении p_2. Из уравнения Генри следует, что в предельно разбавленных растворах растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению над раствором. Из (VI.60) получаем

$$x_2 = \frac{1}{K_2} p_2,$$

где x_2 — молярная доля растворенного газа; $1/K_2$ — константа, зависящая от температуры; p_2 — давление газа над раствором.

На практике количество растворенного газа принято выражать не в молярных долях, а в объемных единицах. Если объем газа измеряется при температуре опыта, то уравнение Генри имеет вид

$$V_T = K_{\text{раст}} p_2, \tag{VI.61}$$

где $K_{\text{раст}}$ — коэффициент растворимости. Таким образом, коэффициент растворимости — это объем газа (измеренный при температуре опыта), который растворяется при данной температуре в единице объема растворителя при парциальном давлении газа, равном единице (1 МПа).

Если объем газа измеряется при 273 К, то видоизмененное уравнение Генри имеет вид

$$V_0 = K_{\text{погл}} p_2, \tag{VI.62}$$

где $K_{\text{погл}}$ — коэффициент поглощения газа. Он представляет собой объем газа (измеренный при 273 К), который растворяется в единице объема растворителя при парциальном давлении газа p_2, равном единице (1 МПа). Между этими коэффициентами имеется простое соотношение, которое получается, если разделить уравнение (VI.61) на (VI.62), полагая p_2 одинаковыми ($p_2 = \text{const}$): $K_{\text{раст}}/K_{\text{погл}} = V_T/V_0$. Принимая, что газ подчиняется законам идеального газа и, в частности, закону Гей — Люссака ($V_T/V_0 = T/273$), получаем искомое соотношение

$$\frac{K_{\text{раст}}}{K_{\text{погл}}} = \frac{T}{273}.$$

Растворимость газов в водных растворах электролитов определяется по эмпирическому уравнению И.М. Сеченова

$$\lg\frac{S^0}{S}=Kc,$$

где S^0 — растворимость газа в воде; S — растворимость газа в растворе электролита; K — коэффициент; c — концентрация электролита в растворе. Растворимость газа в воде всегда больше растворимости его в растворе электролита.

Неидеальные растворы. Для неидеальных растворов в уравнение (VI.19) нужно подставить выражение для химического потенциала (VI.49) или (VI.50), тогда

$$\mathrm{d}\ln p_i=\mathrm{d}\ln a_i. \qquad \text{(VI.63)}$$

После интегрирования получим

$$\ln p_i=\ln a_i+\ln K_i,$$

где $\ln K_i$ — постоянная интегрирования. Для растворителя и растворенного вещества получим соответственно

$$p_1=K_1a_1;\quad p_2=K_2a_2. \qquad \text{(VI.64)}$$

Если оба компонента — взаимно растворимые жидкости, то за стандартное состояние выбирают чистое вещество. При этом уравнения для давления пара над раствором имеют вид

$$p_1=p_1^*a_1;\quad p_2=p_2^*a_2. \qquad \text{(VI.65)}$$

Пример VI.3. Вычислить давление пара над 2%-ным (по массе) водным раствором сахарозы при 373 К. Считать этот раствор подчиняющимся законам предельно разбавленных растворов.

Решение. На основании уравнения (VI.56) имеем $p_1=p_1^*-p_1^*x_2$, где p_1 — давление пара растворителя над раствором; p_1^* — давление пара над жидким растворителем; x_2 — молярная доля сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в растворе. При 373 К $p_1^*=1013$ гПа.

По уравнению (VI.57), подставляя числовые значения, получаем $x_2=0{,}00105$. Отсюда давление пара растворителя над раствором $p_1=1013-0{,}00105=1012$ гПа.

Пример VI.4. В атмосферном воздухе содержится (в объемных процентах) O_2 20,96; N_2 78,1; Ar 0,90; CO_2 0,04. Коэффициенты поглощения указанных газов при 273 К и 1 МПа следующие: 0,491; 0,236; 0,560; 16,9. Определить состав растворенного в воде газа в молярных процентах (по отношению к сумме всех газов) при 273 К и общем давлении смеси (воздуха) над раствором, равным 0,10 МПа.

Решение. Молярные доли x_i газов в воздухе равны объемным процентам, деленным на 100, т. е. 0,2096; 0,781; 0,009 и 0,0004. Их парциальные давления $p_i=px_i$, где $p=0{,}10$ МПа — общее давление воздуха; следовательно, парциальные давления p_i газов в воздухе равны (в МПа) 0,02096; 0,0781; 0,0009 и 0,00004. Объемы газов, растворенных в 1 м^3 воды, согласно уравнению (VI.62) равны соответственно (в м^3) 0,01044; 0,01865; 0,00052; 0,00068. Общий объем растворенных газов $V=\sum V_i=0{,}03029$ м^3. Отсюда молярный процент поглощенных водой газов в их смеси равен ($x_i'=V_{i,273}\,100/V$) 34,4; 61,6; 1,7 и 2,3. Как видно, молярный процент CO_2 в растворенной газовой смеси в $2{,}3/0{,}04=57{,}5$ раз выше, чем в атмосферном воздухе, что связано с относительно высоким значением его коэффициента поглощения. Кроме того, растворенная в воде смесь газов обогащена кислородом и аргоном, а содержание азота ниже по сравнению с воздухом. Заметим, что в рассматриваемом случае $K_{\text{погл}}=K_{\text{раст}}$, так как поглощение газа рассматривается при $T=273$ К.

§ VI.5. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

Разница между температурами замерзания растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания; разница между температурами кипения раствора и растворителя называется повышением температуры кипения:

$$\Delta T_з = T_{з,1} - T_з; \quad \Delta T_к = T_к - T_{к,1}, \tag{VI.66}$$

где $T_{з,1}$ — температура замерзания растворителя; $T_з$ — температура замерзания раствора; $\Delta T_з$ — понижение температуры замерзания; $T_{к,1}$ — температура кипения растворителя; $T_к$ — температура кипения раствора; $\Delta T_к$ — повышение температуры кипения.

Чтобы установить для разных типов растворов зависимость температуры замерзания и температуры кипения от состава и свойств чистых компонентов, используем выражения для химического потенциала в идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворах.

Идеальные растворы. Подставляя в выражение (VI.25) значения $(d\mu_1/dx_1)_{p,T}$ и $\Delta \bar{H}_{раст,1}$ из (VI.44) и (VI.47), получаем для идеального раствора

$$\frac{dT_з}{d\ln x_1} = \frac{RT_з^2}{\Delta H^*_{пл,1}}, \tag{VI.67}$$

где $dT_з/d\ln x_1 > 0$. Следовательно, с уменьшением молярной доли x_1 растворителя (с увеличение молярной доли $x_2 - 1 - x_1$ растворенного вещества) температура замерзания раствора понижается.

После разделения переменных x_1 до $T_з$ в (VI.67) и интегрирования в пределах от 1 до x_1 и от $T_{з,1}$ до $T_з$, получим зависимость понижения температуры замерзания идеального раствора от его состава (считая $\Delta H^*_{пл,1} = \text{const}$):

$$\Delta T_з = -\frac{RT_{з,1}T_з}{\Delta H^*_{пл,1}} \ln x_1, \tag{VI.68}$$

где $\Delta H^*_{пл,1}$ — теплота плавления чистого растворителя; x_1 — молярная доля растворителя в растворе.

Уравнение (VI.68) справедливо для понижения температуры замерзания идеальных растворов, если в твердую фазу выделяется чистый растворитель.

Если при охлаждении идеального раствора растворитель выделяется в виде идеального твердого раствора, то получаем выражение

$$\Delta T_з = -\frac{RT_{з,1}T_з}{\Delta H^*_{пл,1}} \ln \frac{x_1(ж)}{x_2(т)}, \tag{VI.69}$$

где x_1 (ж) — молярная доля растворителя в жидком растворе; x_1 (т) — молярная доля растворителя в твердом растворе. При этом температура замерзания может быть выше температуры замерзания чистого растворителя, если $x_1(ж) > x_1(т)$.

Подставляя в уравнение (VI.27) значения $(d\mu_1/dx_1)_{p,T}$ и $\Delta H_{конд,1}$ из (VI.44) и (VI.47), получаем выражение в дифференциальной форме для повышения температуры кипения идеального раствора:

$$\frac{dT_к}{d\ln x_1} = -\frac{RT_к^2}{\Delta H^*_{исп,1}}, \tag{VI.70}$$

где $\frac{dT_к}{d\ln x_1} < 0$. С увеличением молярной доли x_2 растворенного вещества (с уменьшением x_1) температура кипения раствора повышается.

Деля переменные x_1 и $K_к$ и интегрируя в пределах от 1 до x_1 и от $T_{к,1}$ до $T_к$, получаем (считая $\Delta H^*_{исп,1} = \text{const}$)

$$\Delta T_{\text{к}} = -\frac{RT_{\text{к},1}T_{\text{к}}}{\Delta H^{\circ}_{\text{исп},1}} \ln x_1, \qquad \text{(VI.71)}$$

где $T_{\text{к},1}$ — температура кипения чистого растворителя; $\Delta H^{\circ}_{\text{исп},1}$ — теплота испарения чистого растворителя; $T_{\text{к}}$ — температура кипения раствора. Как видно из уравнения (VI.71), $\Delta T_{\text{к}}$ — положительно (так как $-\ln N_1 > 0$) и раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

Предельно разбавленные растворы. В предельно разбавленных (неидеальных) растворах уравнения (VI.68) и (VI.71) справедливы для растворителя. Учитывая сильное разбавление растворов, в уравнения (VI.68) и (VI.71) можно внести ряд упрощений.

1. Приближенно полагают $T_{\text{з}} \approx T_{\text{з},1}$ и $T_{\text{к}} \approx T_{\text{к},1}$, при этом

$$T_{\text{з},1}T_{\text{з}} \approx T^2_{\text{з},1} \text{ и } T_{\text{к},1}T_{\text{к}} \approx T^2_{\text{к},1}. \qquad \text{(VI.72)}$$

2. Разлагают $\ln x_1$ в ряд, ограничиваясь первым членом разложения (так как x_2 очень мало):

$$-\ln x_1 = -\ln(1-x_2) \approx x_2. \qquad \text{(VI.73)}$$

3. Приближенно считают число молей раствора равным числу молей растворителя:

$$\frac{1000}{M_1} + m \approx \frac{1000}{M_1},$$

при этом

$$x_2 = \frac{mM_1}{1000}, \qquad \text{(VI.74)}$$

где m — моляльность раствора.

Подставляя x_2 из (VI.74) в (VI.73), получаем

$$-\ln x_1 \approx \frac{mM_1}{1000}. \qquad \text{(VI.75)}$$

Подставляя (VI.72) и (VI.75) в уравнения (VI.68) или (VI.71), получаем:

$$\Delta T_{\text{з}} = K_{\text{з}} m; \qquad \text{(VI.76)}$$

$$K_{\text{з}} = \frac{RT^2_{\text{з},1}M_1}{\Delta H^{\circ}_{\text{исп},1}\,1000}; \qquad \text{(VI.77)}$$

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{к}} m; \qquad \text{(VI.78)}$$

$$K_{\text{к}} = \frac{RT^2_{\text{к},1}M_1}{\Delta H^{\circ}_{\text{исп},1}\,1000}, \qquad \text{(VI.79)}$$

где $K_{\text{з}}$ — криоскопическая постоянная; $K_{\text{к}}$ — эбуллиоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания 1 М раствора и эбуллиоскопическая постоянная равна повышению температуры кипения 1 М раствора. Фактически отклонение от законов идеальных растворов для растворителя в неидеальных растворах наблюдается уже при меньших концентрациях. Поэтому более правильно определять значение криоскопической и эбуллиоскопической постоянных как предел, к которому стремится отношение $\Delta T_{\text{з}}/m$ или $\Delta T_{\text{к}}/m$ при $m \to 0$:

$$K_э = \lim_{m\to 0}\left|\frac{\Delta T_э}{m}\right|; \quad K_к = \lim_{m\to 0}\left|\frac{\Delta T_к}{m}\right|.$$

В выражения (VI.77) и (VI.79) входят свойства только растворителя — его температура кипения или замерзания, теплота плавления или испарения, молекулярная масса. Это означает, что криоскопическая постоянная $K_э$ и эбуллиоскопическая постоянная $K_к$ зависят от природы растворителя, но не зависят от природы растворенного вещества. Например, для воды $K_э = 1{,}86$ и $K_к = 0{,}52$; для бензола $K_э = 5{,}12$ и $K_к = 2{,}6$.

Из уравнений (VI.75) и (VI.77) следует, что понижение температуры замерзания $\Delta T_э$ и повышение температуры кипения $\Delta T_к$ в предельно разбавленных растворах пропорциональны концентрации растворенного вещества и не зависят от его природы. Из уравнений (VI.75) и (VI.77) можно определить молекулярную массу растворенного вещества по опытным данным. Подставляя в уравнение (VI.76) и (VI.87) значение m из (VI.74) и учитывая соотношения $n_1 = g_1/M_1$, $n_2 = g_2/M_2$ и $x_2 \simeq n_2/n_1$ [см. вывод уравнения (VI.57)], получаем

$$M_2 = K_э\frac{g_2\,1000}{g_1\Delta T_э}; \quad M_2 = K_к\frac{g_2\,1000}{g_1\Delta T_к}, \qquad (V.80)$$

где g_1 — масса растворителя; g_2 — масса растворенного вещества.

Неидеальные растворы. Подставляя выражение (VI.49) в (VI.25) и (VI.27), получаем в дифференциальной форме уравнения для зависимости температуры замерзания $T_э$ и температуры кипения $T_к$ неидеального раствора от активности растворителя:

$$\frac{dT_э}{d\ln a_1} = \frac{RT_э^2}{\Delta\bar{H}_{раст,1}}; \qquad (VI.81)$$

$$\frac{dT_э}{d\ln a_1} = \frac{RT_к^2}{\Delta\bar{H}_{конд,1}}. \qquad (VI.82)$$

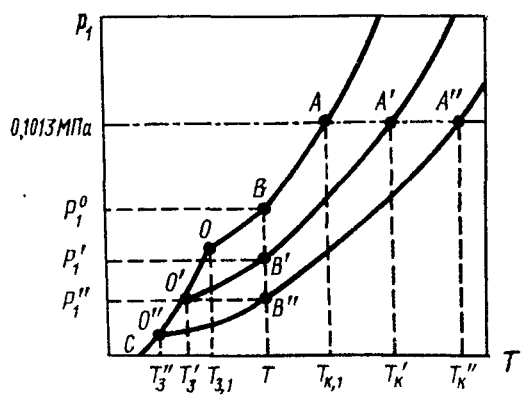


Рис. VI.3. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания раствора от концентрации растворенного вещества:

OA — чистый растворитель; $O'A'$ — разбавленный раствор; $O''A''$ — более концентрированный раствор

Для интегрирования уравнений (VI.81) и (VI.82) нужно знать из опыта зависимость активности растворителя и дифференциальных теплот растворения или конденсации растворителя от состава раствора x_1. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры замерзания и кипения раствора от концентрации приведена на рис. VI.3. С увеличением концентрации растворенного вещества в растворе давление пара растворителя при данной температуре T понижается (точки B, B', B''); температура замерзания раствора понижается (точки O, O', O''); температура кипения раствора повышается (точки A, A', A'').

Для идеальных и предельно

разбавленных растворов между давлением пара растворителя над раствором понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения существует зависимость. Исключая $d \ln N_1$ из уравнений (VI.51), (VI.67) и (VI.70), получаем [учитывая, что $\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$] соотношение между p_1, $T_з$ и $T_к$ в дифференциальной форме:

$$R\, d \ln p_1 = -\Delta H^*_{пл,1}\, d\left(\frac{1}{T_з}\right) = \Delta H^*_{исп,1}\, d\left(\frac{1}{T_к}\right). \qquad \text{(VI.83)}$$

Исключая $\ln x$ из (VI.52), (VI.68) и (VI.71), получаем соотношение между p, $T_з$ и $T_к$ в интегральной форме:

$$-R \ln \frac{p_1}{p_1^0} = \Delta H^*_{пл,1} \frac{\Delta T_з}{T_{з,1} T_з} = \Delta H^*_{исп,1} \frac{\Delta T_к}{T_{к,1} T_к}. \qquad \text{(VI.84)}$$

Исключая m из уравнений (VI.74), (VI,76) и (VI.78) с учетом (VI.56), получаем более простое соотношение между тремя равновесными свойствами, справедливое только для предельно разбавленных растворов:

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^*} \frac{1000}{M_1} = \frac{\Delta T_к}{K_з} = \frac{\Delta T_к}{K_к}. \qquad \text{(VI.85)}$$

Из уравнения (VI.85) видно, что понижение давления пара растворителя над предельно разбавленным раствором является величиной, прямо пропорциональной понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения раствора.

Пример VI.5. Вычислить температуру замерзания водного раствора мочевины, если молярная доля ее составляет 0,0032, а теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Считать раствор предельно разбавленным.

Решение. Подставляя приближенные выражения (VI.72) и (VI.73) для предельно разбавленного раствора в уравнение (VI.68), получаем

$$\Delta T_з = \frac{R T^2_{з,1} x_2}{\Delta H^*_{пл,1}} = \frac{8{,}314 \cdot 273^2 \cdot 0{,}0032}{6010} = 0{,}33 \text{ К}.$$

Вода при атмосферном давлении 0,1013 МПа замерзает при температуре 273,15 К; раствор мочевины заданной концентрации будет замерзать при 273,15 − 0,33 = 272,82 К.

§ VI.6. Растворимость твердых веществ

Растворимость измеряется концентрацией растворенного вещества в растворе, которое находится в равновесии с этим веществом в твердой фазе.

Подставляя $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{p,T}$ и $\Delta \bar{H}_{пл,2}$ из уравнений (VI.46) и (VI.48) в (VI.29), получаем зависимость растворимости в идеальном растворе от температуры:

$$\frac{d \ln x_2^{нас}}{dT} = \frac{\Delta H^*_{пл,2}}{RT^2}. \qquad \text{(VI.86)}$$

Выражение (VI.86) называется *уравнением Шредера*, из которого видно, что с ростом температуры растворимость твердых тел в идеальном растворе увеличивается, так как

$$d \ln x_2^{нас} / dT > 0.$$

Интегрируя уравнение (VI.86) в пределах от 1 до x_2 и от $T_{пл,2}$ до T (считая $\Delta H^*_{пл,2} = \text{const}$), получаем

$$\ln x_2^{нас} = -\frac{\Delta H^*_{пл,2}(T_{пл,2} - T)}{RT_{пл,2}T}. \qquad (VI.87)$$

Из уравнения (VI.87) следует, что растворимость твердого тела в идеальном растворе $x_2^{нас}$ не зависит от природы растворителя; она тем больше, чем меньше теплота плавления $\Delta H^*_{пл,2}$ этого вещества и чем меньше разность $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,2}}\right)$. Возьмем неопределенный интеграл от уравнения (VI.86):

$$\ln x_2^{нас} = \text{const} - \frac{\Delta H^*_{пл,2}}{R}\frac{1}{T}, \qquad (VI.88)$$

где const — постоянная интегрирования.

Из уравнения (VI.88) следует, что зависимость $\ln x_2^{нас}$ от $1/T$ имеет линейный характер. Из углового коэффициента этой прямой на графике можно определить теплоту плавления вещества. Экстраполяция прямой на графике до $\ln x_2^{нас} = 0$ позволяет определить температуру плавления растворенного вещества.

Если жидкая фаза обладает свойствами идеального раствора, а компоненты раствора не образуют между собой твердого раствора, то получается диаграмма состояния с эвтектикой (рис. VI.4). При этом линия ликвидуса BE выражается уравнением (VI.87), а линия ликвидуса AE — уравнением

$$\ln x_1^{нас} = -\frac{\Delta H^*_{пл,1}(T_{пл,1} - T)}{RT_{пл,1}T}. \qquad (VI.89)$$

Из системы уравнений (VI.87) и (VI.89) определим состав и температуру эвтектики идеального раствора, если известны свойства чистых компонентов. Уравнения (VI.88) и (VI.89) являются теоретическим количественным обоснованием бинарных диаграмм состояния с эвтектикой, если эти системы подчиняются законам идеальных растворов.

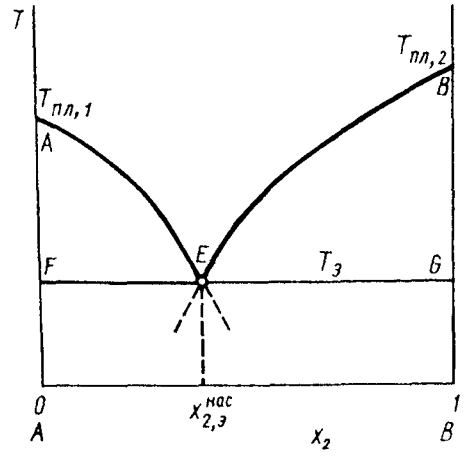


Рис. VI.4. Диаграмма состояния двойной системы с эвтектикой, подчиняющейся законам идеальных растворов

Неидеальные растворы. Получим зависимость растворимости вещества в неидеальном растворе от температуры. Для этого берем производную (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) от выражения (VI.50) по x_2 и подставляя ее в (VI.29), получаем

$$\frac{dx_{2,нас}}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{раст,2}}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}},$$

откуда

$$\frac{dx_{2,нас}/x_2}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{раст,2}}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2/x_2}\right)_{p,T}}$$

или

$$\frac{d\ln x_{2,нас}}{dT} = \frac{\Delta H_{раст,2}}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2}\right)_{p,T}}. \qquad (VI.90)$$

Для интегрирования уравнения (VI.90) требуется знать зависимость активности и дифференциальной теплоты растворения твердого вещества от состава.

§ VI.7. Осмотическое давление растворов

Рассмотрим зависимость осмотического давления от состава и свойств чистых компонентов.

Идеальные растворы. Подставляя значение $d\mu_i$ из (VI.43) в (VI.33) и учитывая соотношение (VI.40) для парциального молярного объема ($\bar{V}_i = V_i^0$), получаем

$$\frac{d\Pi}{d\ln x_1} = -\frac{RT}{V_1^0}. \tag{VI.91}$$

Интегрируя выражение (VI.91) в пределах от 0 до Π и от 1 до x_1, получаем зависимость осмотического давления идеального раствора от состава

$$\Pi = -\frac{RT}{V_1^0}\ln x_1, \tag{VI.92}$$

где V_1^0 — молярный объем чистого растворителя.

Осмотическое давление связано с другими равновесными свойствами раствора, например с давлением пара растворителя над раствором. Из уравнений (VI.91) и (VI.51) получаем

$$RT\,d\ln p_1 = -V_1^0\,d\Pi \tag{VI.93}$$

и

$$RT\ln(p_1/p_1^0) = -V_1^0\Pi. \tag{VI.94}$$

Предельно разбавленные растворы. Уравнение (VI.29) справедливо также для предельно разбавленных растворов. Используя соотношение (VI.73) и полагая $V_1^0 = V$ (V — молярный объем раствора), получаем

$$\Pi = cRT, \tag{VI.95}$$

где $c = x_2/V$ — концентрация раствора, моль/м^3.

Выражение (VI.95) называется уравнением Вант-Гоффа. Из сравнения уравнений (VI.95) и (II.7) следует, что осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество на стенки сосуда, если бы оно в виде идеального газа при той же температуре занимало объем, равный объему раствора (закон Вант-Гоффа). Однако растворенное вещество в растворе не оказывает дополнительного давления на стенки сосуда. Осмотическое давление проявляется только на границе между раствором и растворителем, разделенных полупроницаемой перегородкой.

Если известно осмотическое давление в разбавленном растворе, можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Выразим молярную концентрацию c через массу растворителя g_1 и растворенного вещества g_2.

В предельно разбавленном растворе объем раствора практически равен объему растворителя.

Обозначив через ρ_1 плотность растворителя, можно написать равенство

$$g_2/(cM_2) = g_1/(1000\rho_1),$$

левая часть которого соответствует объему раствора, а правая — объему растворителя. Из приведенного соотношения имеем уравнение

$$c=\frac{1000\rho_1 g_2}{M_2 g_1},$$

подставив которое в (VI.95), получим

$$M_2=\frac{RTg_2 1000\rho_1}{g_1\Pi}. \qquad \text{(VI.96)}$$

Для предельно разбавленных растворов уравнение (VI.94) можно упростить, полагая $V_1^0\cong V$ и разлагая в ряд

$$\ln(p_1/p_1^0)=\ln(1-\Delta p_1/p_1^0)\approx-\Delta p_1/p_1^0.$$

При этом получается равенство

$$RT\frac{\Delta p_1}{p_1^0}=V\Pi. \qquad \text{(VI.97)}$$

Неидеальные растворы. Получим зависимость осмотического давления неидеального раствора от состава. Если от уравнения (VI.49) взять производную по x_1 и подставить ее в (VI.33), то имеем

$$\frac{d\Pi}{dx_1}=-\frac{RT}{\bar{V}_1}\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial x_1}\right)_{\Pi,T}. \qquad \text{(VI.98)}$$

Для интегрирования последнего уравнения нужно знать зависимость активности растворителя a_1 и парциального молярного объема растворителя $\bar{V}_1$ от состава раствора.

Пример VI.6. Вычислить осмотическое давление водного раствора сахарозы и давление водяного пара над раствором по следующим данным: температура раствора 293 К; на 100 г воды приходится 6,84 г сахарозы; давление пара чистой воды при 293 К 23,38 гПа. Молекулярная масса сахарозы 342,3.

Решение. Концентрация раствора сахарозы равна $c=6{,}84\cdot10^4/342{,}3=200$ моль/м^3. Считая, что раствор подчиняется законам предельно разбавленных растворов, рассчитываем осмотическое давление по уравнению (VI.95):

$$\Pi=200\cdot8{,}314\cdot293=487200\text{ Па}=0{,}49\text{ МПа}.$$

Молярная доля сахарозы в растворе равна

$$x_2=\frac{n_2}{n_1+n_2}=\frac{6{,}84/342{,}3}{100/18+6{,}84/342{,}3}=3{,}59\cdot10^{-3}.$$

Давление водяного пара над раствором рассчитываем по уравнению Рауля (VI.56):

$$p_1=p_1^*-p_1^*x_2=23{,}38-23{,}38\cdot3{,}59\cdot10^{-3}=23{,}29\text{ гПа}.$$

§ VI.8. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция

В системе, состоящей из двух несмешивающихся растворителей, растворенное вещество определенным образом распределяется между ними. В системе из двух растворителей оба растворителя всегда, хотя бы в небольшой степени, взаимно растворяются друг в друге. Если растворители полностью нерастворимы друг в друге, то химический потенциал одного растворителя в другом согласно уравнению (VI.49) равен $-\infty$ и равновесие между ними не может осуществиться. Поэтому можно говорить только о двух практически несмешивающихся растворителях, если их взаимная растворимость очень мала.

Равновесие растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями характеризуется равенством его химических потенциалов в обеих фазах. Выражая химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворителях через активности из уравнения (VI.50), получаем

$$\mu_2^{0(1)} + RT \ln a_2^{(1)} = \mu_2^{0(2)} + RT \ln a_2^{(2)}, \qquad \text{(VI.99)}$$

где $a_2^{(1)}$ и $a_2^{(2)}$ — активности растворенного вещества (компонента 2) в двух несмешивающихся растворителях; $\mu_2^{0(1)}$ и $\mu_2^{0(2)}$ — стандартные химические потенциалы растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях; они зависят от температуры, природы растворенного вещества и растворителя.

После небольших преобразований уравнения (VI.99) получим

$$K = \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}}; \qquad \text{(VI.100)}$$

$$\ln K = \frac{1}{RT}(\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)}). \qquad \text{(VI.101)}$$

Из выражения (VI.100) следует, что отношение активностей растворенного вещества при равновесном распределении его между двумя несмешивающимися растворителями при данной температуре есть величина постоянная. Это соотношение называется коэффициентом распределения. Из уравнения (VI.101) следует, что коэффициент распределения не зависит от активностей растворенного вещества в обоих растворителях, но зависит от температуры, от природы растворенного вещества и от природы растворителя.

Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициенты активностей и концентрации, получаем вместо уравнения (VI.100) соотношение

$$K = \frac{f_2^{(2)} c_2^{(2)}}{f_2^{(1)} c_2^{(1)}}, \qquad \text{(VI.102)}$$

отсюда

$$K' = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}}; \qquad \text{(VI.103)}$$

$$K' = K \frac{f_2^{(1)}}{f_2^{(2)}}, \qquad \text{(VI.104)}$$

где $f_2^{(1)}$ и $f_2^{(2)}$ — коэффициенты активности растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях; $c_2^{(1)}$ и $c_2^{(2)}$ — концентрации растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях соответственно; K' — формальный коэффициент распределения, который зависит от концентрации растворенного вещества в обоих растворителях.

При разбавлении раствора коэффициенты активности приближаются к единице, а их соотношение становится приблизительно постоянным. Поэтому в разбавленных растворах формальный коэффициент распределения практически не зависит от концентрации. Значения K и K' для таких растворов практически одинаковы. Уравнение (VI.103) довольно хорошо оправдывается в тех случаях, когда величина молекул распределяющегося компонента одинакова в обеих фазах, т. е. нет ни диссоциации, ни ассоциации частиц. Например, при распределении янтарной кислоты $C_2H_4(COOH)_2$ между этиловым эфиром (2) и водой (1) при 298 К $K = 5{,}38 = \text{const}$ в широком интервале изменения концентраций янтарной кислоты. Степень диссоциации янтарной кислоты очень мала и ею можно пренебречь, т. е. считать янтарную кислоту при рассмотрении ее распределения между двумя растворителями приближенно как недиссоциирующее соединение.

Если растворенное вещество в одном из растворителей диссоциирует или ассоциирует, то уравнение (VI.103) не оправдывается даже в разбавленном растворе. Если растворенное вещество во втором растворителе диссоциирует ($AB \rightleftarrows A + B$), причем степень диссоциации близка к единице, то нужно учесть константу диссоциации

$$K_D = c_A c_B / c_{AB};$$

отсюда

$$c_{AB} = c_A c_B / K_D = (c_2^{(2)})^2 / K_D.$$

Поэтому вместо выражения $K' = c_{AB}/c_1^{(1)}$ мы можем написать

$$K' = (c_2^{(2)})^2 / (c_1^{(1)} K_D) \quad \text{или} \quad K'' = K' K_D = \frac{(c_2^{(2)})^2}{c_1^{(1)}}. \qquad \text{(VI.105)}$$

Если молекулы растворенного вещества во 2-м растворителе ассоциированы и образуют двойные молекулы ($2AB \rightleftarrows (AB)_2$), причем степень ассоциации близка к единице, то нужно учесть константу ассоциации $K_{асс} = c_{(AB)_2}/c_{AB}^2$; отсюда $c_{AB} = c_{(AB)_2}^{1/2}/K_{асс}^{1/2} = (c_2^{(2)})^{1/2}/K_{асс}^{1/2}$. Поэтому вместо выражения $K' = c_{AB}/c^{(1)}$ мы можем написать

$$K' = (c_2^{(2)})^{1/2} / (c_1^{(1)} K_{асс}^{1/2}) \quad \text{или} \quad K''' = K' K_{асс}^{1/2} = \frac{(c_2^{(2)})^{1/2}}{c_1^{(1)}}. \qquad \text{(VI.106)}$$

Если степень диссоциации или ассоциации имеет значение, промежуточное между нулем и единицей, то константу диссоциации или ассоциации также нужно учитывать, но выражения получаются более сложными.

Все отклонения от законов идеальных растворов учитываются коэффициентами активности. Поэтому если известны активности распределяемого компонента в двух растворителях, то уравнением (VI.100) можно пользоваться также и при диссоциации или ассоциации молекул в растворе.

Экстракция. На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан метод экстракции.

Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым. Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии и т. п.

Для достаточно полного извлечения растворенного вещества экстракцию проводят несколько раз. Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента.

Вычислим массу m_n, которая останется в растворе (1) после n экстракций одинаковыми объемами экстрагента. Пусть начальная масса компонента (2) в исходном растворе (1) составляет m_0 и после первой экстракции осталось m_1; тогда при установлении равновесия между двумя растворителями для константы равновесия получим из (VI.103) уравнение

$$K = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \frac{V_1}{V_2}; \quad m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2}, \qquad \text{(VI.107)}$$

где V_1 — объем экстрагируемого раствора; V_2 — объем экстрагента. После второй экстракции

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \frac{V_1}{V_2}; \quad m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 - KV_2} = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2, \qquad \text{(VI.108)}$$

где m_2 — масса вещества, которая осталась в растворе (1) после второй экстракции. После n экстракций в первом растворе останется вещества

$$m_n = m_0\left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2}\right)^n. \qquad \text{(VI.109)}$$

При экстракции одним общим объемом, равным nV_2, масса вещества, которая останется в экстрагируемом растворе согласно уравнению (VI.107), будет равна

$$m' = m_0\frac{V_1}{V_1 + KnV_2}. \qquad \text{(VI.110)}$$

Из уравнений (VI.109) и (VI.110) следует, что экстрагирование n раз более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же общим объемом экстрагента. Это можно иллюстрировать следующим простым примером. Считая объемы V_1 и V_2 обоих растворителей одинаковым и коэффициент распределения $K=9$, вычислим отношение m'/m_n при числе экстракций $n=1$ и $n=4$.

При $V_1 = V_2$ из уравнений (VI.109) и (VI.110) получим соотношение

$$m'/m_n = (1+K)^n/(1+nK). \qquad \text{(VI.111)}$$

Подставляя числовые значения, найдем для $n=1$ $m'/m_n=1$ и для $n=4$ $m'/m_n=270$. Отношение m'/m_n быстро увеличивается с увеличением числа экстракций n.

Это связано с тем, что при каждой новой экстракции исследуемый раствор приводится в контакт со свежей порцией экстрагента. В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке. Пусть, например, экстрагируемый раствор поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с бóльшей плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз. Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последние остатки вещества. А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

Пример VI.7. Распределение фенола между водой и хлороформом при 298 К характеризуется следующими равновесными концентрациями фенола (мг/л):

В воде (1 слой)	163	247	436
В хлороформе (2 слой)	761	1850	5430

Известно, что в водном растворе фенол существует в виде одинарных молекул. Какие предположения можно сделать о состоянии молекул фенола в хлороформе? Считать оба раствора практически идеальными.

Решение. Предположим, что в хлороформе фенол существует в виде одинарных молекул. Вычисляем K' по уравнению (VI.103) при трех разных концентрациях:

$$K' = 761/163 = 4{,}67; \quad K_2 = 1850/247 = 7{,}48; \quad K_3 = 5430/436 = 12{,}43.$$

Константа K' не остается постоянной, предположение оказалось неверным.

Предполагаем, что в хлороформе молекулы фенола ассоциируют в форме $(C_6H_5OH)_2$. В этом случае должно быть справедливым уравнение (VI.106):

$$K'''_1 = \frac{\sqrt{763}}{163} = 0{,}169; \quad K'''_2 = \frac{\sqrt{1850}}{247} = 0{,}173; \quad K'''_3 = \frac{\sqrt{5430}}{436} = 0{,}169. \qquad \text{(VI.112)}$$

Второе предположение оказалось справедливым, так как константа практически не зависит от концентрации.

Пример VI.8. При 293 К растворили 1 г иода в 3,45 л воды. Какая масса иода останется в 1 л водного раствора после взбалтывания его со 100 мл сероуглерода? Коэффициент распределения иода между сероуглеродом (слой 2) и водой (слой 1) при 293 К равен 590. Молекулярная масса иода в обоих растворителях одинакова.

Решение. В 1 л водного слоя первоначальное содержание иода равно $1/3{,}45=0{,}29$ г. При взбалтывании 1 л этого раствора с 0,1 л сероуглерода часть иода перейдет в слой CS_2; обозначим эту часть через x. В водном слое концентрация иода $(0{,}29-x)$ г/л, а в слое CS_2 концентрация иода окажется равной $x/0{,}1=10x$ г/л. Согласно уравнению (VI.103)

$$10x/(0{,}29-x)=590, \text{ откуда } x=0{,}285 \text{ г}.$$

В 1 л водного раствора останется иода $0{,}290-0{,}258=0{,}005$ г, т. е. концентрация его уменьшится в 58 раз.

§ VI.9. Определение активности и коэффициента активности компонентов раствора

Равновесные свойства неидеальных растворов зависят от активности растворителя или растворенного вещества. Рассмотрим несколько способов определения активности или коэффициента активности растворителя и растворенного вещества в неидеальных растворах. Активность зависит от выбора стандартного состояния.

Определение активности летучего растворенного вещества по парциальному давлению его пара. Из уравнений (VI.65) получаем

$$a_2^{\mathrm{I}}=\frac{p_2}{p_2^*}; \tag{VI.113}$$

$$\gamma_2^{\mathrm{I}}=\frac{a_2^{\mathrm{I}}}{x_2}, \tag{VI.114}$$

где p_2 и p_2^* — давление пара растворенного вещества над раствором и над чистым (жидким) веществом соответственно; $\gamma_2^{(\mathrm{I})}$ — коэффициент активности. Индекс I указывает номер выбранного стандартного состояния.

Для определения коэффициента активности твердого растворенного вещества целесообразно выбрать второе стандартное состояние. Для этого преобразуем уравнение (VI.64):

$$\frac{p_2}{x_2}=K_2\gamma_2^{\mathrm{II}}=y, \tag{VI.115}$$

где y — вспомогательная расчетная величина.

При $x_2\to 0$

$$\lim_{x_2\to 0}\left|\frac{p_2}{x_2}\right|=\lim_{\gamma_2^{\mathrm{II}}\to 1}|K_2\gamma_2^{\mathrm{II}}|=K_2=y_0. \tag{VI.116}$$

Из (VI.115) и (VI.116) получим

$$\gamma_2^{\mathrm{II}}=\frac{y}{K_2}=\frac{y}{y_0}; \quad a_2^{\mathrm{II}}=\gamma_2^{\mathrm{II}}x_2. \tag{VI.117}$$

Значение y_0 при $x_2\to 0$ находят графическим способом.

На рис. VI.5 представлена зависимость a_2^{I} от x_2 для системы вода (1) — пропанол (2) при 323 К. Активности a_2^{I} вычислены по парциальным давлениям пропанола и воды над летучими жидкими смесями разного состава при 323 К по уравнению (VI.113). Свойства системы пропанол — вода заметно от-

клоняются от свойств идеальной жидкой смеси, которая на рис. VI.5 представлена пунктирными диагоналями.

Если растворяющееся вещество жидкость, которая может неограниченно смешиваться с растворителем, то с использованием первого стандартного состояния активность a_2^{I} вычисляется по уравнению (VI.113). Если растворяющееся вещество находится в твердом или газообразном состоянии, или представляет собой жидкость, которая ограниченно смешивается с растворителем, то при вычислении активности этого вещества в растворе удобно использовать второе стандартное состояние. Для этого преобразуем уравнение (VI.115) к виду

$$\gamma_2^{\text{II}} x_2 = p_2/K_2. \qquad \text{(а)}$$

Из сравнения (а) и (VI.117) получаем

$$a_2^{\text{II}} = p_2/K_2, \qquad \text{(б)}$$

где K_2 — коэффициент в уравнении Генри (VI.61) для второго компонента. Разделив уравнение (VI.113) на (б), найдем

$$a_2^{\text{I}}/a_2^{\text{II}} = K_2/p_2^*. \qquad \text{(в)}$$

Уравнение (в) показывает, что значения активностей 2-го компонента, найденные с использованием I и II стандартных состояний, различны, причем их отношение равно отношению постоянной Генри для этого компонента в данном растворе к давлению пара над чистым жидким компонентом. Приведенные рассуждения поясняются рис. VI.6. Если бы второй компонент подчинялся законам идеальных растворов (закону Рауля) при всех составах раствора, то его парциальное давление над раствором состава $x_{2,D}$ соответствовало бы точке A, причем $p_{2,A} = x_{2,D} p_2^*$. Фактически раствор неидеальный и парциальное давление 2-го компонента при этом составе раствора изображается точкой C и, следовательно, с использованием I стандартного состояния рассчитывается по формуле $p_{2,C} = a_2^{\text{I}} p_2^*$. Коэффициент активности γ_2^{I} 2-го компонента при данном составе раствора с использованием I стандартного состояния рассчитывается графически (рис. VI.6), как отношение отрезков CD и AD: $\gamma_2^{\text{I}} = a_2^{\text{I}}/x_{2,D} =$

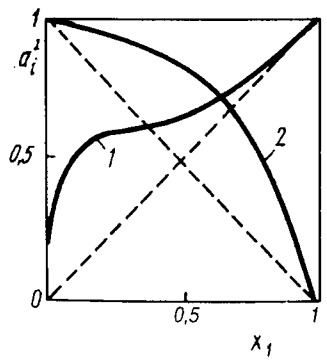


Рис. VI.5. Зависимость активности пропанола (*2*) и воды (*1*) от состава раствора в смеси пропанол вода

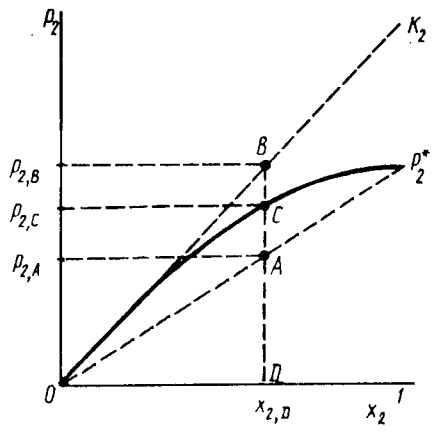


Рис. VI.6. Схематическое изображение расчета парциального давления пара растворенного вещества над неидеальным раствором с использованием I и II стандартных состояний

$= p_{2C}/p_{2A} =$ отрезок CD/отрезок AD. Если бы парциальное давление 2-го компонента над гипотетическим раствором со свойствами предельно разбавленного раствора подчинялось закону Генри при всех составах раствора, то оно при составе раствора $x_{2,D}$ соответствовало бы точке B, причем $p_{2,B} = x_{2,D}K_2$. Для неидеального раствора с использованием II стандартного состояния $p_{2,C} = a_2^{II}K_2$. Коэффициент активности γ_2^{II} с использованием II стандартного состояния равен отношению отрезка DC к отрезку DB (рис. VI.6), что видно из выражения

$$\gamma_2^{II} = a_2^{II}/x_{2,D} = p_{2,C}/p_{2,B} = \text{отрезок } CD/\text{отрезок } BD.$$

Отношение коэффициентов активности 2-го компонента, вычисленных с использованием I и II стандартных состояний, постоянно при всех составах раствора и равно

$$\frac{\gamma_2^{I}}{\gamma_2^{II}} = \frac{a_2^{I}}{a_2^{II}} = \frac{p_{2,A}}{p_{2,B}} = \frac{\text{отрезок } AD}{\text{отрезок } BD} = \frac{K_2}{p_2^*} = \text{const}.$$

Несмотря на различные значения активности и коэффициента активности 2-го компонента (растворенного вещества), найденные с использованием I и II стандартных состояний, выбор стандартного состояния на результаты расчета равновесных свойств неидеальных растворов не влияет. Например, для парциального давления 2-го компонента над раствором, как видно из предыдущих рассуждений, использование обоих стандартных состояний приводит к одному и тому же значению:

$$p_{2,C} = a_2^{I}p_2^* = a_2^{II}K_2.$$

Нужно только знать, какое стандартное состояние было выбрано при выводе выражения для равновесного свойства неидеального раствора, и использовать из справочника значение активности или коэффициента активности рассматриваемого компонента раствора, рассчитанное с использованием того же стандартного состояния.

Определение активности растворенного вещества по давлению пара растворителя. Подставляя в уравнение Гиббса — Дюгема (VI.13) равенства (VI.49) и (VI.50), получаем

$$d\ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2}d\ln a_1. \qquad \text{(VI.118)}$$

Интегрирование (VI.118) дает

$$\ln a_2 = \ln a_2' + \int_{a_1'}^{a_1} \frac{x_1}{x_2} d(-\ln a_1), \qquad \text{(VI.119)}$$

где a_1' и a_2' — активности растворителя и растворенного вещества соответственно при составе раствора x_2'; эти активности должны быть известны.

Вместо уравнения (VI.118) можно интегрировать уравнение Гиббса — Дюгема, выраженное через коэффициенты активности:

$$d\ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2}d\ln \gamma_1. \qquad \text{(VI.120)}$$

Нельзя интегрировать уравнение (VI.118) в пределах от $a_1' = 1$ до a_1 и от $a_2' = 0$ до a_2; во-первых, при $a_2' = 0$ $\lg a_2' = -\infty$ и по уравнению (VI.119) нельзя

получить значение $\ln a_2$; во-вторых, при $-\ln a_1' \frac{x_1}{x_2} = \infty$ и невозможно вычислить интеграл в уравнении (VI.119).

Активность растворителя a_1 определяют по давлению пара растворителя над растворами разного состава по уравнению (VI.65). Интеграл в уравнении (VI.119) вычисляют графически.

Определение активности растворенного вещества по коэффициенту распределения. Подставляя выражения (II.198) и (VI.100), получаем

$$K \frac{\gamma_2^{(1)}}{\gamma_2^{(2)}} = \frac{x_2^{(2)}}{x_2^{(1)}} = y, \qquad \text{(VI.121)}$$

где K — коэффициент распределения; $\gamma_2^{(1)}$, $\gamma_2^{(2)}$ — коэффициенты активности растворенного вещества в первом и втором растворителях; $x_2^{(1)}$, $x_2^{(2)}$ — концентрация растворенного вещества в первом и втором растворителях, молярная доля.

При $N_2^{(1)} \to 0$ и $N_2^{(2)} \to 0$ получаем

$$\lim |y| = \lim \left| K \frac{\gamma_2^{(1)}}{\gamma_2^{(2)}} \right| \to K = y_0,$$

$$x_2^{(1)} \to 0; \quad \gamma_2^{(1)} \to 1; \qquad \text{(VI.122)}$$

$$x_2^{(2)} \to 0; \quad \gamma_2^{(2)} \to 1.$$

Значение y_0 находят графической экстраполяцией. Значения $\gamma_2^{(2)}$ определяют из выражения

$$\gamma_2^{(2)} = \frac{y_0}{y} \gamma_2^{(1)}. \qquad \text{(VI.123)}$$

По этому способу, чтобы определить активности или коэффициент активности растворенного вещества во втором растворителе, нужно знать активности или коэффициенты активности этого вещества в первом растворителе.

Активности и коэффициенты активности растворенного вещества и растворителя можно вычислять также по другим равновесным свойствам раствора: по понижению температуры замерзания, по повышению температуры кипения, по растворимости, по осмотическому давлению и др. Недостатком определения активности по этим равновесным свойствам раствора является то, что они зависят не только от химического потенциала, но и от других парциальных молярных величин (парциальной молярной энтальпии, парциального молярного объема компонента и др.), которые нужно находить из опыта.

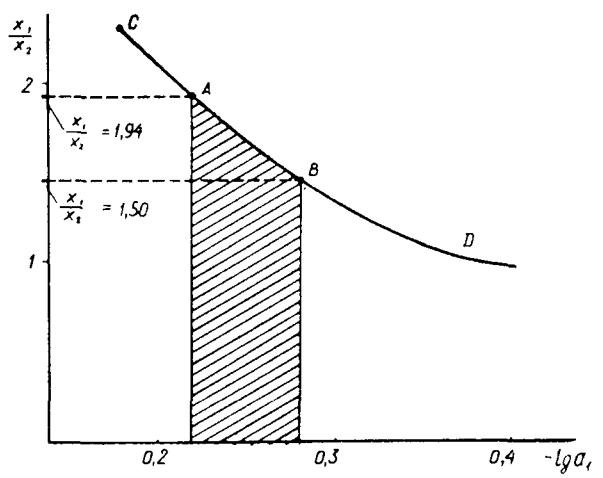


Рис. VI.7. График к примеру VI.9

Пример VI.9. Ацетон и сероуглерод — взаимно растворимые жидкости. Вычислить активность компонентов в смеси ацетона и сероуглерода по следующим данным: парциальные давления паров ацетона и хлороформа над раствором соответственно равны 289 586 нПа; давление паров чистых ацетона и хлороформа равны соответственно 459 и 683 нПа.

Решение. По уравнениям (VI.65) найдем: для ацетона $a_1 = 289/459 = 0{,}630$; для сероуглерода $a_2 = 586/683 = 0{,}855$.

Пример VI.10. В смеси хлороформ (1) — ацетон (2) молярная доля ацетона $x_2 = 0{,}40$. Вычислить активность a_2 и коэффициент активности γ_2 ацетона в растворе, если 1) при молярной доле ацетона 0,34 его активность $a_2 = 0{,}167$; 2) упругость паров хлороформа (1) над смесью, содержащей ацетон (2), в зависимости от состава выражается величинами:

x_i, молярные доли	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0
p_1, гПа	139,9	195,9	258,6	309,3	495,9

Решение. Активность ацетона a_2 определим по уравнению (VI.119). Интеграл вычисляется графически. Для построения графика, необходимого для вычисления интеграла, находим значения $x_1 x_2$ и $-\lg a_1$:

x_1	0,4	0,5	0,6	0,7
$x_2 = 1 - x_1$	0,6	0,5	0,4	0,3
x_1/x_2	0,67	1,00	1,50	2,33
$a_1 = p_1/p_1^*$	0,282	0,395	0,522	0,651
$-\lg a_1$	0,550	0,403	0,282	0,183

По полученным значениям x_1/x_2 и $-\lg a_1$ на миллиметровой бумаге в координатах x_1/x_2 (ось ординат) и $-\lg a_1$ (ось абсцисс) строят кривую *CABD*. Под участком *AB* вычисляется заштрихованная площадь в мм^2 (рис. VI.7), ограниченная значениями $x_1/x_2 = 0{,}66/0{,}34 = 1{,}94$ и $x_1/x_2 = 0{,}6/0{,}4 = 1{,}50$.

Площадь равна 2660 мм^2. Найденную площадь надо выразить в единицах x_1/x_2, $(-\lg a_1)$. Из графика видно, что две единицы $x_1/x_2 = 100$ мм, следовательно, 1 мм $= 2 \cdot 10^{-2}$ единицам x_1/x_2; 0,2 единицы $-\lg a_1 = 100$ мм, следовательно, 1 мм $= 2 \cdot 10^{-3}$ единиц $-\lg a_1$. Таким образом, 1 мм$^2 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5}$, а вся площадь, составляющая 2660 мм^2, в единицах x_1/x_2, $(-\lg a_1)$ равна $2660 \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 0{,}107$. Это и будет значение искомого интеграла. Таким образом, получим

$$\ln a_2 = \lg 0{,}167 + 0{,}107 = -0{,}777 + 0{,}107 = -0{,}670,$$

$$a_2 = 0{,}214; \quad \gamma_2 = 0{,}214/0{,}4 = 0{,}54.$$

Б. ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ ЛЕТУЧИХ СМЕСЕЙ

§ VI.10. Закономерности общего давления пара летучих смесей. Два закона Коновалова

Летучим жидким веществом называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара. Летучими смесями называют растворы, когда оба компонента — летучие жидкости. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.), каменного угля и др.

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка летучих смесей широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей и т. п. Перегонка основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором. Полагаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге и что смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов; считаем давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента $p_2^0 > p_1^0$.

Подставляя выражения (VI.19) в (VI.14), получаем *уравнение Дюгема — Маргулеса*

$$x_1 \mathrm{d} \ln p_1 + x_2 \mathrm{d} \ln p_2 = 0, \qquad \text{(VI.124)}$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления паров 1-го и 2-го компонентов над жидкой летучей смесью; x_1 и x_2 — молярные доли первого и второго компонентов в жидкой летучей смеси. Учитывая, что по закону Дальтона

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1'}{x_2'}, \qquad \text{(VI.125)}$$

преобразуем уравнение (VI.124) следующим образом. Из (VI.124) имеем

$$x_1 \frac{\mathrm{d}p_1}{p_1} + x_2 \frac{\mathrm{d}p_2}{p_2} = 0,$$

откуда

$$\mathrm{d}p_1 = -\frac{x_2}{x_1} \frac{p_1}{p_2} \mathrm{d}p_2.$$

Деля левую и правую части последнего равенства на $\mathrm{d}x_2$ и заменяя отношение p_1/p_2 его значением из (VI.125), получаем

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{x_1'}{x_2'} \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x_2}, \qquad \text{(VI.126)}$$

где x_1' и x_2' — молярные доли 1-го и 2-го компонентов в паре, находящемся в равновесии с жидкой летучей смесью.

Общее давление пара p над смесью летучих жидкостей равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2. \qquad \text{(VI.127)}$$

Возьмем производную по x_2 от обеих частей уравнения (VI.127):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_2} = \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x_2} + \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x_2}. \qquad \text{(VI.128)}$$

Поставляя выражение (VI.126) в (VI.128), получаем

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_2} = \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}x_2}\left(1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{x_1'}{x_2'}\right), \qquad \text{(VI.129)}$$

где $\alpha = \dfrac{x_2}{x_1} \dfrac{x_1'}{x_2'}$ — коэффициент разделения.

Значение α для данной летучей смеси зависит от ее состава. Чем больше отличается состав жидкой летучей смеси от состава равновесного с ней пара, тем α значительнее отличается от единицы и тем легче разделить летучую смесь на компоненты перегонкой.

Если $\alpha = 1$, разделить компоненты путем перегонки невозможно, так как здесь $x_2 = x_2'$ и $x_1 = x_1'$ или $x_2 x_1' = x_1 x_2'$.

Уравнение (VI.129) является основным уравнением для неограниченно смешивающихся бинарных жидких летучих смесей.

Различают два типа летучих смесей, которым соответствуют два вида зависимостей общего давления пара от состава раствора. На рис. VI.8 показаны кривые без экстремальных точек (*1*, *1'*, *1''*) и с экстремальными точками (*2*, *2'*).

Зависимости давления пара и температуры кипения от состава летучей смеси имеют противоположный вид (рис. VI.8, *а,б*). При повышении общего

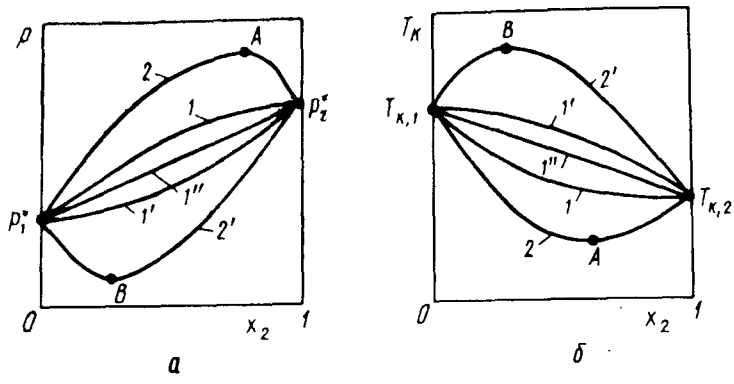


Рис. VI.8. Зависимость общего давления пара (*а*) и температуры кипения (*б*) от состава раствора

давления пара над раствором с увеличением молярной доли x_2 2-го компонента в растворе его температура кипения уменьшается. Если внешнее давление при данной температуре выше, то давление пара, равное внешнему давлению, будет достигнуто при более низкой температуре.

На рис. VI.8, *б* представлены кривые зависимости температуры кипения от состава. Максимум на кривой давление пара — состав соответствует минимуму на кривой температура кипения — состав.

Установим закономерности для общего давления пара над летучей смесью и относительного содержания компонента в паре и в растворе. Парциальное давление пара всегда увеличивается с ростом содержания компонента в растворе [см. (VI.53), (VI.54), (VI.65)]:

$$\frac{dp_2}{dx_2}>0 \quad \text{и} \quad \frac{dp_1}{dx_1}<0. \tag{VI.130}$$

Но давление пара p над раствором с изменением состава раствора может как увеличиваться, так и уменьшаться. Если общее давление пара p увеличивается с ростом молярной доли 2-го компонента в x_2 в жидкой летучей смеси $\left(\text{производная } \frac{dp}{dx_2}>0\right)$, то согласно уравнению (VI.129)

$$1-\frac{x_2}{x_1}\frac{x_1'}{x_2'}>0 \quad \text{и} \quad \frac{x_2'}{x_1'}>\frac{x_2}{x_1}. \tag{VI.131}$$

Отсюда получаем

$$x_2'>x_2 \quad \text{и} \quad x_1'<x_1. \tag{VI.132}$$

Наоборот, если общее давление пара p уменьшается при увеличении молярной доли 2-го компонента x_2 в летучей смеси, то согласно уравнению (VI.129) имеем

$$x_2'<x_2 \quad \text{и} \quad x_1'>x_1. \tag{VI.133}$$

Неравенства (VI.132) и (VI.133) выражают первый закон Коновалова: *пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.*

Для летучих смесей первого типа (кривые *1, 1', 1''*) на рис. VI.8 увеличение содержания второго компонента в растворе повышает общее давление p пара,

так как производная dp/dx_2 положительна. При этом содержание второго компонента в паре выше, чем в растворе. Для летучих смесей второго типа (кривые *2* и *2'* на рис. VI.8, *а*) на кривых p_1^*A и p_2^*B производная dp/dx_2 положительна и содержание второго компонента в паре выше, чем в растворе. На кривых p_2^*A и p_1^*B производная dp/dx_2 отрицательна и содержание второго компонента в паре ниже, чем в растворе.

В экстремальных точках A и B

$$\frac{dp}{dx_2}=0. \qquad \text{(VI.134)}$$

Подставляя (VI.134) в уравнение (VI.129), получаем

$$1-\frac{x_2}{x_1}\frac{x_1'}{x_2'}=0 \quad \text{и} \quad \frac{x_2'}{x_1'}=\frac{x_2}{x_1}. \qquad \text{(VI.135)}$$

Отсюда получаем для экстремума

$$x_2'=x_2 \quad \text{и} \quad x_1'=x_1. \qquad \text{(VI.136)}$$

Соотношения (VI.136) называют вторым законом Коновалова: *экстремальные точки на кривой общее давление пара — состав раствора (или на кривой температура кипения — состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.* Жидкая летучая смесь такого состава называется *азеотропом.*

§ VI.11. Летучие смеси с неограниченно смешивающимися жидкостями. Идеальные летучие смеси

Различают летучие смеси с неограниченной взаимной растворимостью, с ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной взаимной нерастворимостью компонентов.

При изучении равновесия между летучей жидкой смесью и паром используют четыре вида зависимостей:

$$p(p_1, p_2)-x_2; \quad p-x_2(x_2'); \quad t_к-x_2(x_2'); \quad x_2'-x_2.$$

Рассмотрим жидкую летучую смесь с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и без экстремальных точек на кривой давления пара (рис. VI.9). Кривую $p-x_2$ принято называть кривой давления пара; кривую $T_к-x_2$ — кривой температуры кипения.

Пусть летучая смесь состава $x_{2,A}$ имеет общее давление пара p_A (точка A) и парциальное давление пара $p_{2,B}$, соответствующее точке B (рис. VI.9, *а*). Состав пара $x_{2,B}'$ над этой смесью определяется согласно закону Дальтона:

$$x_{2,B}'=\frac{p_{2,B}}{p_A}. \qquad \text{(VI.137)}$$

На рис. VI.9, *б* кривая EAF отвечает зависимости общего давления пара от состава летучей смеси (кривая давления пара) и кривая EBF — от состава равновесного с ней пара*. Состав летучей смеси и пара в точках A и B (рис. VI.9, *б*) соответствует значениям $x_{2,A}$ и $x_{2,B}'$.

*На рис. (VI.9 — 12, 14, 16, 17 — 20, графики *б* и *в*) абсцисса x_2 для одной кривой определяет состав жидкости, а для другой состав пара (x_2'), как это разъясняется в тексте.

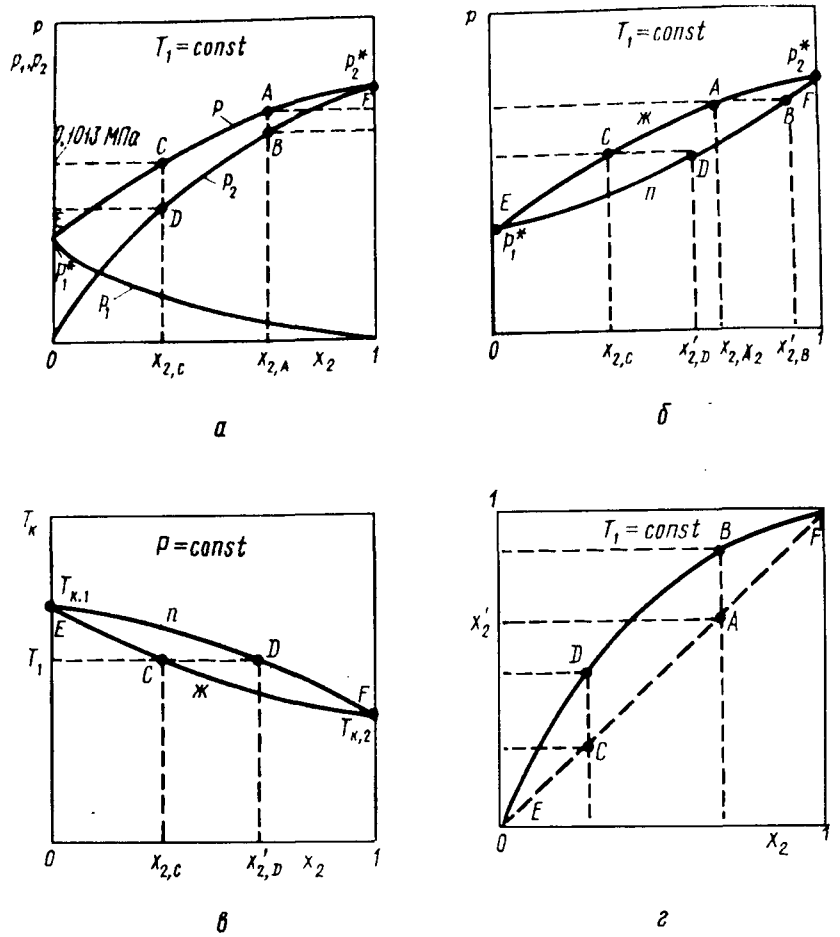


Рис. VI.9. Зависимость давления пара (*а*, *б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава летучей смеси

Пусть летучая смесь кипит при давлении 0,1013 МПа (1 атм) и имеет состав $x_{2,C}$ (точка C рис. VI.9, *а*); состав пара $x_{2,D}$ над этой жидкой смесью при $p_C = 0{,}1013$ МПа определяется по уравнению (VI.137):

$$x'_{2,D} = p_{1,D}/0{,}1013. \qquad \text{(VI.138)}$$

На рис. VI.9, *в* кривая ECF представляет зависимость температуры кипения летучей смеси от ее состава (кривая температуры кипения), а кривая EDF — от состава равновесного с ней пара. Состав летучей смеси и пара в точках C и D соответствует значениям $x_{2,C}$ и $x'_{2,D}$.

На рис. VI.9, *г* кривая $EDBF$ выражает зависимость состава равновесного пара от состава жидкой летучей смеси при постоянной температуре. Состав пара в точках B и D соответствует значениям $x'_{2,B}$ и $x'_{2,D}$.

Между четырьмя видами графиков, изображенных на рис. VI. 9, существует однозначная связь, что позволяет, зная вид графика *а*, т. е. вид кривых в координатах $p - x_2$; $p_1 - x_2$ и $p_2 - x_2$, построить графики *б*, *в*, *г*.

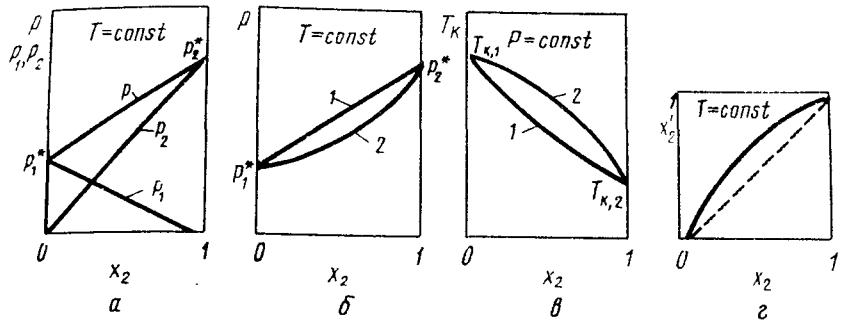


Рис. VI.10. Зависимость давления пара (*а*, *б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава идеальной летучей смеси

Идеальные летучие смеси. Парциальное давление паров обоих компонентов над идеальной летучей смесью подчиняется закону Рауля:

$$p_1 = p_1^* x_1; \quad p_2 = p_2^* x_2. \tag{VI.139}$$

Подставляя (VI.139) в (VI.127), получаем

$$p = p_1^* x_1 + p_2^* x_2. \tag{VI.140}$$

Учитывая, что $x_1 = 1 - x_2$, представим уравнение (VI.140) в виде

$$p = p_1^* + (p_2^* - p_1^*) x_2. \tag{VI.141}$$

Из уравнения (VI.141) видно, что общее давление пара над идеальной летучей смесью линейно меняется от ее состава (рис. VI.10).

Подставляя уравнения (VI.139) и (VI.141) в (VI.137), получаем

$$x_2' = \frac{x_2}{(1-x_2)\delta + x_2} \tag{VI.142}$$

и

$$x_2 = \frac{x_2'}{(1-x_2')\frac{1}{\delta} + x_2'}, \tag{VI.143}$$

где

$$\delta = \frac{p_1^*}{p_2^*}. \tag{VI.144}$$

Согласно принятому условию ($p_1^* < p_2^*$) $\delta < 1$. Из уравнения (VI.142) следует, что при $\delta < 1$ содержание более летучего компонента (2) в паре больше, чем в жидкости $x_2' > x_2$ (рис. VI.10, *г*). Из уравнения (VI.141) с учетом соотношения (VI.143) следует, что зависимость p от x_2' для идеальной летучей смеси может быть представлена кривой *2* (рис. VI.10, *б*). Зависимости температуры кипения от состава жидкости или пара также описываются кривыми *1* и *2* соответственно.

Неидеальные летучие смеси. Парциальные давления паров обоих компонентов над неидеальной смесью подчиняются уравнениям (VI.65). Подставляя уравнения (VI.65) в (VI.127), получаем

$$p = p_1^0 a_1 + p_2^0 a_2. \tag{VI.145}$$

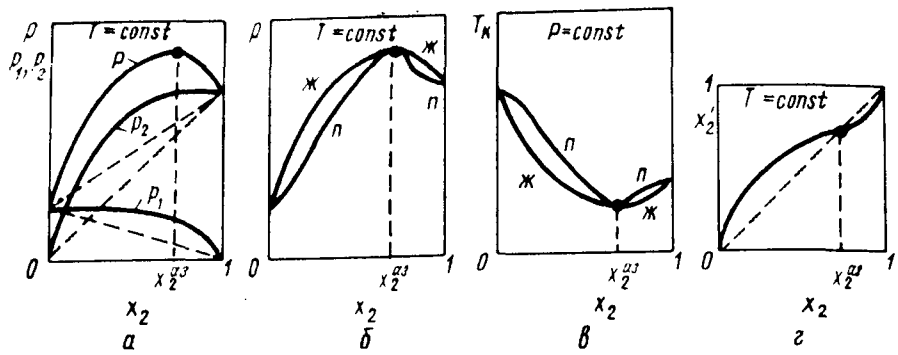


Рис. VI.11. Зависимость давления пара (*а, б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава летучей смеси с азеотропом в максимуме давления пара над раствором

Учитывая соотношение (II.198), получаем из (VI.145)

$$p = p_1^0\gamma_1 + (p_2^0\gamma_2 - p_1^0\gamma_1)\,x_2. \qquad \text{(VI.146)}$$

Поскольку коэффициенты активности γ_1 и γ_2 зависят от состава раствора, зависимость p от x_2 для неидеальной летучей смеси представляет собой кривую (см. рис. VI.8, *а,б*).

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону больших значений принято называть положительными (кривые *1* и *2* на рис. VI.7,*а*), а отклонения в сторону меньших значений — отрицательными (кривые *1'* и *2'* на рис. VI.7, *а*). Эти отклонения зависят от относительной величины энергии взаимодействия молекул в летучей смеси.

Если энергия взаимодействия между молекулами разных компонентов больше,чем между молекулами одного и того же вещества, то на кривой давления пара наблюдаются отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. В противоположном случае наблюдается положительное отклонение.

Другая причина отклонений обусловлена ассоциацией и диссоциацией молекул в летучей смеси. Образование соединений между компонентами вызывает отрицательные отклонения, а диссоциация в летучей смеси ассоциированных комплексов, которые были в чистом компоненте, приводит к положительному отклонению.

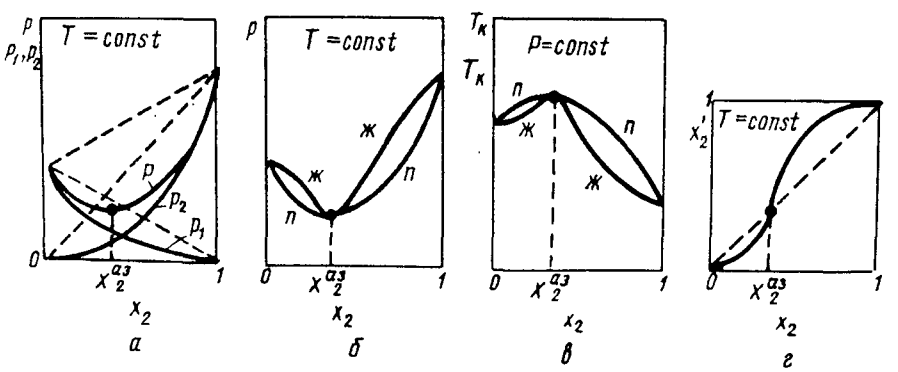


Рис. VI.12. Зависимость давления пара (*а, б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава летучей смеси с азеотропом в минимуме давления пара над раствором

При отрицательном отклонении от законов идеальных газов образование летучей смеси из компонентов сопровождается выделением теплоты, при положительном отклонении — поглощением теплоты.

Зависимость общего давления пара, температуры кипения и состава равновесного пара от состава летучей смеси с азеотропом представлена на рис. VI.11 и VI.12. Для азеотропной смеси на кривой давления пара наблюдается максимум (рис. VI.11, *а,б*) или минимум (рис. VI.12, *а,б*) и соответственно на кривой температуры кипения — минимум (рис. VI.11, *в*) или максимум (рис. VI.12, *в*). В экстремальных точках на кривых давления пара и температуры кипения согласно второму закону Коновалова составы летучей смеси равновесного с ней пара одинаковы. Одинаковому составу летучей смеси и равновесного с ней пара соответствует пунктирная прямая (рис. VI.11, *г* и VI.12, *г*). Пересечение кривой состав пара — состав летучей смеси с этой прямой характеризует состав азеотропа.

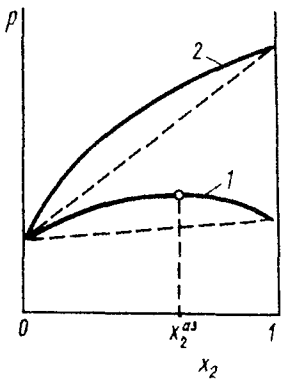


Рис. VI.13. Зависимость давления пара от состава летучей смеси:

1 — с азеотропом; *2* — без азеотропа

Если давления насыщенного пара чистых компонентов мало различаются между собой, то уже сравнительно небольшое отклонение от законов идеальных растворов может привести к появлению экстремума и, следовательно, к появлению азеотропа (рис. VI.13, кривая *1*). При большом различии давлений насыщенного пара чистых компонентов такое же отклонение приводит к кривой без экстремума (кривая *2*).

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с летучей смесью, вытекают из основных термодинамических соотношений для летучих смесей и называются законами Вревского.

Первый закон Вревского. *При повышении температуры пар, находящийся в равновесии с летучей смесью постоянного (заданного) состава, обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.* Эта закономерность справедлива для летучих смесей как без азеотропа, так и с азеотропом. Полагаем, что теплота испарения чистого 2-го компонента и его парциальная молярная теплота испарния больше, чем 1-го компонента. С повышением температуры пар (точки, *B*, *B'* и *E*, *E'* на рис. VI.14, *а,б*), который находится в равновесии с летучей

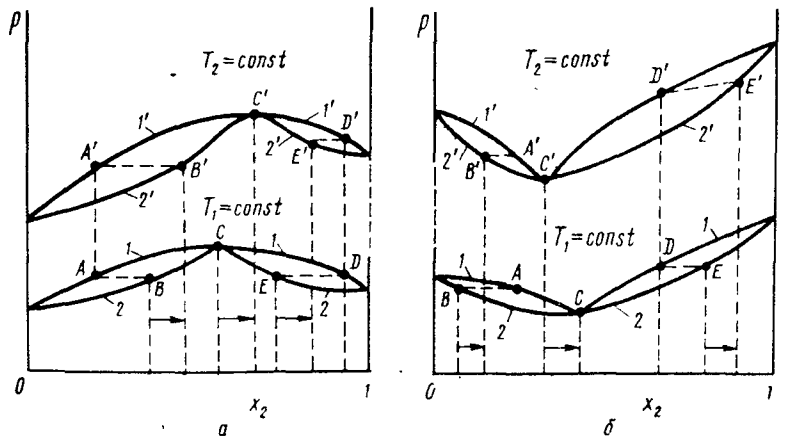


Рис. VI.14. Зависимость общего давления пара от состава летучей смеси при двух температурах:

а — с максимумом на кривой давления пара; *б* — с минимумом на кривой давления пара

смесью заданного состава (точки A, A' и D, D'), обогащается вторым компонентом, у которого парциальная молярная теплота испарения больше.

Второй закон Вревского. *В системах с максимумом на кривой давления пара* (точка C на рис. VI.14, *а*) *при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает относительное содержание компонента с большей парциальной молярной теплотой испарения* (точка C'), *а в летучей смеси с минимумом на кривой давления пара изменение относительного содержания компонента обратное* (точки C и C' на рис. VI.14, *б*).

Третий закон Вревского. *При повышении температуры в системах с максимумом на кривой давления пара состав пара, находящегося в равновесии с данной летучей смесью, и состав азеотропной смеси изменяются в одном направлении* (рис. VI.14, *а*), а в системах с минимумом на кривой давления пара составы равновесного пара и азеотропа изменяются в противоположном направлении (рис. VI.14, *б*). Третий закон Вревского является следствием первого и второго законов.

Законы Вревского могут быть сформулированы также для зависимости температуры кипения от состава.

Зависимость состава азеотропной смеси от температуры, давления и других факторов указывает на то, что появление экстремальной точки на кривой давления пара или на кривой температуры кипения не связано с образованием химического соединения между компонентами. Примером летучей смеси с азеотропом, характеризуемой минимумом на кривой температуры кипения, может служить смесь вода — этанол; состав азеотропа 95,6% (мас.) этанола, температура его кипения 351,30 К (температура кипения этанола 351,45 К). Примером летучей смеси с азеотропом с максимумом на кривой температуры кипения является водный раствор соляной кислоты; состав азеотропа 20,3% соляной кислоты, температуры его кипения 381,15 К.

§ VI.12. Перегонка летучих жидких смесей

Закон равновесия фаз при постоянном давлении для двухкомпонентной летучей смеси выражается уравнением

$$C = 3 - Ф. \qquad \text{(VI.147)}$$

Рассмотрим процесс нагревания при постоянном давлении летучей смеси 1-го типа, т. е. с неограниченной взаимной растворимостью компонентов и без азеотропа, характеризуемой фигуративной точкой M (рис. VI.15). В точке M имеем одну фазу — жидкую летучую смесь ($Ф = 1$; $C = 2$). При температуре T_a в фигуративной точке a_0 (состав y_0) давление пара летучей смеси достигает внешнего давления (например, 0,1013 МПа), жидкость закипает и появляются первые пузырьки пара, характеризуемые точкой a_2 (y_2'). При этом система уже состоит из двух фаз ($Ф = 2$, $C = 1$).

Поскольку содержание 2-го компонента в паре больше по сравнению с растворм ($y_2' > y_0$), то в процессе кипения и образования пара содержание его в растворе уменьшается, а температура кипения повышается.

При температуре T_b состав двухфазной системы характеризуется фигуративной точкой b_0, а состав жидкости и пара — точками b_1 (y_1) и b_2 (y_2). Количество летучей смеси m_1 и пара m_2 в системе, описываемой фигуративной точкой b_0, может быть определено по правилу рычага:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{b_1 b_0}{b_0 b_2} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0}; \quad m_1 + m_2 = m_0, \qquad \text{(VI.148)}$$

где m_0 — масса всей системы.

При температуре кипения T_d система представлена фигуративной точкой d_0, означающей, что состав пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, равен исходному составу взятой жидкости, т. е. составу y_0. При этой температуре испаряются последние остатки летучей смеси, состав которой

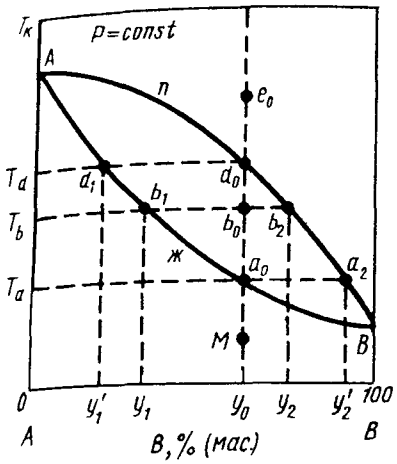


Рис. VI.15. Диаграмма состояния жидкостей летучей смеси 1-го типа с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

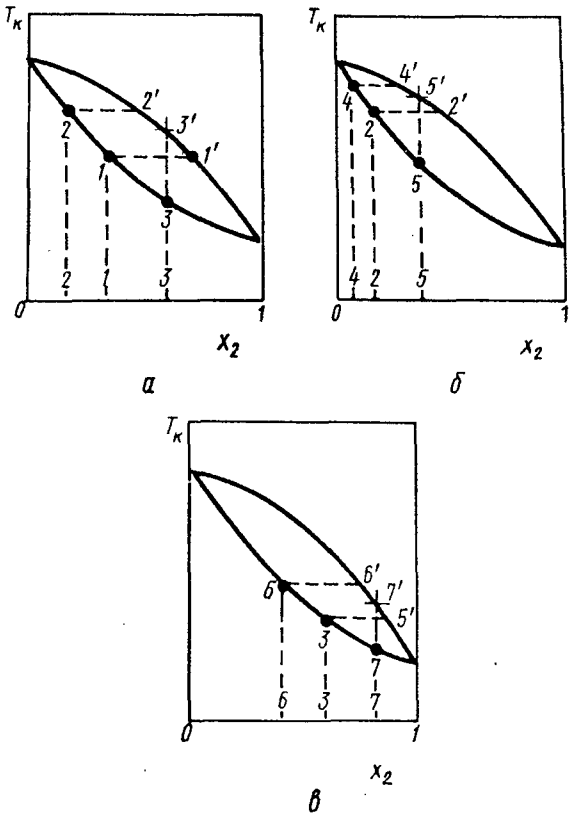


Рис. VI.16. Фракционная перегонка жидких летучих смесей 1-го типа:

а — первая перегонка; *б* — вторая перегонка; *в* — третья перегонка

представлен точкой d_1. При температуре выше T_d, например в фигуративной точке e_0, система состоит из одного пара ($Ф=1$) того же состава (y_0), что и исходная летучая смесь.

Рассмотрим фракционную перегонку летучих смесей 1-го типа (без азеотропа), состоящую из трех перегонок (рис. VI.16). Исходная смесь нагревается в сосуде. Пары, проходя через холодильник, конденсируются и конденсат стекает в приемник. Летучая смесь перегоняется в три приема (как указано ниже).

При кипении летучей смеси *1* (рис. VI.16, *а*) в приемнике сначала собирается конденсат состава *1'*. Пар в точке *1'* обогащен компонентом *2* по сравнению со смесью в точке *1*. В процессе кипения исходная летучая смесь обогащается 1-м компонентом, состав раствора меняется и к концу первой перегонки характеризуется на графике точкой *2*, а равновесный состав пара — точкой *2'*. Состав пара (и соответственно конденсата) в процессе перегонки непрерывно меняется от состава, характеризуемого точкой *1'*, до точки *2'**, при этом в конденсате получается смесь некоторого среднего состава *3*, соответствующего среднему составу пара *3'*. Таким образом, после первой перегонки из исходной летучей смеси *1* получаются остаток *2* и конденсат *3*. Затем приемник меняется и продолжается перегонка остатка *2* (2-я перегонка). При этом

*В дальнейшем для краткости будем использовать выражение, например, конденсат *3* вместо «конденсат, характеризуемый точкой *3*», и т. п.

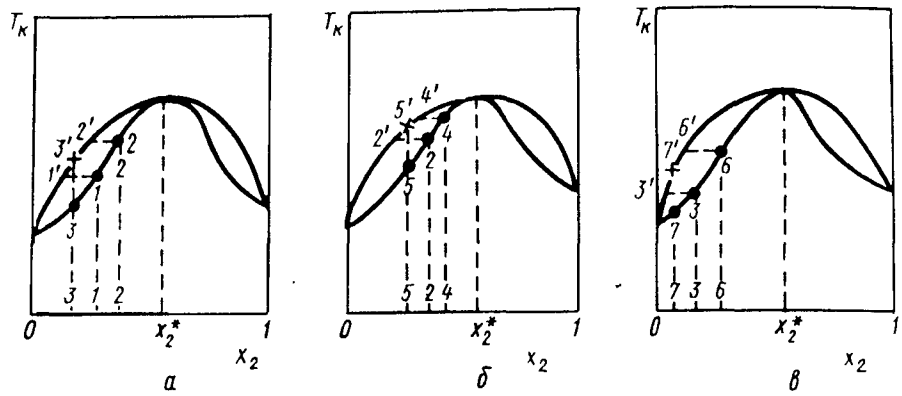


Рис. VI.17. Фракционная перегонка жидких летучих смесей 2-го типа (с азеотропом) с максимумом на кривой температуры кипения:

а — первая перегонка; *б* — вторая перегонка; *в* — третья перегонка

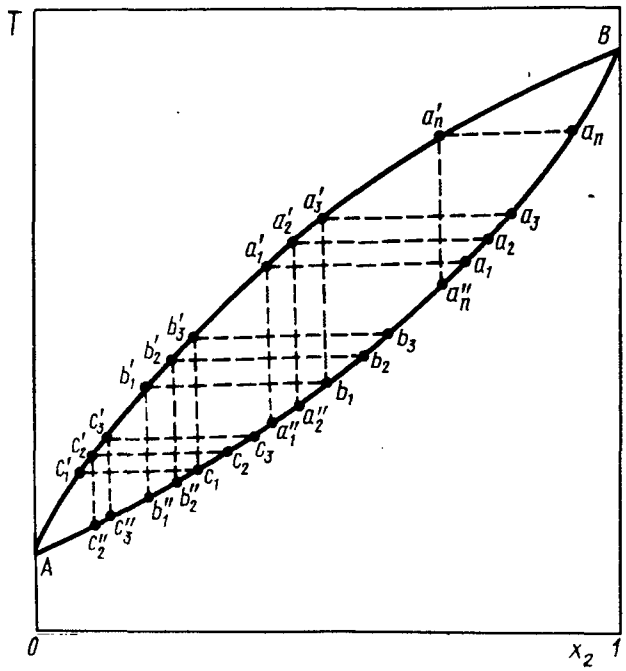


Рис. VI.18. Ректификация летучей смеси

получаются остаток *4* и конденсат *5* (рис. VI.16, *б*). При перегонке конденсата *3* (3-я перегонка) получаются остаток *6* и конденсат *7* (рис. VI.16, *в*).

В итоге после трех перегонок из исходного раствора получаются четыре фракции (*4*, *5*, *6* и *7*). Как видно из рис. VI.16, *б* и *в*, раствор *4* имеет состав, близкий к компоненту *1*, а *7* — к компоненту *2*. Растворы *5* и *6* имеют составы, близкие к исходной летучей смеси *1*; их смешивают и снова повторяют фракционную перегонку. Таким образом, в результате фракционной перегонки можно разогнать исходную смесь 1-го типа на практически чистые компоненты.

На рис. VI.17, *а,б,в* представлена фракционная перегонка летучей смеси 2-го типа с максимумом на кривой температуры кипения. В результате фракционной перегонки в остатке *4* получается смесь, близкая по составу к азеотропной смеси, в конденсате *7* — почти чистый 1-й компонент.

Существование азеотропа в летучей смеси обычно нежелательно. Одним из способов устранения азеотропа является изменение внешнего давления и, следовательно, температуры кипения летучей смеси. При этом состав азеотропа и положение экстремальной точки на кривой температуры кипения меняются и в некоторых случаях азеотроп совсем исчезает. Так, например, при понижении давления над раствором этанол — вода от 1013 до 133 гПа состав азеотропа меняется от 89,5 до 99,6 мол. % этанола.

В химической технологии для разделения летучих смесей используют процесс ректификации. При нагревании и испарении исходного раствора, обозначенного точкой a_1 (рис. VI.18), состав постепенно меняется и характеризуется точками a_2, a_3, ..., a_n, ..., B. Фракции равновесного пара a'_1, a'_2, a'_3, ..., a'_n, ..., B последовательно конденсируются и получаются конденсаты (точки a''_1, a''_2, b_1, .., a''_n, ..., B). Затем каждый конденсат снова перегоняется. Например, фракция b_1, постепенно испаряясь, дает в остатке летучие смеси состава b_2, b_3, .., a_1, ..., a_n, ..., B. А пар b'_1, b'_2, b'_3, ..., ..., a'_2, a'_3, ..., B последовательно конденсирует и дает конденсаты b''_1, b''_2, c_1, .., a''_2, b_1, ..., a_1, ..., a_n, ..., B. Каждый из них снова перегоняется. Близкие по составу фракции (средняя часть кривой) объединяются и фракционирование повторяется. В результате массы средних фракций постепенно уменьшаются, массы крайних фракций увеличивают и получаются практически чистые компоненты A и B.

При ректификации операции конденсации и дистилляции автоматизируются. Аппараты, в которых осуществляется ректификация, называют ректификационными колоннами. В этих колоннах пар, отходящий из перегонного аппарата, конденсируется. Образующаяся при конденсации жидкость стекает по контактным устройствам сверху вниз, а пар идет из куба колонны снизу вверх. При достаточно большом числе ступеней контакта можно получить практически чистые компоненты разделяемой смеси.

§ VI.13. Ограниченно растворимые и практически взаимно нерастворимые летучие смеси

Согласно закону фазового равновесия (VI.147) число степеней свободы при равновесии двух жидких фаз с паром (при t=const или p=const) равно $C=3-3=0$; три фазы могут существовать только при определенном давлении (при T=const) или при определенной температуре (при p=const), причем составы двух жидких фаз и пара должны оставаться постоянными. Различают два типа ограниченно растворимых летучих смесей: без азеотропа и с азеотропом.

Первый тип летучих смесей с ограниченной растворимостью характеризуется тем, что постоянное давление пара p_{CD} в области составов, где существует трехфазная система (прямая CD на рис. VI.19, *а,б*), находится между давлениями пара чистых жидких компонентов: $p_1^* < p_{CD} < p_2^*$.

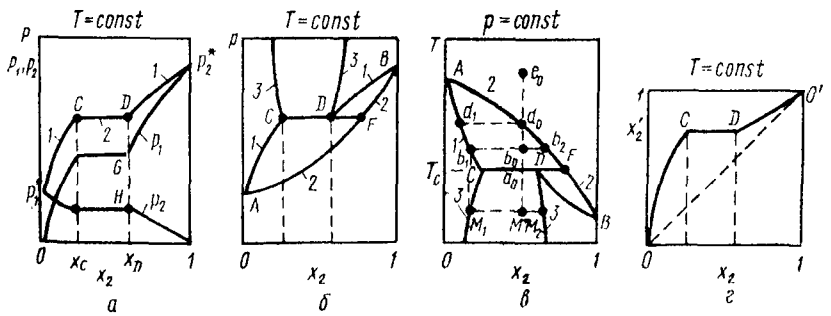


Рис. VI.19. Зависимость давления пара (*а, б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава летучей смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Соответственно для температуры кипения трехфазной системы T_C при постоянном давлении имеем $T_{к,1} > T_C > T_{к,2}$ (рис. VI.19, *в*: точки *A*, *C* и *B*). При этом точка *F*, характеризующая состав пара в трехфазной системе, расположена на продолжении прямой *CD* (рис. VI.19, *б,в*).

Летучая смесь с ограниченной растворимостью первого типа не имеет азеотропа, так как на кривой давления пара и на кривой температуры кипения нет экстремальных точек (см. рис. VI.19, *а,б,в*), а на кривой состав раствора — состав пара нет точек, соответствующих одинаковому составу пара и раствора (рис. VI.19, *г*).

Рассмотрим процесс нагревания и испарения системы, характеризуемой фигуративной точкой *M* на рис. VI.19, *в*. В точке *M* система состоит из двух жидких слоев M_1 и M_2: парообразная фаза отсутствует, так как внешнее давление больше давления пара ($\Phi = 2$; $C = 1$).

В точке a_0 давление пара системы равно внешнему давлению и двухслойная жидкая система начинает кипеть; образуется пар. Система становится трехфазной, а число степеней свободы — равным нулю ($\Phi = 3$; $C = 0$). Постоянные условия: температура T_C и состав трех фаз — точки *C*, *D* и *F*. Когда исчезает жидкая фаза состава *D*, система становится двухфазной (раствор и пар) и температура продолжает повышаться. В точке b_0 система состоит из раствора состава b_1 и пара состава b_2 ($\Phi = 2$ и $C = 1$). В точке d_0 исчезает жидкая фаза состава d_1 и в точке e_0 находится только одна фаза (пар). Примерами летучих смесей с ограниченной растворимостью первого типа служат: метанол — тетраэтилсилан, вода — фенол, бензол — ацетамид, гексан — анилин и др.

Второй тип летучих смесей с ограниченной растворимостью характеризуется тем, что постоянное давление пара p_{CD} в трехфазной системе (прямая *CD*) выше давления насыщеного пара чистых компонентов при той же температуре: $p_1^* < p_{CD} > p_2^*$ (рис. VI.20, *а,б*). Температура кипения трехфазной системы T_C ниже температуры кипения чистых компонентов: $T_{к,1} > T_C < T_{к,2}$ (рис. VI.20, *в*). Точка *F* соответствует составу пара в трехфазной системе и расположена между точками *C* и *D*: $x_C < x_F < x_D$ (рис. VI.20, *б,в*).

Летучая смесь второго типа с ограниченной растворимостью имеет азеотроп, поэтому на кривой давления пара и кривой температуры кипения существуют экстремальные точки (см. рис. VI.20, *а,б,в*), а на кривой состав раствора — состав пара имеется точка *F*, соответствующая одинаковым составам двухфазной жидкой системы и пара (рис. VI.20, *г*).

При кипении жидкой системы, состоящей из двух слоев состава *C* и *D* (фигуративная точка *F* на рис. VI.20, *в*), образуется пар состава *F*. Поэтому такую смесь (гетероазеотроп) нельзя разделить путем перегонки.

Гетероазеотропом называется система, состоящая из двух ограниченно растворимых летучих смесей. Состав этой системы совпадает с составом равновесного с ней пара.

Ограниченно растворимые летучие смеси второго типа можно разделить перегонкой на гетероазеотроп и чистый компонент. Примерами систем с гетероазеотропом могут служить вода — диэтилкетон, вода — анилин и др.

Способность некоторых жидкостей образовывать гетероазеотроп может быть использована для разделения истинных азеотропов добавлением третьего компонента. Так, например, пиридин образует с водой истинный азеотроп, который кипит при 365 К и содержит 43% воды. Для разделения этого азеотропа к нему прибавляют бензол, который образует с водой гетероазеотроп с более низкой температурой кипения (342 К). Поэтому при перегонке (ректификации) водных растворов пиридина в присутствии бензола в дистил-

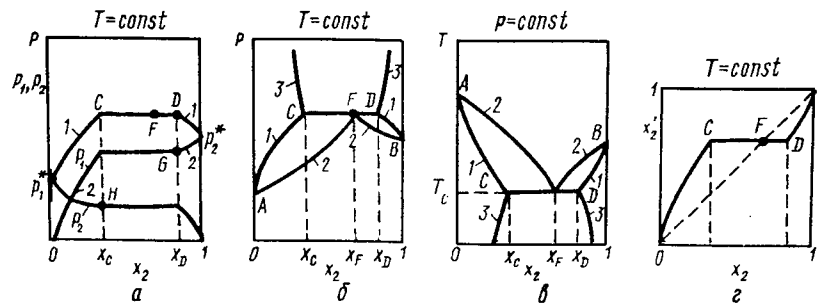


Рис. VI.20. Зависимость давления пара (*а, б*), температуры кипения (*в*) и состава пара (*г*) от состава летучей смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов с гетероазеотропом

лят переходит гетероазеотроп бензол — вода, а в остатке остается чистый безводный пиридин. Гетероазеотроп бензол — вода в конденсате разделяется отстаиванием и бензол снова поступает на ректификацию пиридина.

Для системы из двух практически взаимно нерастворимых жидких летучих жидкостей общее равновесное давление пара рассчитывается по уравнению

$$p = p_1^* + p_2^*. \qquad \text{(VI.149)}$$

При данной температуре $p = \text{const}$ независимо от относительного количества обоих жидких компонентов. Это следует из основного закона равновесия фаз Гиббса. При наличии трех равновесных фаз и при заданной температуре число степеней свободы равно нулю: $C = 2 - 3 + 1 = 0$ и общее давление пара и состав пара должны быть постоянными.

Общее давление при данной температуре над системой из двух жидких летучих компонентов, практически взаимно нерастворимых друг в друге, всегда выше, чем над каждым из компонентов в отдельности: $p_1^* < p > p_2^*$. Поэтому температура кипения $T_к$ двухслойной системы ниже, чем температура кипения каждого из жидких компонентов при том же внешнем давлении: $T_{к,1} > T_к < T_{к,2}$. На этом свойстве основана перегонка высококипящих жидкостей. Если в качестве низкокипящей жидкости применяется вода, то эта перегонка называется перегонкой с водяным паром. Водяные пары пропускают через слой высококипящего жидкого соединения, с которым вода практически не смешивается; часть водяного пара конденсируется в сосуде с высококипящей жидкостью и образуется двухслойная система, которая кипит при температуре ниже 100°. Смесь паров конденсируется в холодильнике и собирается в приемнике, где снова происходит расслаивание на два жидких слоя.

Массу m_2 высококипящего (органического) соединения, которую можно перегнать с массой m_1 водяного пара, определим по закону Дальтона. В равновесном паре над двухслойной системой из двух взаимно нерастворимых чистых компонентов

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2^*}{p_1^*}; \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}; \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1}. \qquad \text{(VI.150)}$$

Отсюда

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{p_2^* M_2}{p_1^* M_1}, \qquad \text{(VI.151)}$$

где обратная величина m_1/m_2 — расходный коэффициент водяного пара.

Перегонка с водяным паром применяется в лабораторной практике и в химической технологии для очистки высококипящих веществ (которые нерастворимы в воде), в особенности для жидкостей, которые разлагаются при температуре кипения в чистом виде, но еще устойчивы при температуре около 100°.

Пример VI.11. Смесь хлорбензола (1) и бромбензола (2) кипит при 409,8 К под давлением 1013 гПа. Определить состав кипящей смеси и направление изменения ее состава при изотермической перегонке.

Давление паров чистых хлорбензола и бромбензола при 409,8 К соответственно равны 1150 и 606 гПа. Рассматриваемую смесь считать идеальной.

Решение. Из уравнения Рауля (VI.139) имеем

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1),$$

откуда

$$x_1 = (p - p_2^0)/(p_1^0 - p_2^0) = (1013 - 606)/(1150 - 606) = 0{,}748;$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0{,}252.$$

В кипящей жидкой фазе вначале содержится (в молярных %) хлорбензола 74,8 и бромбензола 25,2.

Для ответа на второй вопрос надо вычислить состав дистиллята, получаемого при конденсации пара.

Парциальные давления компонентов в парообразной фазе прямо пропорциональны их количествам в кипящей жидкой фазе, поэтому молярную долю хлорбензола в парах (и в дистилляте) найдем по уравнению $x_1' = p_1/p$, где $p_1 = 1150 \cdot 0{,}748 = 862$ гПа и $p = 1013$ гПа; $x_1' = 862/1013 = 0{,}850$; $x_2' = 1 - x_1' = 0{,}150$. В парообразной фазе будет содержаться (в молярных %) хлорбензола 85, а бромбензола 15. При изотермической перегонке выкипает хлорбензол, так как $x_1' > x_1$. Хлорбензол более летуч, чем бромбензол.

Пример VI.12. Вода (1) и хлорбензол (2), плотность которого при 293 К $\rho = 1{,}106$ г·см$^{-3}$, не смешиваются друг с другом. Атмосферное давление равно 1013 гПа. Известны следующие данные:

T, К	323	333	343	353	363	373
p_1^*, гПа	124	198	312	473	701	1013
p_2^*, гПа	56	88	131	193	277	391

Определить температуру, при которой хлорбензол будет перегоняться с водяным паром, и состав дистиллята.

Решение. В двухслойной системе внизу находится слой хлорбензола. Для определения температуры кипения двухслойной системы в координатах $p - T$ вычерчиваем три кривые, показывающие зависимость $p = f(T)$ для воды, хлорбензола и двухслойной системы.

Кривая для двухслойной системы получается суммированием кривых для воды и хлорбензола. По этой кривой находим, что двухслойная система закипит при 364 К, когда суммарное давление паров воды и хлорбензола станет равным атмосферному давлению (т. е. 1013 гПа) и $p_1^* 720$, $p_2^* = 293$ гПа.

Состав дистиллята вычисляем по уравнению (VI.151). Так как молекулярная масса $H_2O = 18$, а $C_6H_5Cl = 112{,}5$, получаем

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y}{100 - y} = \frac{293 \cdot 112{,}5}{720 \cdot 18} = 2{,}25.$$

В дистилляте масса хлорбензола в 2,55 раза больше массы воды. Процент (массовый) хлорбензола в двухслойной системе (в дистилляте) составит

$$y = 100 \frac{m_2/m_1}{1 + m_2/m_1} = 100 \frac{2{,}55}{1 + 2{,}55} = 71{,}8.$$

4 Часть

Электрохимия

Глава VII
РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрохимия — это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов). Электрохимия состоит из двух частей. Теория растворов электролитов занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств этих однофазных систем. Электрохимическая термодинамика и кинетика (см. гл. XIV) изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные поверхности.

А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ VII.1. Основные понятия и соотношения термодинамики растворов электролитов

Электролиты — это химические соединения, которые в растворе (полностью или частично) диссоциируют на ионы. Различают *сильные* и *слабые электролиты*. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Примерами сильных электролитов в водных растворах могут служить некоторые неорганические основания (NaOH) и кислоты (HCl, HNO_3), а также большинство неорганических и органических солей. Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. Доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых называется *степенью диссоциации*. К слабым электролитам в водных растворах относятся почти все органические кислоты и основания (например, CH_3COOH, пиридин) и некоторые неорганические соединения. В настоящее время в связи с развитием исследований неводных растворов доказано (Измайлов и др.), что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями химических соединений (электролитов) в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным электролитом, в другом — слабым.

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами:

притяжением ионов с зарядами разных знаков и отталкиванием ионов с зарядами одного знака. В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации. Это объясняется частичной диссоциацией слабых электролитов. В растворах сильных электролитов (даже в разбавленных растворах) электростатическое взаимодействие между ионами велико и их нужно рассматривать как идеальные растворы и использовать метод активности.

Рассмотрим сильный электролит $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$; он полностью диссоциирует на ионы:

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-}; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-. \tag{VII.1}$$

В связи с требованием электронейтральности раствора химический потенциал рассматриваемого электролита (в целом) μ_2 связан с химическими потенциалами ионов μ_- и μ_+ соотношением

$$\mu_2 = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-. \tag{VII.2}$$

Химические потенциалы составляющих электролита связаны с их активностями следующими уравнениями [в соответствии с выражением (II.107)]:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT\ln a_2; \\ \mu_+ &= \mu_+^0 + RT\ln a_+; \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT\ln a_-. \end{aligned} \tag{VII.3}$$

Подставляя эти уравнения в соотношение (VI.2), получаем

$$\mu_2^0 + RT\ln a_2 = (\nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0) + RT(\nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_-). \tag{VII.4}$$

Выберем стандартное состояние μ_2^0 таким образом, чтобы между стандартными химическими потенциалами μ_2^0, μ_+^0 и μ_-^0 было справедливо соотношение, по форме аналогичное уравнению (VII.2)*:

$$\mu_2^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0. \tag{VII.5}$$

С учетом уравнения (VII.5) соотношение (VII.4) после сокращения одинаковых слагаемых и одинаковых множителей (RT) приводится к виду

$$\ln a_2 = \nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_-; \text{ или } a_2 = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}. \tag{VII.6}$$

В связи с тем, что активности отдельных ионов не определяются из опыта, введем понятие средняя активность ионов электролита как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона электролита:

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-. \tag{VII.7}$$

Среднюю активность ионов электролита можно определить из опыта. Из уравнений (VII.6) и (VII.7) получаем

---

*В общем случае условию электронейтральности соответствует также уравнение $K\mu_2^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0$; поэтому условие (VII.5) не очевидно и связано с выбором стандартного состояния μ_2^0 таким образом, чтобы коэффициент K равнялся единице ($K=1$).

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu}. \qquad \text{(VII.8)}$$

Активности катиона и аниона можно выразить соотношениями:

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \; a_- = \gamma_- m_-, \qquad \text{(VII.9)}$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ и m_- — моляльность катиона и аниона в растворе электролита:

$$m_+ = m\nu_+ \text{ и } m_- = m\nu_-. \qquad \text{(VII.10)}$$

Подставляя значения a_+ и a_- из (VII.9) в (VII.7), получаем

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \qquad \text{(VII.11)}$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности электролита:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \qquad \text{(VII.12)}$$

$m_{\pm}$ — средняя моляльность ионов электролита:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \qquad \text{(VII.13)}$$

Средний коэффициент активности электролита $\gamma_{\pm}$ представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона, а средняя концентрация ионов электролита $m_{\pm}$ — среднее геометрическое из концентраций катиона и аниона. Подставляя значения m_+ и m_- из уравнения (VII.10) в (VII.13), получаем

$$m_{\pm} = m\nu_{\pm}, \qquad \text{(VII.14)}$$

где

$$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \qquad \text{(VII.15)}$$

Для бинарного одно-одновалентного электролита MA (например, NaCl) $\nu_+ = \nu_- = 1$, $\nu_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$ и $m_{\pm} = m$; средняя моляльность ионов электролита равна его моляльности. Для бинарного дву-двувалентного электролита MA (например, $MgSO_4$) также получим $\nu_{\pm} = 1$ и $m_{\pm} = m$. Для электролита типа M_2A_3 [например, $Al_2(SO_4)_3$] $\nu_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2{,}55$ и $m_{\pm} = 2{,}55m$. Таким образом, в общем случае средняя моляльность ионов электролита $m_{\pm}$ не равна моляльности электролита m.

Для определения активности компонентов нужно знать стандартное состояние раствора. В качестве стандартного состояния для растворителя в растворе электролита выбирают чистый растворитель (1-е стандартное состояние):

$$x_1 = 1; \; a_1 = 1; \; \gamma_1 = 1. \qquad \text{(VII.16)}$$

За стандартное состояние для сильного электролита в растворе выбирают гипотетический раствор со средней концентрацией ионов электролита, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора (2-е стандартное состояние):

$$m_{\pm} = 1; \; \lim_{m \to 0} |\gamma_{\pm, m}| \to 1; \; a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1;$$

$$c_{\pm}=1;\ \lim_{c\to 0}|\gamma_{\pm,c}|\to 1;\ a_{\pm,c}=c_{\pm}=1; \qquad \text{(VII.17)}$$

$$x_{\pm}=1;\ \lim_{x_2\to 0}|\gamma_{\pm,x}|\to 1;\ a_{\pm,x}=x_{\pm}=1.$$

Средняя активность ионов электролита $a_{\pm}$ и средний коэффициент активности электролита $\gamma_{\pm}$ зависят от способа выражения концентрации электролита ($x_{\pm}$, m, c):

$$\begin{aligned} a_{\pm,x}&=\gamma_{\pm,x}x_{\pm};\\ a_{+,m}&=\gamma_{\pm,m}m; \qquad \text{(VII.18)}\\ a_{\pm,c}&=\gamma_{\pm,c}c, \end{aligned}$$

где

$$x_{\pm}=\nu_{\pm}x;\ m_{\pm}=\nu_{\pm}m;\ c_{\pm}=\nu_{\pm}c. \qquad \text{(VII.19)}$$

Для раствора сильного электролита

$$a_{\pm,x}=a_{\pm,m}0{,}001M_1=a_{\pm,c}\frac{0{,}001M_1}{\rho_1}; \qquad \text{(VII.20)}$$

$$\gamma_{\pm,x}=\gamma_{\pm,m}(1+0{,}001m\nu M_1)=\gamma_{\pm,c}[\rho-0{,}001c(M_2-\nu M_1)]\frac{1}{\rho_1}, \qquad \text{(VII.21)}$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя; M_2 — молекулярная масса электролита; ρ — плотность раствора; ρ_1 — плотность растворителя.

В растворах электролитов коэффициент активности $\gamma_{\pm,x}$ называют рациональным, а коэффициенты активности $\gamma_{\pm,m}$ и $\gamma_{\pm,c}$ — практическими средними коэффициентами активности электролита и обозначают

$$\gamma_{\pm,m}\equiv\gamma_{\pm} \quad \text{и} \quad \gamma_{\pm,c}\equiv f_{\pm}.$$

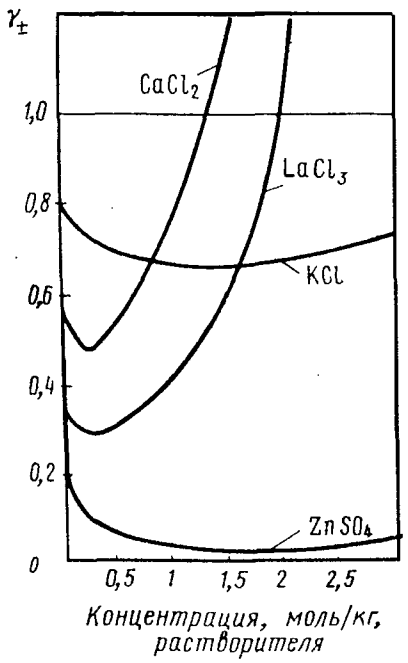


Рис. VII.1. Зависимость среднего коэффициента активности от концентрации растворов сильных элетролитов

На рис. VII.1 приведена зависимость средних коэффициентов активности от концентрации для водных растворов некоторых сильных электролитов. При моляльности электролита от 0,0 до 0,2 моль/кг средний коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ уменьшается, причем тем сильнее, чем выше заряд ионов, образующих электролит. При изменении концентраций растворов от 0,5 до 1,0 моль/кг и выше средний коэффициент активности достигает минимального значения, возрастает и становится равным и даже большим единицы.

Средний коэффициент активности разбавленного электролита можно оценить при помощи правила ионной силы. Ионная сила I раствора сильного электролита или смеси сильных электролитов определяется по уравнениям:

$$I=\frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2 \text{ или } I=\frac{1}{2}\Sigma c_i z_i^2. \qquad \text{(VII.22)}$$

В частности, для одно-одновалентного электролита ионная сила равна концентрации ($I=m$); для одно-двухвалентного или двух-одновалентного электролита $I=3m$; для бинарного электролита с зарядом ионов z $I=mz^2$.

Согласно правилу ионной силы *в разбавленных растворах средний коэффициент активности электролита зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы других ионов, находящихся в растворе.* Это правило справедливо при концентрации раствора менее 0,01—0,02 моль/кг, но приближенно им можно пользоваться до концентрации 0,1—0,2 моль/кг.

Пример VII.1. Вычислить ионную силу водных растворов следующих электролитов:

Номер п/п	1	2	3	4	5
Раствор	$MgCl_2$	$CuSO_4$	$AlCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$CuSO_4+AlCl_3$
c, М	0,2	0,01	0,02	0,02	0,3+0,3

Решение. По уравнению (VII.22) рассчитаем ионную силу растворов:

$I_1=0{,}5\,(0{,}2\cdot 2^2+0{,}4\cdot 1^2)=0{,}6;$ $\quad I_4=0{,}5\,(0{,}08\cdot 1^2+0{,}02\cdot 4^2)=0{,}20;$

$I_2=0{,}5\,(0{,}01\cdot 2^2+0{,}01\cdot 2^2)=0{,}04;$ $\quad I_5=0{,}5\,(2\cdot 0{,}3\cdot 2^2+0{,}3\cdot 3^2+0{,}9\cdot 1^2)=3.$

$I_3=0{,}5(0{,}02\cdot 3^3+0{,}06\cdot 1^2)=0{,}12;$

§ VII.2. Средний коэффициент активности сильного электролита

Между активностью a_2 сильного электролита в растворе (если формально не учитывать его диссоциацию на ионы) и средней активностью ионов электролита $a_\pm$ или средним коэффициентом активности электролита $\gamma_\pm$ в соответствии с уравнениями (VII.8), (VII.11) и (VII.14) получаем соотношение

$$a_2^{\frac{1}{\nu}}=a_\pm=\gamma_\pm m_\pm=\gamma_\pm \nu_\pm m. \qquad \text{(VII.23)}$$

Рассмотрим несколько способов определения среднего коэффициента активности электролита $\gamma_\pm$ по равновесным свойствам растворов электролитов.

Способ 1. Средний коэффициент активности сильного электролита $\gamma_\pm$ рассчитывают по парциальному давлению пара летучего растворенного вещества. После преобразований из уравнения (VI.64) с учетом (VII.23) имеем

$$y=\frac{p_2^{\frac{1}{\nu}}}{m}=K'\gamma_\pm;\ K'=K_2^{\frac{1}{\nu}}\nu_\pm=\text{const}. \qquad \text{(VII.24)}$$

Предельное значение функции y при $m\to 0$ равно

$$\lim_{m\to 0}|y|=\lim_{m\to 0}\left|\frac{p_2^{\frac{1}{\nu}}}{m}\right|=\lim_{\nu_\pm\to 1}|K'\gamma_\pm|=K'=y_0. \qquad \text{(VII.25)}$$

Из уравнений (VII.24) и (VII.25) получаем выражение для графического определения среднего коэффициента активности электролита:

$$\gamma_{\pm}=\frac{y}{y_0},$$

где y_0 — экстраполированное значение y при нулевой концентрации на графике $y-\sqrt{m}$.

Преимуществом этого способа является возможность определения $\gamma_{\pm}$ в концентрированных растворах. Ограниченность этого способа заключается в том, что он применим только для летучих сильных электролитов.

Способ 2. Средний коэффициент активности сильного электролита рассчитывают по давлению пара растворителя. Подставляя в уравнение (VI.118) вместо a_2 значение $a_{\pm}$ из (VII.23), получаем после интегрирования

$$\lg a_{\pm}=\lg a'_{\pm}+\frac{1}{\nu}\int_{-\lg a'_1}^{-\lg a_1}\frac{x_1}{x_2}\,\mathrm{d}(-\lg a_1);\ \gamma_{\pm}=\frac{a_{\pm}}{\nu_{\pm}m}. \qquad \text{(VII.26)}$$

Интеграл (VII.26) вычисляется графически.

Преимущество этого метода — его широкая применимость к любым нелетучим сильным электролитам при высоких концентрациях раствора. Недостаток — необходимость знать величину средней активности ионов электролита $a'_{\pm}$ при какой-либо концентрации раствора.

Способ 3. Средний коэффициент активности сильного электролита вычисляют по понижению температуры замерзания разбавленного раствора электролита. Для этого, подставляя уравнение (VII.23) в (VI.118), получаем

$$\mathrm{d}\ln a_{\pm}=-\frac{x_1}{\nu x_2}\,\mathrm{d}\ln a_1. \qquad \text{(VII.27)}$$

Подставляя в равенство (VII.27) значение $\mathrm{d}\ln a$ из (VI.81), после ряда преобразований получаем с учетом (VI.76):

$$\mathrm{d}\ln a_{\pm}=\frac{-\mathrm{d}T_3}{\nu K_3 m};\ K_3=\frac{RT^2_{3,1}}{\Delta H^*_{\text{пл.}1}}\,\frac{M_1}{1000}. \qquad \text{(VII.28)}$$

Введем вспомогательную расчетную величину

$$j=1-\frac{\Delta T_3}{\nu K_3 m}, \qquad \text{(VII.29)}$$

где ΔT_3 — понижение температуры замерзания раствора электролита при концентрации m. Дифференцирование выражения (VII.29) дает (считая ΔT_3 и m переменными)

$$\mathrm{d}j=-\frac{1}{\nu K_3}\left(-\frac{\mathrm{d}\Delta T_3}{m}-\frac{\Delta T_3}{m}\,\mathrm{d}m\right)=-\mathrm{d}\ln a_{\pm}+(1-j)\,\frac{\mathrm{d}m}{m}. \qquad \text{(VII.30)}$$

Подставляя уравнение (VII.18) в (VII.30), получаем после интегрирования*

$$\ln \gamma_{\pm} = -\int_0^m \frac{j}{m}\,\mathrm{d}m - j. \qquad \text{(VII.31)}$$

Интеграл в (VII.31) вычисляют графически.

Расчеты сильно упрощаются, если воспользоваться эмпирическим уравнением, справедливым для разбавленных растворов электролитов (до 0,01 М):

$$j = \beta m^{\alpha};\ \lg j = \lg \beta + \alpha \lg m, \qquad \text{(VII.32)}$$

где α и β — постоянные коэффициенты, зависящие от природы электролита; они определяются из графика в координатах $\lg j$ — $\lg m$.

В указанных координатах опытные точки для разбавленных растворов располагаются на прямой линии, что дает возможность легко найти коэффициенты α и β.

Подставляя значение j из (VII.32) в (VII.31), получаем после интегрирования и ряда преобразований уравнение для вычисления $\gamma_{\pm}$:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{1+\alpha}{2{,}3\alpha}\,\beta m^{\alpha}. \qquad \text{(VII.33)}$$

Способ 4. Средний коэффициент активности и произведение активности малорастворимого электролита в присутствии другого электролита с посторонними ионами вычисляют по опытным данным растворимости. Рассмотрим пример с малорастворимым электролитом TlCl в присутствии растворимого электролита KNO_3. С учетом уравнения (VII.7) получим

$$L_a = a_+ a_- = a_{\pm}^2, \qquad \text{(VII.34)}$$

где L_a — произведение растворимости TlCl.

Подставляя (VII.34) в (VII.11) и учитывая, что $\nu_+ = \nu_- = \nu_{\pm} = 1$, получаем выражение для растворимости TlCl:

$$\frac{1}{m} = \frac{\gamma_{\pm}}{L_a^{1/2}} = y, \qquad \text{(VII.35)}$$

где m — концентрация насыщенного раствора TlCl (растворимость); $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности TlCl над осадком. Ионная сила раствора в смеси $TlCl + KNO_3$ согласно (VII.22) равна

$$I = m + m', \qquad \text{(VII.36)}$$

где m' — концентрация KNO_3 в растворе.

В пределе, когда ионная сила стремится к нулю,

---

*При преобразованиях учитываем соотношения

$$\mathrm{d}\Delta T_3 = \mathrm{d}(T_{3,1} - T_3) = -\mathrm{d}T_3;\ \mathrm{d}\ln a_{\pm} = \mathrm{d}\ln \gamma_{\pm} m\,\mathrm{d}\ln \gamma_{\pm} + \mathrm{d}\ln m.$$

$$\lim_{I\to 0} |y| = \lim_{\gamma_\pm \to 1} \left| \frac{\gamma_\pm}{L_a^{1/2}} \right| = \frac{1}{L_a^{1/2}} = y_0. \qquad \text{(VII.37)}$$

Величину y_0 находят по графику в координатах $y - I$ экстраполяцией кривой к нулевому значению ионной силы ($I = 0$).

Зная y_0, вычисляем L_a из уравнения (VII.37) и затем $\gamma_\pm$ из (VII.35).

С увеличением концентрации KNO_3 и ионной силы раствора коэффициент активности $\gamma_\pm$ TlCl уменьшается, а его растворимость увеличивается.

Электрохимический (потенциометрический) способ определения среднего коэффициента активности сильного электролита см. в § VII.12.

Пример VII.2. Вычислить коэффициент активности хлорида калия в 0,05 моляльном водном растворе, если понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_з = 0{,}175$ K, а криоскопическая постоянная для воды $K_з = 1{,}86$.

Решение. Воспользуемся уравнением (VII.31), преобразовав его к виду

$$-\lg \gamma_\pm = 0{,}434 j + 0{,}434 \int_0^m \frac{j}{m}\, dm.$$

Значение находим по (VII.29):

$$j = 1 - \frac{0{,}175}{2 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}86} = 0{,}060.$$

Величину интеграла вычисляем графически. Для этого, зная $\Delta T_з$, для растворов различной концентрации, строим график, откладывая по оси абсцисс моляльность m, а по оси ординат величину j/m. Значение интеграла равно площади под кривой, найденной в интервале значений m от 0 до 0,05. Вычисление дает 0,120. Таким образом,

$$-\lg \gamma_\pm = 0{,}434 \cdot 0{,}060 + 0{,}434 \cdot 0{,}120 = 0{,}0782;\ \lg \gamma_\pm = -0{,}0782;\ \gamma_\pm = 0{,}835.$$

§ VII.3. Основные понятия электростатической теории растворов сильных электролитов

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов, развитая Дебаем и Хюккелем (1923), позволила теоретически вычислить средний коэффициент активности электролита, эквивалентную электрическую проводимость сильных электролитов, а также теоретически обосновала правило ионной силы. При этом они сделали ряд предположений, справедливых только для предельно разбавленных растворов.

1. Ионы рассматриваются в виде математических точек; такое допущение возможно только в разбавленных растворах, когда можно пренебречь собственным объемом ионов.

2. Учитывается только кулоновское ионное взаимодействие и игнорируются все другие виды взаимодействий (например, ион-дипольное взаимодействие, образование ассоциированных комплексов и т. д.).

3. Не учитывается изменение диэлектрической постоянной раствора по сравнению с диэлектрической проницаемостью растворителя.

4. Рассматривается распределение Больцмана с дополнительным условием, справедливым только для разбавленных растворов.

5. Электростатическое взаимодействие рассматривается как взаимодействие между ионом (центральным) и его ионной атмосферой. Ионная атмосфера — это статистическое образование.

Если мысленно выделим в разбавленном растворе сильного электролита один центральный ион (например, катион), то ионы противоположного знака (анионы) будут чаще наблюдаться около него, чем ионы с одноименным зарядом. Такое статистическое распределение ионов вокруг выбранного центрального иона устанавливается под влиянием двух факторов: 1) электростатических сил притяжения и отталкивания, которые стремятся расположить ионы упорядоченно, как в кристаллической решетке, и 2) теплового движения ионов, под влиянием которого ионы стремятся расположиться хаотически. В результате вокруг центрального иона устанавливается некоторое промежуточное статистическое распределение ионов, так называемая ионная атмосфера. При этом около центрального иона в среднем во времени будет некоторая избыточная плотность зарядов противоположного знака, которая по мере удаления от центрального иона убывает и на бесконечно большом расстоянии стремится к нулю. Фактически уже на расстоянии нескольких нанометров от иона величина этого избыточного заряда становится очень малой и может считаться практически равной нулю.

Чтобы сравнивать между собой ионные атмосферы в различных растворах электролитов, вводят понятие об условном радиусе ионной атмосферы. Нужно еще учесть, что весь избыточный заряд ионной атмосферы равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. Для упрощения математических расчетов Дебай и Хюккель предположили, что избыточный заряд ионной атмосферы «размазан» в пространстве вокруг центрального иона с убывающей плотностью.

Электростатическая теория сильных электролитов позволяет вычислить коэффициент активности отдельного иона и средний коэффициент активности сильного электролита.

Средний коэффициент активности бинарного z_+, z_--валентного электролита можно рассчитать по выведенному Дебаем и Хюккелем уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}, \qquad \text{(VII.38)}$$

где I — ионная сила;

$$A = 1{,}825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}, \qquad \text{(VII.39)}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость растворителя.

В разбавленном водном растворе при 298 К $\varepsilon = 78{,}3$ и $A = 0{,}509$.

Уравнение (VII.38) применимо только к сильно разбавленным электролитам и называется *предельным законом Дебая — Хюккеля*. При данной ионной силе раствора средний коэффициент активности электролита в предельно разбавленном растворе является величиной постоянной и не зависит от природы других электролитов в растворе. Таким образом, в предельном законе Дебая — Хюккеля получает теоретическое обоснование правило ионной силы.

С ростом концентрации раствора электролита отклонения опытных значений $\gamma_{\pm}$ от вычисленных по уравнению (VII.38) увеличиваются. Из уравнения (VII.38) следует, что для водных растворов при 298 К на графике зависимость $(-\lg \gamma_{\pm})$ от $\sqrt{I}$ выражается прямой линией с угловым коэффициентом, равным $z_+ z_- 0{,}509$. В действительности, в интервале изменения ионной силы от 0,01 до 0,20 эта зависимость изображается кривой (см. рис. VII.1). Однако если провести касательную к этой кривой в начале координат ($\sqrt{I} = 0$), то ее угловой коэффициент хорошо согласуется с теоретическим значением $z_+ z_- 0{,}509$. Предельный закон Дебая — Хюккеля удовлетворительно описывает также зависимость среднего коэффициента активности электролита от

температуры, диэлектрической проницаемости растворителя, заряда ионов и т. п. при предельном разбавлении раствора. Одно из упрощений при выводе уравнения (VII.38) заключалось в том, что вместо реального центрального иона рассматривался точечный заряд. Если учесть размер центрального иона, то получается более точное уравнение (выведенное тоже Дебаем и Хюккелем):

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \qquad \text{(VII.40)}$$

где B — теоретический коэффициент, равный для водных растворов при 298 К $0{,}33 \cdot 10^8$; a — средний эффективный диаметр ионов, находят из опыта.

Уравнение (VII.40) удовлетворительно согласуется со средними коэффициентами активности электролита, когда коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации электролита. Но уравнение (VII.40) не может объяснить увеличения среднего коэффициента активности с ростом концентрации электролита (см. рис. VII.1).

Удовлетворительное согласие с опытом в широком интервале концентраций электролита дает полуэмпирическое уравнение

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C'I. \qquad \text{(VII.41)}$$

Слагаемое $C'I$ вводится для учета поляризации дипольных молекул растворителя вокруг иона растворенного вещества, что равноценно уменьшению диэлектрической проницаемости вблизи иона, а также для учета гидратных оболочек ионов. Постоянный коэффициент C' подбирается опытным путем.

Робинсон и Стокс (1948) предложили теорию для объяснения возрастания среднего коэффициента активности сильного электролита в более концентрированных растворах. По этой теории формула (VII.40) второго приближения Дебая — Хюккеля должна применяться не к свободным, а к сольватированным ионам, молярная доля которых по отношению к свободному растворителю (не связанному в сольватные оболочки ионов) отличается от их молярной доли без учета образования сольватных оболочек. При этом получено уравнение вида (VII.41), в котором коэффициент C' имеет определенный физический смысл: $C' = M_0 n_s 0{,}434 \cdot 10^{-3}$ (M_0 — молекулярная масса растворителя; n_s — число гидратации соли). Однако если использовать опытные значения n_s, то рассчитанные значения коэффициента C' оказываются существенно меньше опытных значений C' в формуле (VII.41).

Таким образом, до сих пор еще не существует достаточно строгой теории, которая бы позволила рассчитать в согласии с опытом зависимость среднего коэффициента активности электролита от концентрации в области концентрированных растворов.

Б. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ VII.4. Удельная и молярная электрические проводимости

Электрическая проводимость растворов электролитов, т. е. способность их проводить электрический ток, зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и некоторых других факторов. Различают удельную и молярную электрическую проводимости.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита æ — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ:

$$æ = \frac{1}{\rho}. \tag{VII.42}$$

Удельное сопротивление определяется по уравнению

$$R = \rho \frac{l}{s}, \tag{VII.43}$$

где R — общее сопротивление проводника, Ом; l — длина проводника, м; s — поперечное сечение проводника, м^2.

Из уравнения (VII.43) имеем

$$\rho = Rs/l. \tag{VII.44}$$

Полученное выражение показывает, что размерность, т. е. единица удельного сопротивления, выражается величиной $[\rho] = \text{Ом} \cdot \text{м}$.

Единица удельной электрической проводимости, т. е. размерность ее, выражается обратной величиной $æ = 1/(\text{Ом} \cdot \text{м}) = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электрическую проводимость примерно на 2 — 2,5%. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов увеличением их степени диссоциации.

Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры описывается эмпирическим уравнением

$$æ_T = æ_{298}[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2];$$
$$\beta = 0{,}0163(\alpha - 0{,}0174), \tag{VII.45}$$

где $æ_{298}$ — удельная электрическая проводимость при 298 К; α и β — температурные коэффициенты электрической проводимости. Коэффициенты α и β зависят от природы электролита: для сильных кислот $\alpha = 0{,}0164$, для сильных оснований $\alpha = 0{,}0190$, для солей $\alpha = 0{,}0220$.

В растворах слабых электролитов диссоциация молекул электролита на ионы увеличивает объем раствора. Поэтому повышение давления в соответствии с принципом смещения подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна уменьшает степень диссоциации электролита и, следовательно, электрическую проводимость. Заметное влияние на электрическую проводимость раствора слабого электролита оказывает только давление порядка сотен и тысяч атмосфер. Например, повышение давления до 2000 атм уменьшает æ для уксусной кислоты на 40%.

При изучении электрической проводимости растворов целесообразно пользоваться молярной электрической проводимостью Λ, *которая равна электрической проводимости объема раствора электролита, содержащего 1 г/моль* растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.* Для слабых электролитов изменение молярной электрической проводи-

*1 г/моль отвечает молярной массе эквивалентов ионов.

мости от концентрации раствора связано в основном со степенью диссоциации и для сильных электролитов — с межионным взаимодействием.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением

$$\Lambda = \varkappa V_м = \varkappa / c_м, \qquad \text{(VII.46)}$$

где $V_м$ — число кубометров раствора, содержащего 1 г/моль электролита; $c_м$ — концентрация электролита, выраженная в моль/м^3. Для практических расчетов можно использовать также размерности в производных единицах СИ: $[\chi] = См \cdot см^{-1}$; $[\Lambda] = См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$; $[c] =$ моль/л (моль/дм^3). При этом вместо уравнения (VII.46) получаем

$$\Lambda = \frac{1000\varkappa}{c}. \qquad \text{(VII.47)}$$

При вычислении молярной электрической проводимости нужно указывать формульную единицу, для которой она вычислена. Так, например, при 298 К в водном растворе при предельном разбавлении $\Lambda(MgCl_2) = 258 \cdot 10^4$ См $\cdot$ м$^2 \cdot$ моль$^{-1}$, но $\Delta\left(\frac{1}{2} MgCl_2\right) = 129 \cdot 10^4$ См $\cdot$ м$^2 \cdot$ моль$^{-1}$.

Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации раствора увеличивается и при $c \to 0$ стремится к некоторому предельному максимальному значению Λ_∞, которое называется молярной электрической проводимостью при предельном (бесконечном) разбавлении. Например, для предельно разбавленных растворов HCl, KCl и NH_4OH значения Λ_∞ при 298 К соответственно равны $426 \cdot 10^4$; $149{,}8 \cdot 10^4$ и $271{,}4 \cdot 10^4$ См $\cdot$ м$^2 \cdot$ моль$^{-1}$.

Зависимость молярной электрической проводимости от температуры можно представить уравнением

$$\Lambda_T = \Lambda_{298}[1 + \alpha(T - 298)], \qquad \text{(VII.48)}$$

где Λ_T и Λ_{298} — молярные электрические проводимости при температуре T и 298 К; α — температурный коэффициент электрической проводимости. Уравнение (VII.48) справедливо для узкого интервала температур. Логарифмируя уравнение (VII.47), получаем

$$\ln \Lambda = \ln \frac{1000}{c} + \ln \varkappa. \qquad \text{(VII.49)}$$

Беря производную по температуре от уравнения (VII.49), находим

$$\frac{d \ln \Lambda}{dT} = \frac{d \ln \varkappa}{dT} = \alpha, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dt} = \frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt} = \alpha. \qquad \text{(VII.50)}$$

Из уравнения (VII.50) следует, что температурные коэффициенты удельной и молярной электрической проводимости одинаковы.

Рассмотрим зависимость молярной электрической проводимости раствора бинарного электролита от скорости движения ионов. Пусть электрический ток проходит через раствор бинарного электролита, помещенный в стеклянную трубку с поперечным сечением s м^2, причем расстояние между электродами равно l м и разность потенциалов между ними равна E В. Обозначим через u'_+ и u'_- скорости движения катионов и анионов, м/с, а через $c_м$ концентрацию раствора электролита, г/моль/м^3. Если степень диссоциации электролита в данном растворе равна α, то концентрации катионов и анионов равны $\alpha c_м$

г/моль/м^3. Подсчитаем количество электричества, которое переносится через поперечное сечение трубки за 1 с. Катионов за это время пройдет через сечение $u'_+ s\alpha c_м$ г/моль и они перенесут $u'_+ s\alpha c_м F$ Кл электричества, так как г/моль переносит количество электричества, равное числу Фарадея F. Анионы в обратном направлении перенесут $u'_- s\alpha c_м F$ Кл электричества. Сила тока I, т. е. общее количество электричества, проходящее через данное поперечное сечение раствора в 1 с, равна сумме количеств электричества, переносимого ионами в обоих направлениях:

$$I=(u'_+ + u'_-)s\alpha c_м F. \qquad \text{(VII.51)}$$

Скорость движения ионов u'_+ и u'_- прямо пропорциональна напряженности поля E/l:

$$u'_+ = u_+ \frac{E}{l} \text{ и } u'_- = u_- \frac{E}{l}, \qquad \text{(VII.52)}$$

где u_+ и u_- — абсолютные скорости ионов.

Абсолютной скоростью движения иона называется его скорость при единичном градиенте потенциала в 1 В · м$^{-1}$; ее размерность $[u_i]=$ В · м^2 · с$^{-1}$.

Подставляя значения u'_+ и u'_- из уравнения (VII.52) в (VII.51), получаем

$$I=\alpha F(u_+ + u_-)\frac{Ec_м s}{l}. \qquad \text{(VII.53)}$$

С другой стороны, сопротивление R можно выразить через Λ. Учитывая, что из (VII.42) $\rho=1/æ$ и из (VII.46) $æ=c_м\Lambda$, получаем из (VII.43) выражение $R=l/(æs)=l/(c_м\Lambda s)$. Из закона Ома

$$I=\frac{E}{R}=\Lambda\frac{Ec_м s}{l}. \qquad \text{(VII.54)}$$

Приравнивая правые части уравнений (VII.53) и (VII.54) и решая равенство относительно Λ, получаем

$$\Lambda=\alpha F(u_+ + u_-). \qquad \text{(VII.55)}$$

Для сильных электролитов $\alpha=1$ и

$$\Lambda=F(u_+ + u_-). \qquad \text{(VII.56)}$$

Произведения

$$Fu_+=\lambda_+ \text{ и } Fu_-=\lambda_-, \qquad \text{(VII.57)}$$

называются *подвижностями ионов*; их размерность $[\lambda_и]=$ См · м^2 · моль$^{-1}$. Например, в водном растворе при 298 К подвижности катионов K^+, Ag^+ и $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ равны $73{,}5\cdot10^4$; $61{,}9\cdot10^4$ и $53{,}0\cdot10^4$ См · м^2 · моль$^{-1}$ и подвижности анионов Cl^{-1}, $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ и CH_3COO^- — $76{,}3\cdot10^4$; $80{,}0\cdot10^4$ и $40{,}9\cdot10^4$ См · м^2 · моль$^{-1}$ соответственно.

Вводя значения λ_+ и λ_- в (VII.55) и (VII.56), получаем для слабых электролитов

$$\Lambda=\alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \qquad \text{(VII.58)}$$

и для сильных электролитов

$$\Lambda=\lambda_+ + \lambda_-. \qquad \text{(VII.59)}$$

Для предельно разбавленного раствора $\alpha = 1$, поэтому

$$\Lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \qquad \text{(VII.60)}$$

где λ_+^∞ и λ_-^∞ — подвижности ионов при предельном разведении. Уравнение (VII.60), справедливое как для сильных, так и для слабых электролитов, называется законом Кольрауша, согласно которому *молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.* Из уравнений (VII.60) и (VII.57) получаем

$$\Lambda_\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty), \qquad \text{(VII.61)}$$

где F — постоянная Фарадея; u_+^∞ и u_-^∞ — абсолютные скорости движения ионов при предельном разведении.

§ VII.5. Зависимость электрической проводимости растворов слабых и сильных электролитов от концентрации электролита. Основы теории электрической проводимости Онзагера

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от двух факторов: от степени диссоциации электролита и от электрического взаимодействия между ионами.

С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается степень диссоциации и увеличивается электростатическое взаимодействие между ионами. Это приводит к уменьшению молярной электрической проводимости.

Выведем общее выражение зависимости молярной электрической проводимости раствора любого электролита от его концентрации. Разделив уравнение (VII.55) на (VII.61), получаем

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}, \text{ или } \Lambda = \alpha f_\Lambda \Lambda_\infty, \qquad \text{(VII.62)}$$

где

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} — \qquad \text{(VII.63)}$$

коэффициент электрической проводимости.

В разбавленных растворах слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало, поэтому

$$u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty \qquad \text{(VII.64)}$$

и, следовательно, $f_\Lambda = 1$. Тогда из уравнения (VII.62) получаем для разбавленных растворов слабых электролитов

$$\Lambda = \alpha \Lambda_\infty, \text{ или } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}. \qquad \text{(VII.65)}$$

Таким образом, для разбавленных растворов слабых электролитов молярная электрическая проводимость изменяется с концентрацией электролита из-за изменения степени диссоциации α. По электрической проводимости

растворов слабых электролитов можно определить степень диссоциации слабого электролита.

Выразим зависимость молярной электрической проводимости слабого электролита от концентрации. Для этого согласно закону действующих масс найдем соотношение между концентрацией и степенью диссоциации для одно-одновалентного электролита.

Константа равновесия слабого одно-одновалентного электролита выражается уравнением

$$K=a_+a_-/a_н, \tag{VII.66}$$

где $a_+=a_-=c\alpha\gamma_\pm$; $a_н$ — активность недиссоциированных молекул; $a_н=c(1-\alpha)\gamma_н$. Считая коэффициент активности недиссоциированных молекул $\gamma_н=1$, получаем

$$K=\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}\gamma_\pm^2. \tag{VII.67}$$

Для разбавленного раствора слабого электролита $\gamma_\pm\approx 1$. При этом из равенства (VII.67) имеем

$$K=c\frac{\alpha^2}{1-\alpha}, \tag{VII.68}$$

отсюда*

$$\alpha=\frac{K}{2c}\left(\sqrt{1+\frac{4c}{K}}-1\right). \tag{VII.69}$$

И при малых значениях α, когда $1-\alpha\approx 1$:

$$\alpha\approx\left(\frac{K}{c}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{VII.70}$$

Из уравнений (VII.65), (VII.69) или (VII.70) получаем зависимость молярной электрической проводимости разбавленных растворов одно-одновалентных электролитов от концентрации электролита (рис. VII.2, кривая *1*):

$$\Lambda=\frac{K}{2c}\left(\sqrt{1+\frac{4c}{K}}-1\right)\Lambda_\infty;$$
$$\Lambda\approx\left(\frac{K}{c}\right)^{\frac{1}{2}}\Lambda_\infty \text{ (при } 1-\alpha\approx 1). \tag{VII.71}$$

С увеличением концентрации молярная электрическая проводимость раствора слабого электролита резко падает. Из уравнения (VII.69) при $c=0$ следует, что $\alpha=0/0$. Раскрывая эту неопределенность по правилу Ле Питаля, получаем

$$\alpha=\lim\left(1+\frac{4c}{K}\right)^{-1/2}_{c\to 0}\to 1. \tag{VII.72}$$

*Решение квадратного уравнения с отрицательным значением α отбрасываем как лишенное физического смысла.

Таким образом, в бесконечно разбавленном растворе степень диссоциации слабого электролита стремится к единице, а молярная электрическая проводимость Λ, согласно уравнениям (VII.65) и (VII.70),— к Λ_∞.

В концентрированных растворах слабых электролитов нужно учитывать также коэффициент электрической проводимости и коэффициент активности ионов электролита. Для сильных электролитов $\alpha = 1$ и поэтому из уравнения (VII.62) имеем

$$\Lambda = f_\Lambda \Lambda_\infty. \qquad \text{(VII.73)}$$

Таким образом, в растворах сильных электролитов изменение молярной электрической проводимости с концентрацией обусловлено коэффициентом электрической проводимости, т. е. влиянием электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

Молярная электрическая проводимость сильного электролита сравнительно медленно меняется с концентрацией электролита (рис. VII.2, кривая *2*). Это объясняется тем, что коэффициент электрической проводимости в растворе сильного электролита меняется с концентрацией слабее, чем степень диссоциации в растворе слабого электролита с его концентрацией.

Рассмотрим зависимость удельной электрической проводимости раствора сильного электролита от концентрации. Подставляя уравнение (VII.73) в (VII.47), получаем

$$\varkappa = \frac{\Lambda_\infty}{1000}(c f_\Lambda). \qquad \text{(VII.74)}$$

Уравнение (VII.74) имеет сложный характер. В разбавленных растворах $f_\Lambda \approx 1$ и удельная электрическая проводимость увеличивается почти пропорционально концентрации. Но в более концентрированных растворах f_Λ уменьшается. Если f_Λ уменьшается быстрее, чем растет c, то удельная электрическая проводимость имеет максимальное значение (рис. VII.3).

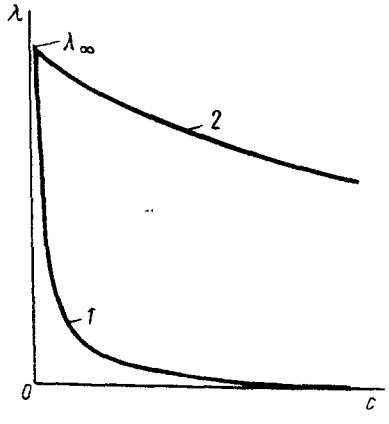


Рис. VII.2. Зависимость молярной электрической проводимости растворов слабых (*1*) и сильных (*2*) электролитов от их концентрации

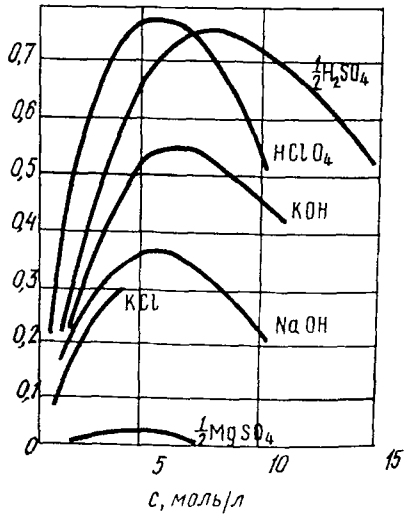


Рис. VII.3. Зависимость удельной электрической проводимости растворов сильных электролитов от их концентрации

На основе электростатической теории сильных электролитов Дебай, Хюккель и Онзагер получили выражение для молярной электрической проводимости предельно разбавленных растворов сильных электролитов. Изменение молярной электрической проводимости растворов сильных электролитов с изменением концентрации электролита объясняется торможением движения ионов в электрическом поле из-за их электростатического взаимодействия. С увеличением концентрации раствора ионы сближаются и электростатическое взаимодействие между ними возрастает. При этом учитываются два эффекта, вызывающих электростатическое взаимное торможение ионов: *электрофоретический* и *релаксационный*.

Электрофоретический эффект заключается в том, что в водной среде все ионы гидратированы и под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Таким образом, движение ионов какого-либо знака будет происходить в среде, перемещающейся в противоположном направлении. Сила трения пропорциональна скорости движения. Уменьшение электрической проводимости должно быть пропорционально электрофоретической силе трения.

Релаксационный эффект связан с существованием ионной атмосферы и ее влиянием на движение ионов. При перемещении под действием внешнего электрического поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь воссоздается в новом положении иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации. Это время может рассматриваться как величина, обратная константе скорости создания или разрушения ионной атмосферы. Время релаксации зависит от ионной силы раствора, его вязкости и диэлектрической проницаемости. Для водного раствора одно-одновалентного электролита время релаксации τ выражается соотношением

$$\tau = \frac{1}{c} 10^{-10} \text{ [с]}, \qquad \text{(VII.75)}$$

где c — концентрация электролита, моль/л. Для 0,1 н. раствора NaCl $\tau = 10^{-9}$ с, для 0,01 н. раствора $\tau = 10^{-7}$ с. Это показывает, что ионная атмосфера воссоздается не мгновенно. Следовательно, при движении центрального иона под действием электрического поля заряд ионной атмосферы позади него больше, чем впереди. Возникающие при этом электрические силы притяжения тормозят движение иона. Этот эффект торможения назван релаксационным.

Если изменение молярной электрической проводимости, связанное с электрофоретическим эффектом, обозначить через $\Delta\Lambda_1$, а с релаксационным эффектом — через $\Delta\Lambda_2$, то электрическая проводимость при концентрации c выразится уравнением

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (\Delta\Lambda_1 + \Delta\Lambda_2). \qquad \text{(VII.76)}$$

Дебай и Хюккель получили выражения для $\Delta\Lambda_1$ и $\Delta\Lambda_2$. Их расчеты были уточнены Онзагером, который принял во внимание, что движение ионов совершается не по прямой линии. Для разбавленного раствора сильного одно-одновалентного электролита Онзагер получил выражения $b_э\sqrt{c}$ для электрофоретического эффекта, $b_р\Lambda_\infty\sqrt{c}$ для релаксационного и для зависимости молярной электрической проводимости от концентрации

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (b_э + b_р\Lambda_\infty)\sqrt{c}; \qquad \text{(VII.77)}$$

$$b_э = \frac{8{,}25 \cdot 10^{-4}}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-3/2}; \qquad \text{(VII.78)}$$

$$b_p = \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{ моль}^{-1/2}, \qquad \text{(VII.79)}$$

где $b_э$ и b_p — коэффициенты, зависящие от природы растворителя и температуры; η — вязкость растворителя, Па·с; ε — диэлектрическая проницаемость растворителя. Размерность $[\Lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $[c] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Для водных растворов при 298 К, когда $\varepsilon = 78{,}3$ и $\eta = 8{,}94$ Па·с, уравнение Дебая — Хюккеля — Онзагера для одно-одновалентного электролита примет вид

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (60{,}4 \cdot 10^{-4} + 0{,}23\Lambda_\infty)\sqrt{c}. \qquad \text{(VII.80)}$$

Уравнение (VII.77) или (VII.80) является теоретическим обоснованием эмпирического уравнения Кольрауша для разбавленных растворов, называемого законом квадратного корня:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - h/\sqrt{c}, \qquad \text{(VII.81)}$$

где h — коэффициент.

Молярную электрическую проводимость для концентрированных растворов рассчитывают по полуэмпирическим уравнениям. Одним из лучших считается уравнение Шидловского:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (b_э + b_p\Lambda_\infty)\sqrt{c} + \varepsilon I + B\varepsilon c^{3/2}, \qquad \text{(VII.82)}$$

где B — эмпирический коэффициент. В уравнении (VII.82) величины $b_э$, b_p, c и ε те же, что в уравнениях (VII.77) — (VII.79).

В неводных растворах молярная электрическая проводимость сильных электролитов сначала уменьшается с увеличением концентрации, а затем возрастает. Это объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость неводных растворителей меньше (в 10 раз и более) диэлектрической проницаемости воды. Поэтому взаимодействие между ионами сильнее и между ними образуются временные ассоциации (ионные двойники и тройники).

Пример VII. 3. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты и ее константу диссоциации, если молярная электрическая проводимость водного раствора уксусной кислоты при 298 К имеет следующие значения:

c, моль/л	0,00103	0,01283	0,100
Λ, См·см^2·моль$^{-1}$ . . .	48,13	14,37	5,2

Молярная электрическая проводимость при предельном разбавлении $\Lambda_\infty = 387{,}9$ См·см^2·моль$^{-1}$.

Решение. Степень диссоциации находится по уравнению (VII.65):

$$\alpha_1 = 48{,}13/387{,}9 = 0{,}124.$$

Аналогично $\alpha_2 = 0{,}037$; $\alpha_3 = 0{,}013$. Константу диссоциации определяем по выражению (VII.68):

$$K_1 = 0{,}124^2 \cdot 0{,}00103/(1 - 0{,}124) = 1{,}808 \cdot 10^{-5}.$$

Аналогично $K_2 = 1{,}827 \cdot 10^{-5}$; $K_3 = 1{,}821 \cdot 10^{-5}$; $K_{ср} = 1{,}819 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

§ VII.6. Подвижность и числа переноса ионов

В растворе электролита ионы движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля беспорядочное движение ионов в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Направленность движения ионов можно создать при помощи электродов, опущенных

в раствор. Чем выше градиент потенциала, т. е. чем больше падение напряжения на 1 м раствора электролита вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения иона в электрическом поле.

Абсолютные скорости ионов в водных предельно разбавленных растворах имеют значения от $4 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-8}$ $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$, кроме ионов H_3O^+ и OH^-. Самыми высокими абсолютными скоростями обладают ионы гидроксония и гидроксила ($u_{H_3O^+} = 36{,}3 \cdot 10^{-8}$; $u_{OH^-} = 20{,}5 \cdot 10^{-8}$ $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$). Это объясняется тем, что перемещение ионов H_3O^+ и OH^- в растворе происходит по особому, так называемому эстафетному механизму, который состоит в том, что между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами OH^- непрерывно происходит обмен протонами по уравнениям:

$$H_3O^+ + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_2O + H_3O^+$$

и

$$H_2O + OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} OH^- + H_2O$$

причем эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона H_3O^+ равна 10^{-11} с. Следовательно, механизм взаимодействия между ионами H_3O^+ или OH^- и молекулами воды отличается от механизма взаимодействия других ионов с молекулами воды.

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения анионов и катионов в данном растворе неодинаковы, то бóльшую долю тока всегда переносят более быстрые ионы. *Величину, при помощи которой можно выразить долю электричества, переносимого ионами данного вида, называют числом переноса*; для катионов оно обозначается через t_+, для анионов — через t_-. Количество электричества Q, перенесенное ионами i-го вида через данное сечение раствора электролита, определяется по уравнению

$$Q = z_i F c_i u_i s \tau, \qquad \text{(VII.83)}$$

где z_i — валентность; c_i — концентрация, моль/$м^3$; u_i — абсолютная скорость ионов i-го вида, $м^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}$; s — площадь сечения, $м^2$; τ — время, с.

Число переноса t_i определяется соотношением

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}, \qquad \text{(VII.84)}$$

где Q — количество электричества, перенесенное всеми ионами. На основании формулы (VII.84) можно сказать, что *число переноса иона — это доля электричества, перенесенная ионами данного вида.* В частности, для раствора сильного электролита вместо уравнения (VII.84) можем написать

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}. \qquad \text{(VII.85)}$$

Подставляя выражение (VII.83) в (VII.85) и учитывая условие электронейтральности $z_+ c_+ = z_- c_-$, получаем

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \text{ и } t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \qquad \text{(VII.86)}$$

При этом

$$t_+ + t_- = 1. \qquad \text{(VII.87)}$$

Различие в скоростях движения анионов и катионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у катода и анода. Связь между числами переноса, подвижностями ионов и изменением содержания электролита в катодном и анодном отделениях можно установить, составив материальный баланс процесса электролиза. На рис. VII.4 приведена схема электролиза соляной кислоты. Электродами служат пластинки из инертного металла (платины). Пространство между электродами разделено двумя пористыми диафрагмами на три отделения: катодное, среднее и анодное. Если пропустить через раствор 1 фарадей электричества, то по закону Фарадея на электродах выделится по 1 г/моль водорода и хлора:

$$\text{(на катоде) } H^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \text{ (г)} \qquad \text{(VII.88)}$$

$$\text{(на аноде) } Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 \text{ (г)} + \bar{e} \qquad \text{(VII.89)}$$

При этом через раствор пройдет t_+ г/моль катионов (ионов водорода) от анода к катоду и t_- г/моль анионов (ионов хлора) от катода к аноду. Катионы перенесут через данное поперечное сечение раствора электролита t_+ фарадеев электричества от анода к катоду, а анионы перенесут в обратном направлении t_- фарадеев. Всего катионы и анионы перенесут через поперечное сечение электролита $t_+ + t_- = 1$ фарадей, или F Кл электричества.

В катодном отделении на катоде из раствора выделяется 1 г/моль ионов водорода. Из среднего отделения через диафрагму поступает в катодное отделение t_+ г/моль ионов водорода (t_+H^+) и из катодного отделения в среднее отделение уходит t_- г/моль ионов хлора (t_-Cl^-). В результате получаем материальный баланс ионов H^+ и Cl^- (в г/моль) в катодном отделении:

$$-1H^+ + t_+H^+ - t_-Cl^- = -(1 - t_+)H^+ - t_-Cl^- \qquad \text{(VII.90)}$$

Учитывая соотношение (VII.87), получаем

$$-t_-H^+ - t_-Cl^- \text{ или } -t_-HCl \qquad \text{(VII.91)}$$

Таким образом, в результате протекания через электролизер одного фара-

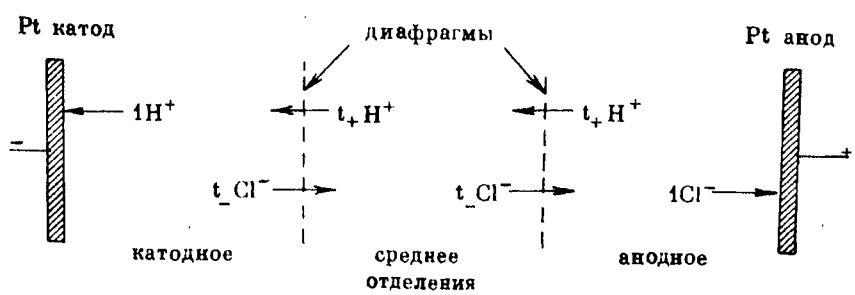


Рис. VII.4. Схема электролиза раствора HCl при определении чисел переноса ионов H^+ и Cl^-

дея электричества содержание HCl в катодном отделении уменьшилось на t_- г/моль.

В анодном отделении на аноде из раствора выделяется 1 г/моль ионов Cl^-. Из среднего отделения в анодное отделение поступает t_- г/моль ионов Cl^- и из анодного отделения в среднее уходит t_+ г/моль H^+. В результате получим материальный баланс ионов H^+ и Cl^- в анодном отделении:

$$-t_+H^+ - 1Cl^- + t_-Cl^- = -t_+H^+ - (1-t_-)Cl^- \qquad \text{(VII.92)}$$

или $-t_+H^+ - t_+Cl^-$, или $-t_+HCl$.

Из этого материального баланса видно, что в результате протекания через электролизер одного фарадея электричества содержание HCl в анодном отделении уменьшилось на t_+ г/моль.

В среднем отделении электролизера содержание HCl не изменится, так как через обе диафрагмы проходит одинаковое число г/моль ионов H^+ в одном направлении и соответственно ионов Cl^- в другом направлении:

$$-t_+H^+ + t_+H^+ + t_-Cl^- - t_-Cl^- = 0. \qquad \text{(VII.93)}$$

Если при пропускании через электролизер Q кулонов электричества содержание HCl в катодном отделении уменьшилось на $\Delta n_к$ моль-экв и в анодном отделении на $\Delta n_а$ моль-экв, то будут справедливы соотношения

$$t_- = \frac{F\Delta n_к}{Q}; \quad t_+ = \frac{F\Delta n_а}{Q}; \quad \frac{t_-}{t_+} = \frac{\Delta n_к}{\Delta n_а}. \qquad \text{(VII.94)}$$

Таким образом, по изменению содержания электролита в катодном и анодном отделениях при электролизе можно определить числа переноса ионов. Этот способ определения чисел переноса называется способом Гитторфа.

Уравнение (VII.94) справедливо, когда катион и анион электролита выделяются на электродах из инертного материала.

При электролизе раствора сульфата меди (II) с медными электродами на катоде разряжается ион меди:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu \qquad \text{(VII.95)}$$

а на аноде происходит растворение меди из электрода:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$$

При пропускании одного фарадея электричества через такой электролит из анода в раствор перейдет 1 моль-экв ионов меди. Из материального баланса в анодном отделении получим, что содержание электролита в нем увеличивается на t_- моль-экв. При этом вместо соотношений (VII.94) получим

$$t_- = \frac{F\Delta n_к}{Q} = \frac{F\Delta n_а}{Q}, \qquad \text{(VII.96)}$$

где $\Delta n_к = \Delta n_а$; $\Delta n_к$ — убыль электролита в катодном отделении, моль-экв; $\Delta n_а$ — прибыль электролита в анодном отделении, моль-экв.

Между числами переноса и подвижностями ионов в растворах сильных электролитов существует зависимость. Из уравнений (VII.57) и (VII.86) следует, что

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-}=\frac{u_+}{u_-}=\frac{t_+}{t_-}, \qquad \text{(VII.97)}$$

или

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}=\frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}=\frac{t_-}{t_+ + t_-}. \qquad \text{(VII.98)}$$

С учетом соотношений (VII.59) и (VII.87) имеем

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \text{ и } \lambda_- = \Lambda t_-. \qquad \text{(VII.99)}$$

Числа переноса остаются практически постоянными до тех пор, пока концентрация сильного электролита не превышает 0,2 моль/л; при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается их изменение. Например, для водного раствора NaCl при 291 К и $c=0{,}005$ моль/л число переноса иона натрия t_+ равно 0,396, а при $c=1{,}0$ моль/л $t_+=0{,}369$; в соответствии с уравнением (VII.87) числа переноса иона хлора при этом равны 0,604 и 0,631.

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и подвижности ионов увеличиваются, но не в одинаковой мере. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются. При этом если число переноса катиона увеличивается, то согласно соотношению (VII.87) число переноса аниона уменьшается, и наоборот.

Для сильных электролитов значение Λ_∞ определяется обычно линейной экстраполяцией опытных кривых, вычерченных в координатах $\Lambda - \sqrt{c}$ до значений $c=0$. Для слабых электролитов значения Λ_∞, вычисленные непосредственно по опытным данным, например по формуле (VII.65), получаются неточными, так как в разбавленных растворах молярная электрическая проводимость слабых электролитов меняется очень резко (см. рис. VII.2). Поэтому значения Λ_∞ растворов слабых электролитов рассчитываются обычно по значениям Λ_+^∞ и Λ_-^∞, найденным по опытным данным электрической проводимости растворов сильных электролитов.

Пример VII.4. При электролизе водного раствора $AgNO_3$ с применением платиновых электродов на катоде выделилось 0,5831 г серебра. Убыль в катодном пространстве при расчете на серебро составила 0,3079 г. Найти числа переноса для ионов NO_3^- и Ag^+.

Решение. Воспользуемся уравнением (VII.94), придав ему вид

$$t_-/(1-t_-)=\Delta n_к/\Delta n_а, \text{ или } t_- = \Delta n_к/(\Delta n_а + \Delta n_к),$$

откуда

$$t_- = 0{,}3079/0{,}5831 = 0{,}528; \; t_+ = 1 - 0{,}528 = 0{,}472.$$

§ VII.7. Кондуктометрия

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов. Этот метод широко применяется в производстве и лабораторной практике. В электрохимической промышленности электрическая проводимость играет большую роль при составлении энергетических и тепловых балансов электролизеров и химических источников тока, так как на ее основе можно сделать рациональный выбор состава раствора электролита, при котором электрическая проводимость раствора достаточно велика и непроизводительные затраты электроэнергии минимальны. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в ряде отраслей промышленности, имеющих дело с растворами электролитов или расплавами, определять содер-

жание солей в различных растворах при испарении воды, что имеет, например, значение для контроля качества воды и других жидких сред.

При помощи кондуктометрии можно определять ряд физико-химических величин электролитов, например степень диссоциации слабых электролитов и константу диссоциации электролита.

Измерение электрической проводимости чистой воды позволило определить константу диссоциации воды и чрезвычайно важное в химии ионное произведение воды $[H^+]\,[OH^-]=10^{-14}$ при 298 К (Кольрауш).

Кондуктометрический метод анализа является одним из наиболее точных способов определения растворимости труднорастворимых соединений (электролитов). Он основан на измерении электрической проводимости раствора, находящегося в равновесии с твердым осадком малорастворимого сильного электролита. Зная подвижность ионов Λ_+^∞ и Λ_-^∞, на которые диссоциирует труднорастворимая соль в сильноразбавленном растворе, и определив экспериментально удельную электрическую проводимость æ раствора, можно вычислить растворимость электролита с учетом (VII.47) и (VII.60) по уравнению

$$c=\frac{1000\,(æ-æ_{H_2O})}{\lambda_+^\infty+\lambda_-^\infty}\ \text{моль/л} \qquad \text{(VII.100)}$$

(размерности æ и $æ_{H_2O}$ См·см$^{-1}$; λ_+^∞ и λ_-^∞ — См·см^2·моль$^{-1}$), так как для сильно разбавленных растворов считают $\Lambda=\Lambda_\infty$, а вместо æ берут $æ-æ_{H_2O}$, где $æ_{H_2O}$ — электрическая проводимость воды.

Большое практическое значение имеет кондуктометрическое титрование, в котором точку эквивалентности в титриметрическом методе анализа определяют по изменению электрической проводимости раствора.

В. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ VII.8. Термодинамика электрохимического элемента

Превращение химической энергии в электрическую возможно при помощи электрохимического (гальванического) элемента, примером которого может служить элемент Даниэля — Якоби, состоящий из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенные пористой диафрагмой во избежание их перемешивания (рис. VII.5). Схема электрохимической цепи элемента Даниэля — Якоби записывается следующим образом:

$$(-)Zn\,|ZnSO_4aq\,\vdots\,CuSO_4aq|\,Cu(+) \qquad \text{(VII.101)}$$

Вертикальной сплошной чертой обозначается граница между металлом и раствором и пунктирной вертикальной чертой — граница между двумя электролитами в элементе. Если на границе между двумя электролитами устранен так называемый диффузионный потенциал, то границу между электролитами обозначают двумя вертикальными черточками.

Если электроды соединить металлическим проводником, то происходит растворение цинкового электрода. Катионы цинка переходят в раствор, а электрод при этом заряжается отрицательно; катионы цинка переходят в раствор,

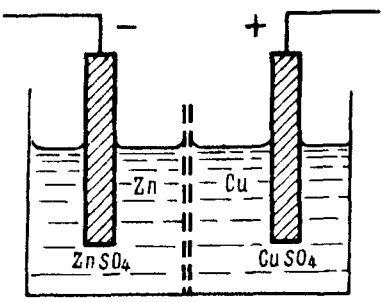


Рис. VII.5. Схема электрохимического элемента Даниэля — Якоби

а электрод при этом заряжается отрицательно; катионы меди Cu^{2+} разряжаются на медном электроде. По внешнему металлическому проводнику поток электронов переходит с цинкового электрода на медный, давая электрический ток. Медный электрод служит положительным полюсом элемента, а цинковый — отрицательным. На положительном полюсе (+) идет процесс восстановления меди (присоединение двух электронов) и на отрицательном полюсе (−) — процесс окисления цинка (отдача двух электронов). Суммарная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция во всем электрохимическом элементе кратко запишется так:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

или в полном виде с учетом аниона электролита в растворе:

$$CuSO_4(aq) + Zn \rightarrow Cu + ZnSO_4(aq)$$

При протекании в этом электрохимическом элементе химической реакции на каждом электроде выделяется или растворяется z моль-эквивалентов вещества и согласно закону Фарадея во внешней цепи протекает zF Кл электричества. Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении, то согласно второму началу термодинамики уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии zFE, получаемой от элемента:

$$-\Delta G = W'_m = zFE, \qquad \text{(VII.102)}$$

где E — электродвижущая сила (ЭДС) элемента;

$$E = \frac{\Delta G}{zF}. \qquad \text{(VII.103)}$$

ЭДС элемента называется разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента. ЭДС элемента измеряют при помощи компенсационного метода, который заключается в том, что ЭДС вспомогательного нормального элемента E_0 сравнивается с неизвестной ЭДС E. В качестве вспомогательного нормального элемента обычно применяется так называемый нормальный элемент Вестона, ЭДС которого определяется по уравнению

$$E_0 = 1{,}01830 - 3{,}8 \cdot 10^{-5}(T-293) - 6{,}5 \cdot 10^{-7}(T-293)^2. \qquad \text{(VII.104)}$$

Нормальный элемент Вестона длительное время сохраняет постоянное и устойчивое значение ЭДС.

ЭДС электрохимического элемента считается положительной, если электрохимическая цепь записана так, что катионы при работе элемента проходят в растворе от левого электрода к правому и в том же направлении движутся электроны по внешней цепи. При этом левый электрод является отрицательным, а правый — положительным. Если схему (VII.101) записать в противоположном направлении

$$(+)\mathrm{Cu}\,|\mathrm{CuSO_4\,(aq)}\|\mathrm{ZnSO_4aq}|\,\mathrm{Zn}(-) \qquad \text{(VII.105)}$$

то ЭДС элемента условно считается отрицательной.

Между ЭДС электрохимического элемента, константой равновесия электрохимической реакции и активностями реагентов существует зависимость. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию

$$aA + bB = lL + eE \qquad \text{(a)}$$

протекающую обратимо в электрохимическом элементе, и найдем для этого элемента значение ЭДС E. Обозначим активности реагирующих веществ через a_A, a_B, a_L, a_E. Согласно уравнению изотермы химической реакции энергия Гиббса этой реакции равна

$$-\Delta G = RT\left(\ln K_a - \ln \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}\right), \qquad \text{(VII.106)}$$

где K_a — константа равновесия; a_L, a_E, a_A, a_B — начальные (неравновесные) активности реагентов. Учитывая формулу (VII.102), получаем термодинамическое выражение для ЭДС элемента:

$$E = \frac{RT}{zF}\left(\ln K_a - \ln \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}\right). \qquad \text{(VII.107)}$$

ЭДС элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда $a_A = a_B = a_L = a_E = 1$, обозначают через E^0 и называют стандартной ЭДС. При активностях участников реакции, равных единице, из (VII.107) получим

$$E^0 = \frac{b_0}{z} \ln K_a, \qquad \text{(VII.108)}$$

где

$$b_0 = \frac{RT}{F} = 8{,}61 \cdot 10^{-4} T; \qquad \text{(VII.109)}$$

при 298 К $b_0 = 0{,}0258$ В.

Подставляя уравнение (VII.108) в (VII.107), получаем

$$E = E^0 - \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \qquad \text{(VII.110)}$$

Пусть в уравнении реакции (а) какой-либо из реагентов, например В, представляет собой чистое твердое (или жидкое) вещество, а другой реагент, например Е,— газообразное. Поскольку активность чистой конденсированной фазы является постоянной величиной ($a_B = a_B^* = \mathrm{const}$), а газ характеризуется в газовой смеси парциальной фугитивностью (f_E) или, при не очень высоких давлениях, парциальным давлением (p_E), то уравнение (VII.110) для рассматриваемого случая запишется в виде

$$E = (E^0) - \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_L^l \tilde{f}_E^e}{a_A^a (a_B^*)^b}$$

или

$$E = \left[(E^0)' + b\frac{b_0}{z} \ln (a_B^*)\right] - \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_L^l \tilde{f}_E^e}{a_A^a},$$

где $\tilde{f}_E^e$ — относительная фугитивность газообразного продукта реакции, равная $\tilde{f}=f_E/f_E^0$. Обозначим

$$E^0=(E^0)'+b\frac{b_0}{z}\ln(a_B^*).$$

Тогда выражение для ЭДС примет вид

$$E=E^0-\frac{b_0}{z}\ln\frac{a_L^l\tilde{f}_E^e}{a_A^a}. \qquad (б)$$

Таким образом, постоянное значение активности чистого конденсированного вещества автоматически включается в величину стандартной ЭДС, определяемой опытным путем. Поэтому если в уравнении реакции в электрохимическом элементе одно из веществ, например В, находится в (чистом) твердом состоянии, то формально в выражение для ЭДС вместо активности этого вещества нужно подставить единицу. Если какое-либо из веществ в электрохимической реакции является газом, то вместо активности этого вещества в выражение (VII.110) для ЭДС требуется подставить относительную парциальную фугитивность или, при не очень высоких давлениях, относительное парциальное давление ($\tilde{p}_E=p_E/p_E^0$). Если f_E выражены, например, в МПа, то $f_E^0=0{,}1013$ МПа (1 атм). При стандартных условиях $a_L^0=a_A^0=1$ и $\tilde{f}_E^0=0{,}1013/0{,}1013=1$; при этом второе слагаемое в уравнении (б) обратится в нуль ($b_0\ln 1/z=0$) и ЭДС будет равна значению стандартной ЭДС ($E=E^0$), которое приведено в справочниках и рассчитывалось при значении стандартного давления газообразных реагентов, равном 0,1013 МПа (1 атм). Об использовании относительных парциальных фугитивностей (или давлений) в уравнении изотермы при применении системы единиц СИ даны разъяснения в § II.19.

Активности веществ в растворе выражают через моляльности:

$$a_i=\gamma_i m_i.$$

Применяя уравнение (VII.110) к электрохимической цепи (VII.101), получаем

$$E=E^0-\frac{b_0}{2}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}a_{Zn}}. \qquad (VII.111)$$

В связи с тем, что активности твердых чистых меди и цинка равны единице, уравнение (VII.111) принимает вид (при 298 К)

$$E=E^0-0{,}0129\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \qquad (VII.112)$$

Стандартная ЭДС элемента Даниэля — Якоби $E^0=1{,}100$ В.

Рассмотрим возможность протекания реакции в электрохимическом элементе. При самопроизвольном необратимом процессе в соответствии с уравнением (II.151) приращение энергии Гиббса при протекании химической реакции имеет отрицательное значение. Согласно уравнению (VII.102) это означает, что максимальная полезная электрическая работа должна быть при этом положительна. Энергия Гиббса ΔG реакции связана с энтальпией ΔH и энтропией ΔS реакции соотношением, в основе которого лежит уравнение (II.139):

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S, \qquad (VII.113)$$

где ΔH — количество теплоты, которое выделяется или получается при необратимом проведении реакции вне электрохимического элемента, когда никакой полезной работы не совершается (тепловой эффект реакции); $T\Delta S$ — теплота, которая выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции в электрохимическом элементе. Это количество теплоты можно вычислить, подставляя выражение для ΔG из уравненя (VII.102) в (II.160):

$$T\Delta S = zFT\frac{dE}{dT}, \qquad \text{(VII.114)}$$

где dE/dT — температурный коэффициент ЭДС.

Если температурный коэффициент ЭДС элемент положительный, то энтропия реакции ΔS и теплота обратимого процесса $T\Delta S$ положительны. При этом элемент работает с поглощением теплоты из окружающей среды при изотермических условиях или с охлаждением при адиабатических условиях. И, наоборот, если dE/dT отрицательно, то элемент работает с выделением теплоты в окружающую среду или с нагреванием в адиабатических условиях.

Выясним условия, когда изменение энергии Гиббса реакции отрицательно и реакция осуществима в электрохимическом элементе. Рассмотрим три варианта: 1) $\Delta H<0$; 2) $\Delta H>0$; 3) $\Delta H=0$.

В каждом из этих вариантов возможны еще три случая:

$$\text{а) } \Delta S<0;\ \text{б) } \Delta S>0;\ \text{в) } \Delta S=0. \qquad \text{(VII.115)}$$

В электрохимическом элементе экзотермическая реакция ($\Delta H<0$) осуществима при $\Delta S>0$ и $\Delta S=0$. При $\Delta S<0$ и $T\Delta S>\Delta H$ реакция в элементе осуществима, при этом $\Delta G<0$. Эндотермическая реакция в элементе ($\Delta H>0$) на практике не осуществима при $\Delta S<0$ и $\Delta S=0$, так как при этом всегда $\Delta G>0$. При $\Delta S>0$ и $T\Delta S>\Delta H$ реакция в элементе осуществима. Если тепловой эффект равен нулю ($\Delta H=0$), то реакция осуществима только при $\Delta S>0$.

Рассмотрим электрохимический элемент Бугарского, в котором электрическая энергия zFE получается за счет поглощения теплоты из окружающего пространства при протекании реакции

$$Hg_2Cl_2(т)+2KOH \rightarrow Hg_2O(т)+2KCl+H_2O$$

В элементе протекает эндотермическая реакция и с ростом температуры ЭДС увеличивается ($dE/dT>0$). При обратимой работе этого элемента и превращении в нем двух моль-эквивалентов исходных веществ совершается электрическая работа 29,6 кДж за счет поглощения из окружающей среды 48,1 кДж теплоты, а 18,5 кДж идут на пополнение его энтальпии.

Найдем соотношение между ЭДС электрохимического элемента, его температурными коэффициентами и тепловым эффектом реакции. Из уравнения (VII.113) тепловой эффект реакции $\Delta H=\Delta G+T\Delta S$. Подставляя в это выражение значение ΔG из (VII.102) и значение $T\Delta S$ из (VII.114), получаем

$$\Delta H=-zF\left(E-T\frac{dE}{dT}\right). \qquad \text{(VII.116)}$$

ЭДС элемента складывается из нескольких скачков потенциала.

Различают два типа разности потенциалов на границе фаз в системе, состоящей из нескольких фаз, которыми могут быть проводники первого и второго рода, диэлектрики, вакуум (практически воздух). Разность потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах в глубине фаз, называется *гальвани-потенциалом*. Разность потенциалов между двумя точками в вакууме или диэлектрике вблизи поверхности двух фаз называется *вольта-потенциалом*. Гальвани-потенциал не может быть определен на опыте, так как в случае присоединения любых измерительных устройств в цепи возникает по крайней мере один контакт проводников и измеряемая величина будет представлять сумму нескольких потенциалов.

ЭДС электрохимического элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в раствор электролита, складывается из трех гальвани-потенциалов (рис. VII.6, *а*):

$$E=\psi_{M_1L}+\psi_{LM_2}+\psi_{M_2M_1}, \qquad \text{(VII.117)}$$

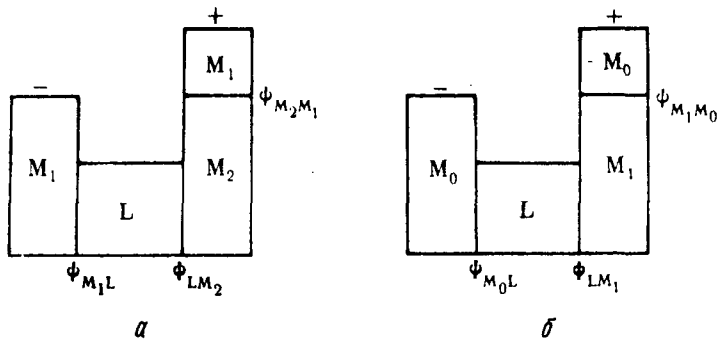


Рис. VII.6. Скачки потенциала в электрохимическом элементе на границе металл — раствор электролита и металл — металл

где ψ_{M_1L} — гальвани-потенциал на границе 1-й металл — раствор электролита; ψ_{LM_2} — гальвани-потенциал на границе раствор электролита — 2-й металл; $\psi_{M_2M_1}$ — гальвани-потенциал на границе 2-й металл — 1-й металл.

Если при работе электрохимического элемента металл M_1 переходит в раствор, а металл M_2 выделяется из раствора, то электрохимическая цепь записывается следующим образом:

$$(-)M_1|L|M_2|M_1(+), \tag{VII.118}$$

и называется правильно разомкнутой, так как на концах цепи имеется один и тот же металл.

В связи с тем, что гальвани-потенциалы ψ_{M_1L}, ψ_{LM_2} и $\psi_{M_2M_1}$ в уравнении (VII.117) не поддаются экспериментальному определению, за условную величину электродного потенциала принимают ЭДС элемента, в котором электродом сравнения служит один и тот же стандартный электрод M_0 (рис. VII.6, *б*). Тогда условные электродные потенциалы металлов M_1 и M_2 определяются как ЭДС электрохимических цепей

$$M_0|L|M_1|M_0$$

и

$$M_0|L|M_2|M_0$$

которые через гальвани-потенциалы выражаются следующим образом:

$$E_1=\psi_{M_0L}+\psi_{LM_1}+\psi_{M_1M_0} \tag{VII.119}$$

и

$$E_2=\psi_{M_0L}+\psi_{LM_2}+\psi_{M_2M_0}. \tag{VII.120}$$

Пусть $E_2>E_1$. Найдем разность (E_2-E_1) этих двух ЭДС. Учитывая, что $-\psi_{LM_1}=\psi_{M_1L}$ и по закону Вольта

$$\psi_{M_2M_0}-\psi_{M_1M_0}=\psi_{M_2M_0}+\psi_{M_0M_1}=\psi_{M_2M_1}, \tag{VII.121}$$

получаем

$$E_2-E_1=\psi_{M_1L}+\psi_{LM_2}+\psi_{M_2M_1}. \tag{VII.122}$$

Из уравнений (VII.117) и (VII.122) находим

$$E=E_2-E_1, \tag{VII.123}$$

или

$$E=E_+-E_-, \tag{VII.124}$$

где E_+ — потенциал положительного электрода; E_- — потенциал отрицательного электрода.

Уравнения (VII.117) и (VII.124) представляют собой два различных способа выражения ЭДС и показывают, что ЭДС системы, являясь суммой трех

гальвани-потенциалов, в то же время представляет разность двух условных электродных потенциалов.

Пример VII.5. Обратимый электрохимический элемент работает за счет реакции $Pb+2AgI=PbI_2+2Ag$. При 298 К ЭДС элемента $E=0{,}2107$ В. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}=1{,}38\cdot10^{-4}$ В/К.

Вычислить тепловой эффект реакции, идущей в элементе, и количество электрической энергии, производимой элементом. Определить, будет ли элемент нагреваться или охлаждаться во время работы в указанных условиях.

Решение. Тепловой эффект вычисляем по уравнению (VII.116):

$$\Delta H=-2\cdot96500(0{,}2107+298\cdot1{,}38\cdot10^{-4})10^{-3}=-48{,}6\text{ кДж}.$$

Это означает, что если рассматриваемая реакция протекает вне элемента, т. е. в условиях полной необратимости, то выделится 48,6 кДж тепловой энергии.

Количество электрической энергии, вырабатываемой элементом, находим по уравнению (VII.102):

$$W'_m=zEF=2\cdot96500\cdot0{,}2107\cdot10^{-3}=40{,}7\text{ кДж}.$$

Обратимая теплота при работе электрохимического элемента равна

$$q=\Delta H+W'_m=-48{,}6+40{,}7=-7{,}9\text{ кДж}.$$

Это означает, что при обратимой работе элемента выделяется 7,9 кДж теплоты.

§ VII.9. Равновесный и стандартный электродные потенциалы. Типы электродов

Равновесие нейтральных частиц в двух фазах характеризуется равенством их химических потенциалов. Разность химических потенциалов вещества в двух фазах равна работе перенесения одного моля нейтральных частиц из одной фазы в другую. Установим условие равновесия для заряженных частиц в двух фазах. При переносе заряженных частиц из одной фазы в другую кроме химической работы совершается также электрическая работа. Электрическое состояние заряженной частицы внутри фазы характеризуется так называемым электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}_i$:

$$\bar{\mu}_i=\omega_i+zFg, \qquad \text{(VII.125)}$$

где μ_i — химический потенциал; zFg — электрическая энергия частицы в данной фазе; g — разность потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме.

Условием равновесия заряженной частицы i-го вида в двух фазах α и β служит равенство электрохимических потенциалов этой частицы в этих фазах:

$$\bar{\mu}_i^{\alpha}=\bar{\mu}_i^{\beta}. \qquad \text{(VII.126)}$$

Из уравнений (VII.125) и (VII.126) получим

$$\mu_i^{\alpha}+zFg^{\alpha}=\mu_i^{\beta}+zFg^{\beta} \qquad \text{(VII.127)}$$

и

$$\mu_i^{\alpha}-\mu_i^{\beta}=zF\psi, \qquad \text{(VII.128)}$$

где ψ — разность потенциалов между точками внутри фаз (гальвани-потенциал):

$$\psi=g^{\beta}-g^{\alpha}. \qquad \text{(VII.129)}$$

Потенциал ψ считается положительным, если $g^{\beta} > g^{\alpha}$.

Рассмотрим условие равновесия между металлом и его ионами в растворе:

$$M^{z+} + z\bar{e} \rightleftarrows M \tag{VII.130}$$

или в общем виде:

$$O + z\bar{e} \rightleftarrows R \tag{VII.131}$$

где O — окисленная форма вещества; R — восстановленная форма вещества.

Условие равновесия для электродной реакции (VII.131) согласно уравнению (VII.128) описывается равенством

$$\mu_O - \mu_R = zF\psi, \tag{VII.132}$$

где μ_O и μ_R — химические потенциалы окисленной формы вещества в растворе и восстановленной формы вещества в металле соответственно; ψ — равновесный электродный потенциал, равный разности потенциалов на границе между металлом и раствором в равновесном состоянии.

Равновесный электродный потенциал зависит от активности реагентов, участвующих в электродной реакции. Эта зависимость получается, если в уравнении (VII.132) химические потенциалы частиц O и R выражены через активность:

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT \ln a_O, \tag{VII.133}$$

$$\mu_R = \mu_R^0 + RT \ln a_R, \tag{VII.134}$$

где μ_O^0 и μ_R^0 — стандартные химические потенциалы; a_O и a_R — активности окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле. Подставляя уравнения (VII.133) и (VII.134) в (VII.132), получаем после небольших преобразований:

$$\psi = \psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}, \tag{VII.135}$$

$$\psi^0 = \frac{\mu_O^0 - \mu_R^0}{zF}, \tag{VII.136}$$

где ψ^0 — стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал — это потенциал при активности компонентов, участвующих в электродной реакции, равной единице. При $a = 1$ и $a_R = 1$ $\psi = \psi^0$.

Для электродной реакции

$$aA + gG + z\bar{e} \rightleftarrows lL + rR \tag{VII.137}$$

зависимость электродного потенциала от активности компонентов A, G, L и R выражается уравнением

$$\psi = \psi^0 + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_A^a a_G^g}{a_L^l a_R^r}. \tag{VII.138}$$

Уравнение (VII.138) справедливо также и для условного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_A^a a_G^g}{a_L^l a_R^r}, \tag{VII.139}$$

так как $\psi - \psi^0 = E - E^0$; E — условный равновесный электродный потенциал по водородной шкале; E^0 — условный стандартный электродный потенциал по водородной шкале. Для практических расчетов используют условные значения равновесного и стандартного электродных потенциалов.

В настоящее время для вычисления условных электродных потенциалов пользуются водородной шкалой, в которой при всех температурах за нуль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью водородных ионов в растворе, равной единице, и давлением водорода, равном 0,1013 МПа.

Рассмотрим правила определения знаков электродных потенциалов и записи электродных реакций согласно международной конвенции, принятой в 1953 г. в Стокгольме. Чтобы определить, например, знак потенциала цинкового электрода по водородной шкале, электрохимическую систему нужно записать в виде электрохимической цепи (стандартный водородный электрод слева):

$$Pt, H_2 | H^+ \| Zn^{2+} | Zn \qquad (а)$$

Реакцию, формально протекающую в такой системе, в соответствии с правилом написания электрохимических цепей можно представить так:

$$H_2 + Zn^{2+} = 2H^+ + Zn \qquad (б)$$

При этом электрический ток внутри цепи должен был бы течь слева направо, чтобы ЭДС цепи была положительна.

Фактически в элементе электричество внутри цепи течет справа налево. Поэтому ЭДС рассматриваемого электрохимического элемента (а) так же, как и равный ей потенциал цинка, будет иметь отрицательный знак.

Чтобы потенциал полуэлемента отвечал знаку электродного потенциала по водородной шкале, полуэлемент должен быть записан таким образом, чтобы вещества, находящиеся в растворе, были помещены слева, а вещество электрода — справа от вертикальной черты:

$$Zn^{2+} | Zn;\ H^+ | H_2, Pt;\ Cu^{2+} | Cu;\ Cl^- | Cl_2, Pt$$

При этом подразумевается, что другим полуэлементом, расположенным слева, служит стандартный водородный электрод. Реакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, должны быть записаны так, чтобы окисленные вещества были слева, а восстановленные компоненты справа.

Условные значения для стандартных электродных потенциалов по водородной шкале можно расположить в ряд. Например:

Электрод	$Li^+ \mid Li$	$Zn^{2+} \mid Zn$	$H^+ \mid H$	$Cu^{2+} \mid Cu$	$F^- \mid F_2$, Pt
E^0, В	−3,04	−0,763	0,00	+0,337	+2,87

Стандартный потенциал, расположенный правее в электрохимическом ряду, является более электроположительным по сравнению с потенциалом, расположенным левее. В электрохимическом элементе на одном электроде с потенциалом, расположенным правее в электрохимическом ряду, будет протекать реакция восстановления, а на другом — процесс окисления.

Зная ряд стандартных потенциалов, можно вычислить стандартную ЭДС электрохимического элемента. Например, для элемента Даниэля — Якоби

$$(-)Zn | Zn^{2+} \| Cu^{2+} | Cu(+)$$

стандартная ЭДС E^0 равна

$$E^0 = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}100 \text{ В},$$

где $+0{,}337$ В — стандартный потенциал медного электрода; $-0{,}763$ В — стандартный потенциал цинкового электрода.

Знак электродного потенциала совпадает со знаком электрода электрохимического элемента, составленного из рассматриваемого и стандартного водородного электродов.

В зависимости от природы электродной реакции различают несколько типов электродов.

Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода можно представить в виде схемы:

$$M^{z+} | M$$

Ему отвечает электродная реакция

$$M^{z+} + z\bar{e} \rightleftarrows M$$

Потенциал электрода первого рода согласно уравнению (VII.139) можно записать

$$E_{M^{z+}|M} = E^0_{M^{z+}|M} + \frac{b_0}{2} \ln a_+, \qquad \text{(VII.140)}$$

где a_+ — активность ионов металла в растворе. Активность атомов в электроде из чистого металла принимается равной единице. Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе соли меди:

$$Cu^{2+} | Cu$$

Реакция на этом электроде

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Cu$$

Электродный потенциал

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = 0{,}337 + 0{,}0129 \ln a_{Cu^{2+}} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод

$$Se^{2-} | Se$$

Электродная реакция на нем

$$Se + 2\bar{e} \rightleftarrows Se^{2-}$$

Потенциал этого электрода

$$E_{Se^{2-}|Se} = -0{,}92 - 0{,}0129 \ln a_{Se^{2-}} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

Электроды второго рода. Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погруженного в раствор растворимой соли, содержащий тот же анион, что и малорастворимое соединение. Электрод второго рода и протекающая на нем электродная реакция записываются в виде схемы

$$A^{z-} | MA, M$$

Реакцию можно записать так:

$$MA + z\bar{e} \rightleftarrows M + A^{z-}$$

В соответствии с общим уравнением (VII.139) потенциал электрода второго рода можно представить выражением

$$E_{A^{z-}|MA,\,M} = E^0_{A^{z-}|MA,\,M} + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_{MA}}{a_M a_-}, \qquad \text{(VII.141)}$$

где a_{MA} — активность малорастворимого соединения MA на поверхности электрода; a_M — активность атомов в металле; a_- — активность аниона A^{z-} в растворе. В чистых твердых фазах активность веществ MA и M принимается равной единице: $a_{MA} = a_M = 1$. При этом вместо (VII.141) получим

$$E_{A^{z-}|MA,\,M} = E^0_{A^{z-}|MA,\,M} - \frac{b_0}{2} \ln a_-. \qquad \text{(VII.142)}$$

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится.

Примерами электродов второго рода могут служить каломельный и хлорсеребряный электроды. Схематически каломельный электрод можно представить как систему

$$Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$$

Соответствующая ей электродная реакция имеет вид

$$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + \bar{e} \rightleftarrows Hg + Cl^-$$

Электродный потенциал можно передать уравнением

$$E_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\,Hg} = 0{,}2678 - 0{,}0257 \ln a_{Cl^-} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

Обычно употребляют каломельные электроды с содержанием KCl 0,1 М, 1,0 М и насыщенный раствор. Их потенциалы при 298 К равны соответственно 0,3337; 0,2801 и 0,2412 В.

Хлорсеребряный электрод можно представить схемой

$$Cl^- | AgCl, Ag$$

Ему отвечает реакция

$$AgCl + \bar{e} \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

Его потенциал определяется по уравнению

$$E_{Cl^-|AgCl,\,Cl} = 0{,}2224 - 0{,}0257 \ln a_{Cl^-} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества. Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды. Газовые электроды иногда относят к электродам первого рода.

Водородный электрод записывается в виде схемы

$$H^+ | H_2, Pt$$

и протекающая на нем реакция в виде

$$H^+ + \bar{e} \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$$

Содержание газообразного вещества, участвующего в электродной реакции, принято выражать в единицах давления чистого газа или его парциального давления в газовой смеси (в единицах летучести и парциальной летучести при высоких давлениях). Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{\mathrm{H}\,|\mathrm{H_2}} = E^0_{\mathrm{H^+}\,|\mathrm{H_2}} + b_0 \ln \frac{a_{\mathrm{H^+}}}{a^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}. \qquad \text{(VII.143)}$$

Учитывая, что $E^0_{\mathrm{H^+}\,|\mathrm{H_2}} = 0$ и $\ln a_{\mathrm{H^+}} = 2{,}303 \lg a_{\mathrm{H^+}} = -2{,}303\ \mathrm{pH}$, получаем из (VII.143)

$$E_{\mathrm{H^+}\,|\mathrm{H_2}} = -0{,}0592\mathrm{pH} - 0{,}0129 \ln \tilde{p}_{\mathrm{H_2}} \text{ при } 298\ \mathrm{K},$$

где $\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}$ — относительное парциальное давление водорода (см. § III.2).

Амальгамные электроды. Амальгамный электрод состоит из амальгамы данного металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла. Амальгамный электрод можно представить схемой

$$\mathrm{M}^{z^+}\,|\,\mathrm{M,\ Hg}$$

Ему отвечает электродная реакция

$$\mathrm{M}^{z+} + z\bar{e} \rightleftarrows \mathrm{M\,(Hg)}$$

Из уравнения (VII.139) получаем следующее выражение для потенциала амальгамного электрода:

$$E_{\mathrm{M^{z+}\,|M,\ Hg}} = E^0_{\mathrm{M^{z+}\,|M,\ Hg}} + \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_+}{a_{\mathrm{M}}}, \qquad \text{(VII.144)}$$

где a_+ и a_{M} — активности ионов металла соответственно в водном растворе и амальгаме. Аналогично выражается потенциал электрода, состоящего из любого сплава металла с другим более электроположительным металлом.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества. Различают простые и сложные окислительно-восстановительные системы. В простой окислительно-восстановительной системе электродная реакция состоит в изменении заряда ионов

$$\mathrm{O,\ R\,|\,Pt} + z\bar{e} = \mathrm{R}$$

электродный потенциал будет

$$E_{\mathrm{O,\ R}} = E^0_{\mathrm{O,\ R}} + \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_{\mathrm{O}}}{a_{\mathrm{R}}}, \qquad \text{(VII.145)}$$

где a_{O} и a_{R} — активность окисленной и восстановленной формы вещества соответственно.

Примером сложной окислительно-восстановительной системы может служить система из ионов $\mathrm{MnO_4^-}$ и $\mathrm{Mn^{2+}}$. Схема этого электрода имеет вид

$$\mathrm{MnO_4^-,\ Mn^{2+},\ H^+\,|\,Pt}$$

Электродная реакция

$$\mathrm{MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows 4H_2O + Mn^{2+}}$$

В соответствии с уравнением (VII.139) получаем выражение для потенциала этого электрода:

$$E_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} + \frac{b_0}{5}\ln\frac{a_{MnO_4^-}a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}, \qquad \text{(VII.146)}$$

или

$$E_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} = 1{,}52 - \frac{8}{5}2{,}3b_0\,pH + \frac{b_0}{5}\ln\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}.$$

§ VII.10. Химические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Диффузионный потенциал

Химические цепи. В зависимости от природы и свойств электродов, из которых составлена электрохимическая система, различают *химические* и *концентрационые цепи*. В химических цепях электроды отличаются друг от друга химическими свойствами. В этих цепях источником электрической энергии служит химическая реакция. Различают химические цепи с двумя и одним электролитом. К электрохимическим элементам с двумя электролитами относится элемент Даниэля — Якоби.

Химические цепи с одним электролитом могут быть двух видов. В цепях первого вида на одном электроде протекает реакция с участием катиона электролита (электрод первого рода), а на другом электроде — с участием аниона электролита (электрод второго рода). Так, например, в химической цепи

$$(-)Zn\,|ZnCl_2(aq)|\,Hg_2Cl_2,\,Hg(+)$$

на положительном и отрицательном электродах протекают реакции:

$$(+)Hg_2Cl_2(т) + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Hg(т) + 2Cl^-$$

$$(-)Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Zn(т)$$

В соответствии с правилом написания равновесных электродных реакций в обратимом электрохимическом элементе обе электродные реакции записываем так, чтобы окисленная форма вещества и присоединяемые электроны находились в левой части уравнения реакции. Таким образом, электродная реакция на отрицательном электроде при работе обратимого электрохимического элемента при указанной записи протекает фактически справа налево. Суммарная реакция в электрохимическом элементе равна разности электродных реакций и имеет вид

$$Hg_2Cl_2(т) - Zn^{2+} \rightleftarrows 2Hg(ж) + 2Cl^- - Zn(т)$$

После переноса слагаемых с отрицательным знаком из одной части уравнения в другую уравнение реакции принимает обычный вид:

$$Hg_2Cl_2(т) + Zn(т) \rightleftarrows 2Hg(ж) + 2Cl^- + Zn^{2+}$$

В согласии с уравнениями (VII.142) и (VII.140) получаем выражение для электродных потенциалов:

$$E_+ = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\,Hg} - b_0\ln a_{Cl^-};$$

$$E_- = E^0_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{b_0}{2} \ln a_{Zn^{2+}},$$

ЭДС элемента

$$E = E_+ - E_- = E^0 - 3\frac{b_0}{2} \ln a_\pm, \qquad \text{(VII.147)}$$

где

$$E^0 \pm = E^0_{Cl^-|(Hg_2Cl_2,\ Hg} - E^0_{Zn^{2+}|Zn}; \qquad \text{(VII.148)}$$

$$a_{Zn^{2+}} a^2_{Cl^-} = a^3_\pm.$$

В элементах второго вида с одним электролитом на обоих электродах протекают реакции с участием одного и того же аниона электролита; при этом, например, один электрод — газовый, и другой — второго рода. Примером может служить элемент

$$(-)\,Hg,\ Hg_2Cl_2\,|KCl\,(aq)|\,Cl_2,\ Pt\,(+)$$

Реакции на электродах

$$(+)\,Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Cl^-$$

$$(-)\,Hg_2Cl_2\,(т) + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Cl^- + 2Hg\,(т)$$

Суммарная реакция в элементе

$$2Hg\,(т) + Cl_2\,(г) \rightleftarrows Hg_2Cl_2\,(т)$$

Для электродных потенциалов получаем [см. уравнение (VII.148)]:

$$E_+ = E^0_{Cl^-|Cl_2} - b_0 \ln a_{Cl^-};$$

$$E_- = E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\ Hg} - b_0 \ln a_{Cl^-}.$$

Для ЭДС цепи имеем

$$E = E_+ - E_- = E^0_{Cl^-|Cl_2} - E^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,\ Hg} = E^0. \qquad \text{(VII.149)}$$

В этом элементе ЭДС не зависит от концентрации электролита (KCl) и равна стандартной ЭДС $E = 1{,}360 - 0{,}268 = 1{,}092$ В.

Химические цепи с одним электролитом широко применяются в физико-химических исследованиях из-за отсутствия в них диффузионного потенциала на границе двух растворов электролитов.

Концентрационные цепи. Концентрационными цепями называются цепи, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различаются активностью одного или нескольких участников электродной реакции. При этом электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций веществ в элементе. Концентрационные цепи (элементы) могут быть без переноса и с переносом.

Концентрационными цепями без переноса называются элементы: а) с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами отсутствует непосредственное соприкосновение; б) с электродами из двух сплавов (амальгам), одинаковых по природе, но разных по концентрации (с одним раствором электролита); в) с газовыми электродами, одинаковыми по при-

роде, но с разным давлением газа на электродах (с одним раствором электролита).

Примером концентрационной цепи без переноса с двумя электролитами разной концентрации может служить цепь

$$(-)\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnCl_2(aq)}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2,\ Hg,\ Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{ZnCl_2(aq)}\,|\,\mathrm{Zn}(+) \qquad \text{(а)}$$

Эта цепь состоит из двух химических цепей (полуэлементов) с одним раствором электролита, но с разной средней активностью ионов электролита, включенных навстречу друг другу. Реакция в левой части этой цепи

$$(+)\mathrm{Zn(т)} + \mathrm{Hg_2Cl_2(т)} \rightleftarrows \mathrm{ZnCl_2}\ (a''_{\pm}) + 2\mathrm{Hg(ж)}$$

Реакция в правой части цепи

$$(+)\mathrm{Zn(т)} + \mathrm{Hg_2Cl_2(т)} \rightleftarrows \mathrm{ZnCl_2}(a'_{\pm}) + 2\mathrm{Hg(ж)}$$

Суммарный процесс в концентрационном элементе без переноса

$$\mathrm{ZnCl_2}(a'_{\pm}) \rightarrow \mathrm{ZnCl_2}(a''_{\pm})$$

где $a'_{\pm}$ и $a''_{\pm}$ — средние активности $ZnCl_2$ в двух частях цепи.

Таким образом, суммарный процесс в цепи (а) состоит в переносе электролита $ZnCl_2$ из раствора с активностью $a'_{\pm}$ в раствор с активностью $a''_{\pm}$. Самопроизвольный перенос вещества всегда происходит от более высокой концентрации к более низкой: $a'_{\pm} < a''_{\pm}$. Электрическая энергия в рассматриваемом элементе получается за счет выравнивания концентрации $ZnCl_2$ в правой и левой частях элемента.

ЭДС концентрационной цепи (а) равна [см. уравнение VII.147)]

$$E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}} = 3\,\frac{b_0}{2}\ln\frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}}, \qquad \text{(VII.150)}$$

где $E_{\text{п}}$, $E_{\text{л}}$ — ЭДС правого и левого полуэлементов.

Примером амальгамной концентрационной цепи может служить элемент

$$(-)\underset{a_2}{\mathrm{Cd,\ Hg}}\,|\,\mathrm{CdSO_4(aq)}\,|\,\underset{a_1}{\mathrm{Cd,\ Hg}}\,(+)$$

Электродные процессы на положительном и отрицательном электродах протекают по схеме

$$(+)\,\mathrm{Cd^{2+}} + 2\bar{e} \rightleftarrows \mathrm{Cd}\,(a_1)$$
$$(-)\,\mathrm{Cd^{2+}} + 2\bar{e} \rightleftarrows \mathrm{Cd}\,(a_2)$$

Суммарная реакция в элементе

$$\mathrm{Cd}\,(a_2) \rightarrow \mathrm{Cd}\,(a_1)$$

ЭДС этого концентрационного элемента получается за счет выравнивания активности кадмия в обеих амальгамах ($a_2 > a_1$).

Уравнения для электродных потенциалов этого элемента

$$\left.\begin{aligned} E_+ &= E^0_{\mathrm{Cd^{2+}\,|\,Cd,\ Hg}} + \frac{b_0}{2}\ln\frac{a_{\mathrm{Cd^{2+}}}}{a_1} \\ E_- &= E^0_{\mathrm{Cd^{2+}\,|\,Cd,\ Hg}} + \frac{b_0}{2}\ln\frac{a_{\mathrm{Cd^{2+}}}}{a_2} \\ E &= E_+ - E_- = \frac{b_0}{2}\ln\frac{a_2}{a_1} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.151)}$$

Примером газового концентрационного элемента может служить элемент

$$(-)\underset{p_2}{\mathrm{H_2,\ Pt}}\,|\,\mathrm{HCl_{aq}}\,|\,\underset{p_1}{\mathrm{Pt,\ H_2}}\,(+)$$

Электродные процессы в этом элементе:

$$(+)2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2(p_1)$$

$$(-)2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2(p_2)$$

Суммарная реакция

$$H_2(p_2) \rightarrow H_2(p_1)$$

ЭДС газового концентрационного элемента без переноса получается за счет выравнивания давления водорода на обоих электродах ($p_2 > p_1$).

Электродные потенциалы этого элемента можно представить схемами [см. уравнение (VII.143)]:

$$E_+ = -2{,}3b_0\mathrm{pH} - \frac{b_0}{2}\ln\tilde{p}_1,$$

$$E_- = 2{,}3b_0\mathrm{pH} - \frac{b_0}{2}\ln\tilde{p}_2,$$

а ЭДС

$$E = E_+ - E_- = \frac{b_0}{2}\ln\frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1}. \qquad \text{(VII.152)}$$

Концентрационными цепями (или элементами) с переносом называются элементы с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами имеется непосредственная граница соприкосновения. Обычно на границе между растворами помещают пористую диафрагму, чтобы замедлить перемешивание растворов.

На границе между растворами двух одинаковых электролитов разной концентрации возникает так называемый *диффузионный потенциал* φ_0.

Возникновение диффузионного потенциала на границе двух растворов объясняется разной подвижностью катиона и аниона при диффузии их из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Таким образом, диффузионный потенциал является неравновесным потенциалом, возникающим вследствие переноса ионов через границу раздела.

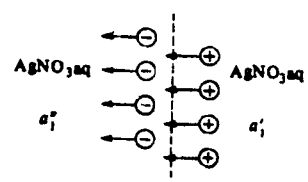
Примером концентрационной цепи с переносом может служить элемент

$$\underset{E_-}{(-)\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgNO_3(aq)}}\vdots\ \underset{a''_\pm}{\mathrm{AgNO_3(aq)}}\,|\,\underset{E_+}{\mathrm{Ag}(+)} \qquad \text{(б)}$$

$$\varphi_0 \qquad a'_\pm$$

Более концентрированным раствором в цепи (б) является правый раствор, и диффузия $AgNO_3$ происходит справа налево через границу между растворами. Так как подвижность аниона NO_3^- больше, чем катиона Ag^+, то анион скорее пересечет границу между растворами; подвижности ионов Ag^+ и NO_3^- при 298 К равны соответственно $61{,}9 \cdot 10^4$ и $71{,}4 \cdot 10^4$ См $\cdot$ м$^2 \cdot$ моль$^{-1}$.

При этом слева от границы появляется избыточный отрицательный заряд, а справа — положительный и на границе двух рассматриваемых растворов возникает двойной электрический слой и диффузионный потенциал:



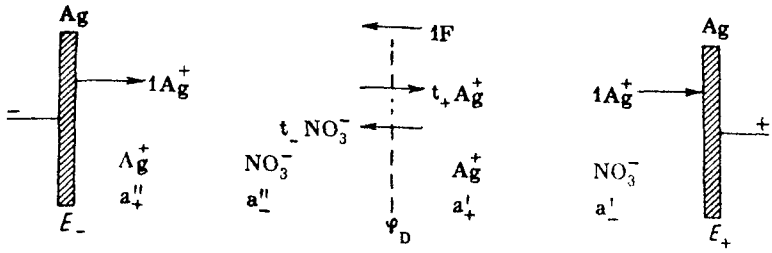


Рис. VII.7. Схема, поясняющая термодинамический расчет ЭДС концентрационного элемента с переносом

По мере удаления от границы в глубь раствора и выравнивания концентраций из-за теплового движения ионов диффузионный потенциал постепенно уменьшается и на некотором расстоянии от границы становится равным нулю.

ЭДС концентрационного элемента (б) определяется по изменению энергии Гиббса при получении одного фарадея электричества в результате протекания в элементе электрохимической реакции. Для этого рассмотрим материальный баланс левого и правого полуэлементов (рис. VII.7). При получении одного фарадея электричества на отрицательном электроде растворится 1 г/моль катионов Ag^+, а через границу между двумя растворами уйдет из первого полуэлемента t_+ г/моль катионов Ag^+ и придет t_- г/моль анионов NO_3^-. Материальный баланс левого полуэлемента можно представить так:

$$+1Ag^+ \xrightarrow{t_+} t_+Ag^+ + t_-NO_3^- = t_-Ag^+ + t_-NO_3^-$$

В левый полуэлемент прибудет t_- г/моль $AgNO_3$.

На положительном электроде выделится из раствора 1 г/моль катионов Ag^+, а через границу между растворами проходит в правый полуэлемент t_+ г/моль катионов Ag^+ и выходит t_- г/моль анионов NO_3^-. Материальный баланс правого полуэлемента:

$$-1Ag^+ + t_+Ag^+ - t_-NO_3^- = -t_-Ag^+ - t_-NO_3^-$$

В правом полуэлементе убудет t_- г/моль $AgNO_3$. Электрическая работа FE в элементе (б) получается в результате диффузии t_- г/моль $AgNO_3$ из правого полуэлемента в левый:

$$t_-AgNO_3(a'_\pm) \rightarrow t_-AgNO_3(a''_\pm)$$

или в ионной форме:

$$t_-Ag^+(a'_+) + t_-NO_3^-(a'_-) \rightarrow t_-Ag^+(a''_+) + t_-NO_3^-(a''_-). \qquad \text{(VII.153)}$$

Изменение энергии Гиббса $\Delta\vec{G}$ в концентрационном элементе согласно уравнениям (II.167) и (VII.153) можно представить следующим образом:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i = -t_-\mu'_+ - t_-\mu'_- + t_-\mu''_+ + t_-\mu''_- = -FE, \qquad \text{(VII.154)}$$

где μ'_+ и μ''_+ — химические потенциалы катионов Ag^+ в правом и левом полуэлементах; μ'_- и μ''_- — химические потенциалы анионов NO_3^- в правом и левом полуэлементах соответственно. Со знаком минус пишут значения для убывающих веществ и со знаком плюс для накапливающихся.

После небольшого преобразования получаем из (VII.154)

$$FE = t_-(\mu'_+ - \mu''_+) + t_-(\mu'_- - \mu''_-). \qquad \text{(VII.155)}$$

Подставляя в уравнение (VII.155) значения химических потенциалов, в согласии с уравнением (II.196) получаем

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+ a'_-}{a''_+ a''_-}. \qquad \text{(VII.156)}$$

С учетом (VII.110), (VII.1) и (VII.7) при $\nu_+ = \nu_- = 1$ получаем из уравнения (VII.156) выражение для ЭДС концентрационного элемента с переносом с электродами первого рода и с растворами одно-одновалентного электролита:

$$E = 2t_- b_0 \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \qquad \text{(VII.157)}$$

где $a'_\pm$ и $a''_\pm$ — средние активности ионов электролита в левом и правом полуэлементах.

ЭДС концентрационной цепи с переносом состоит из трех скачков потенциала:

$$E = E_+ - E_- + \varphi_D, \qquad \text{(VII.158)}$$

где φ_D — диффузионный потенциал. Электродные потенциалы E_+ и E_- в цепи (VII.158) согласно уравнению (VII.140) равны:

$$E_+ = E^0_{Ag^+|Ag} + b_0 \lg a'_+;$$

$$E_- = E^0_{Ag^+|Ag} + b_0 \lg a''_+,$$

где a'_+ и a''_+ — активности ионов Ag^+ в растворах $AgNO_3$.

Приближенно полагая $a_+ \approx a_\pm$, получаем

$$E' = E_+ - E_- = b_0 \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \qquad \text{(VII.159)}$$

где $a'_\pm$ и $a''_\pm$ — средние активности $AgNO_3$ в растворах.

Диффузионный потенциал определяем из уравнения (VII.158), подставляя в него (VII.156) и (VII.159):

$$\varphi_D = E - E' = (2t_- - 1) b_0 \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm}, \qquad \text{(VII.160)}$$

где

$$2t_- - 1 = 1 - 2t_+ = t_- - t_+ = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+}. \qquad \text{(VII.161)}$$

Если $t_- > t_+$, то $\varphi_D > 0$ и $E > E'$. Это значит, что диффузионный потенциал увеличивает ЭДС концентрационного элемента с переносом (с электродами первого рода). Наоборот, если $t_- < t_+$, то $\varphi_D < 0$ и $E < E'$ и диффузионный потенциал уменьшает ЭДС. При $t_- = t_+ = 0{,}5$ диффузионный потенциал φ_D обращается в нуль. Для концентрационного элемента с электродами второго рода и растворами одно-одновалентного электролита, например

$$(-)\mathrm{Hg},\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\underset{a''_\pm}{\mathrm{KCl(aq)}}\,\vdots\,\underset{a'_\pm}{\mathrm{KCl(aq)}}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2},\ \mathrm{Hg}(+) \qquad \text{(в)}$$

уравнения для ЭДС и диффузионного потенциала имеют вид

$$E = 2t_+ \ln \frac{a''_\pm}{a'_\pm}; \qquad \text{(VII.162)}$$

$$\varphi_D = (2t_+ - 1) \ln \frac{a''_\pm}{a'_\pm}, \qquad \text{(VII.163)}$$

где

$$2t_+ - 1 = 1 - 2t_- = t_+ - t_- = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \qquad \text{(VII.164)}$$

Концентрация электролита в левом полуэлементе (в) с отрицательным электродом больше, чем в правом полуэлементе ($a''_\pm > a'_\pm$), и электролит диффундирует через границу между растворами слева направо. Диффузионный потенциал увеличивает ЭДС цепи, если $t_- < t_+$, и уменьшает ее, если $t_- > t_+$.

Если подвижности ионов электролита мало различаются между собой, то диффузионные потенциалы невелики. Так, например, для концентрационной цепи (б) согласно уравнению (VII.160) $\varphi_D = 8$ мВ при $a'_\pm / a''_\pm = 100$. Для концентрационных цепей, в которых электролитами служат кислоты или щелочи, диффузионные потенциалы значительно больше, так как подвижности ионов H^+ или OH^- сильно отличаются от подвижности других ионов. Так, например, для концентрационной цепи

$$(-)H_2, Pt \,|\, HCl(aq) \,\vdots\, HCl(aq) \,|\, Pt, H_2(+)$$

при $a'_\pm / a''_\pm = 100$ и 298 К $\varphi_D = -66$, мВ.

Диффузионный потенциал возникает также на границе растворов двух различных электролитов. Наличие диффузионного потенциала в электрохимических цепях, в которых имеется граница между двумя растворами с различными электролитами или с одним и тем же электролитом, но разной концентрации, снижает точность физико-химических исследований и его стараются устранить.

Для уменьшения диффузионного потенциала на границе двух растворов помещают солевой мостик, например концентрированный раствор KCl или NH_4NO_3. Высокая концентрация KCl или NH_4NO_3 приводит к тому, что диффузионный потенциал на границе между солевым мостиком и раствором определяется диффузией ионов K^+ и Cl^- или NH_4^+ и NO_3^-. Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что числа переноса и подвижности ионов указанных солей близки: $\lambda_{NH_4^+} = 73{,}5$ и $\lambda_{NO_3^-} = 71{,}44$; $\lambda_{K^+} = 73{,}52$ и $\lambda_{Cl^-} = 76{,}34$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^2 \cdot$ моль$^{-1}$.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов с двумя разными сильными электролитами одинаковой концентрации, но имеющими один общий ион (например, KCl и NaCl или KCl и KNO_3), можно рассчитать по приближенному уравнению (Гендерсон, Планк)

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

где λ_1 и λ_2 — эквивалентные электрические проводимости двух растворов электролитов.

Г. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

§ VII.11. Потенциометрическое определение стандартных термодинамических функций и константы равновесия электрохимических реакций

Метод потенциометрии основан на определении электродных потенциалов при измерении ЭДС различных электрохимических цепей. Потенциометрия, подобно кондуктометрии, относится к электрохимическим методам исследо-

вания. Потенциометрия применяется для определения стандартных термодинамических функций и других величин, связанных с ними.

Подставляя в уравнения (VII.102), (VII.114) и (VII.116) значения стандартных термодинамических функций, получаем

$$\Delta G^0 = -zFE^0; \tag{VII.165}$$

$$\Delta S^0 = +zF\frac{dE^0}{dt}; \tag{VII.166}$$

$$\Delta H^0 = -zF\left(E^0 - T\frac{dE^0}{dT}\right), \tag{VII.167}$$

где ΔG^0 — стандартное изменение энергии Гиббса, Дж; ΔS^0 — стандартное изменение энтропии, Дж/К; ΔH^0 — стандартное изменение энтальпии, Дж; E^0 — стандартная ЭДС, В;

$$E^0 = E^0_+ - E^0_-, \tag{VII.168}$$

dE^0/dt — температурный коэффициент стандартной ЭДС.

При помощи потенциометрии определяют константы равновесия электрохимических реакций. Так, например, реакцию восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftarrows 2FeCl_2 + SnCl_4$$

можно записать так:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Константа равновесия K_a этой реакции в соответствии с (III.21) определяется по уравнению

$$K_a = a^2_{Fe^{2+}} a_{Sn^{4+}} / (a^2_{Fe^{3+}} a_{Sn^{2+}}).$$

Ту же реакцию при проведении ее в электрохимическом элементе можно представить схемой

$$-Pt\,|\,Sn^{4+},\ Sn^{2+}\,\|\,Fe^{3+},\ Fe^{2+}\,|\,Pt(+)$$

В соответствии с уравнением (VII.108) константа равновесия определяется следующим образом:

$$\ln K_a = \frac{z}{b_0}E^0, \text{ где } b_0 = \frac{RT}{F}. \tag{VII.169}$$

Потенциометрия позволяет определить произведение растворимости малорастворимой соли. Например, для малорастворимой соли AgCl в насыщенном ее растворе имеет место равновесие

$$AgCl(т) \rightleftarrows \underset{a_+}{Ag^+} + \underset{a_-}{Cl^-} \tag{а}$$

Произведение активности можно выразить уравнением

$$L_a = a_+ a_-. \tag{б}$$

Насыщенный раствор малорастворимой соли является очень разбавленным раствором, в связи с чем активности можно заменить концентрациями и вместо (б) написать соотношение

$$L_{AgCl} = c_{Ag^+} c_{Cl^-}, \qquad (в)$$

где L_{AgCl} — произведение растворимости.

Для насыщенных растворов труднорастворимых солей, не содержащих других веществ, повышающих ионную силу раствора, произведения активности и растворимости совпадают, поэтому для AgCl можно написать

$$L_{AgCl} = a_+ a_-. \qquad (г)$$

Для определения L_{AgCl} потенциометрическим методом надо рассматривать такие электродные реакции, которые включают в себя равновесный процесс (а).

Чтобы выразить L_{AgCl} через стандартные потенциалы, рассмотрим электродную реакцию

$$AgCl + \bar{e} \rightleftarrows Ag + Cl^- \qquad (д)$$

идущую на электроде второго ряда $Cl^- \mid AgCl, Ag$. В соответствии с уравнением (VII.142) определяем потенциал E_2 этого электрода:

$$E_2 = E^0_{Cl^- \mid AgCl,\ Ag} - b_0 \ln a_-, \qquad (VII.170)$$

где a_- — активность ионов Cl^-; $E^0_{Cl^- \mid AgCl,\ Ag}$ — стандартный потенциал электродной реакции при $a_- = 1$. При этом $a_+ = L_a$. Электрод

$$Cl^- \mid AgCl, Ag$$

Формально можно представить как электрод первого рода $Ag^+ \mid Ag$, если электродную реакцию написать в две стадии:

$$AgCl(т) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + \bar{e} \rightleftarrows Ag^+$$

где первая стадия представляет собой интересующую нас равновесную реакцию (а), а вторая стадия является потенциалобразующим процессом. Суммирование двух стадий дает электродную реакцию (д).

Потенциал электрода $Ag^+ \mid Ag$ определяется по уравнению (VII.140):

$$E_1 = E^0_{Ag^+ \mid Ag} + b_0 \ln a_+, \qquad (VII.171)$$

где a_+ — активность ионов Ag^+; $E^0_{Ag^+ \mid Ag}$ — стандартный потенциал электродной реакции при $a_+ = 1$. При этом $a_- = L_a$.

Электродные потенциалы E_1 и E_2 в уравнениях (VII.170) и (VII.171) равны между собой. Приравнивая правые части этих уравнений, получаем

$$\ln L_{AgCl} = -\frac{1}{b_0}\left(E^0_{Ag^+ \mid Ag} - E^0_{Cl^- \mid AgCl,\ Ag}\right) = -\frac{E^0}{b_0}. \qquad (VII.172)$$

Учитывая выражение (б), получаем после небольших преобразований уравнение для вычисления произведения растворимости:

$$E^0_{Cl^- \mid AgCl,\ Ag} - b_0 \ln a_- = E^0_{Ag^+ \mid Ag} + b_0 \ln a_+. \qquad (VII.173)$$

Равенство (VII.173) можно также получить, рассматривая электрохимическую цепь

$$(-)Ag, AgCl \mid KCl\,(aq) \parallel AgNO_3\,(aq) \mid Ag\,(+)$$

Электродные реакции в этой цепи следующие

$$(+)Ag^+ + \bar{e} \rightleftarrows Ag(т) \qquad (I)$$

$$(-)\mathrm{AgCl(т)}+\bar{e}\rightleftarrows \mathrm{Ag(т)}+\mathrm{Cl^-} \qquad \text{(II)}$$

Суммарная реакция в элементе

$$\mathrm{Ag^+}+\mathrm{Cl^-}=\mathrm{AgCl(т)} \qquad \text{(III)}$$

Константа равновесия реакции (III) может быть выражена соотношением

$$K_a=\frac{1}{a_+a_-}=\frac{1}{L_{\mathrm{AgCl}}}, \qquad \text{(VII.174)}$$

так как активность твердого AgCl равна единице.

Исходя из уравнения (VII.174) можно рассчитать произведение растворимости AgCl по известному значению константы A_a [см. (VII.169)].

Другой способ потенциометрического определения произведения растворимости малорастворимой соли основан на измерении потенциала электрода, обратимого по отношению к одному из ионов этой соли, например иону серебра в насыщенном растворе AgCl.

Для этого составляют электрохимическую цепь

$$(-)\,\mathrm{Ag,\ AgCl\,|\,KCl\,(aq)\,\|\,KCl\,(aq)\,|\,Hg_2Cl_2,\ Hg}\,(+)$$

и измеряют ее ЭДС. Зная потенциал каломельного электрода и ЭДС цепи, определяют потенциал хлорсеребряного электрода, что позволяет рассчитать по уравнению (VII.171) активность ионов серебра в растворе KCl. По найденным значениям активностей ионов $\mathrm{Ag^+}$ и $\mathrm{Cl^-}$ определяют произведение растворимости хлорида серебра. Делают допущение, что в данном электролите активность ионов хлора равна средней активности KCl.

При помощи потенциометрии определяют константу устойчивости комплексного иона. Константа устойчивости $K_{\text{уст}}$ комплексного иона $\mathrm{Ag(CN)_2^-}$ при диссоциации его по уравнению

$$\underset{a_+}{\mathrm{Ag^+}}+2\underset{a_-}{\mathrm{CH^-}}\rightleftarrows \underset{a_{\text{к}}}{\mathrm{Ag(CN)_2^-}}$$

равна

$$K_{\text{уст}}=\frac{a_{\text{K}}}{a_+a_-^2}. \qquad \text{(VII.175)}$$

На электроде

$$\mathrm{CN^-,\ Ag(CN)_2^-\,|\,Ag}$$

протекает реакция

$$\mathrm{Ag(CN)_2^-}+\bar{e}\rightleftarrows \mathrm{Ag(т)}+2\mathrm{CN^-} \qquad \text{(e)}$$

Из уравнения (VII.139) определяем электродный потенциал

$$E_2=E^0_{\mathrm{CN^-,\ Ag(CN)_2^-\,|\,Ag}}+b_0\ln\frac{a_{\text{к}}}{a_-^2}, \qquad \text{(VII.176)}$$

где $E^0_{\mathrm{CN^-,\ Ag(CN)_2^-\,|\,Ag}}$ — стандартный потенциал электродной реакции при $a_{\text{к}}=a_-=1$; при этом $a_+=K_{\text{уст}}^{-1}$.

Электрод

$$\mathrm{CN^-,\ Ag(CN)_2^-\,|\,Ag}$$

можно также рассматривать как электрод первого рода, если электродную реакцию написать в две стадии:

$$\mathrm{Ag(CN)_2^-}\rightleftarrows \mathrm{Ag^+}+2\mathrm{CN^-} \qquad \text{(I)}$$

$$\mathrm{Ag^+}+\bar{e}\rightleftarrows \mathrm{Ag(т)} \qquad \text{(II)}$$

Электродный потенциал стадии (II) выражается уравнением

$$E_1 = E^0_{Ag^+|Ag} + b_0 \ln a_+, \qquad \text{(VII.177)}$$

где $E^0_{Ag^+|Ag^-}$ — стандартный электродный потенциал при $a_+ = 1$; при этом $a_x/a_-^2 = K_{уст}$. Суммирование стадий (I) и (II) дает электродную реакцию (е).

Приравнивая правые части уравнений (VII.176) и (VII.177) и учитывая (VII.175), можно рассчитать константу устойчивости комплексного иона:

$$\ln K_{уст} = \frac{1}{b_0}\left(E^0_{Ag^+|Ag} - E^0_{CN^-,\, Ag(CN)_2^-|Ag}\right). \qquad \text{(VII.178)}$$

Потенциометрия позволяет определить стандартный потенциал электрода, если металл дает ионы с несколькими степенями окисления. Для ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} можно написать три электродные реакции и три соответствующие им стандартные энергии Гиббса*:

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+};\ \Delta G_1^0 = -FE_1^0; \qquad \text{(I)}$$

$$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightleftarrows Fe(т);\ \Delta G_2^0 = -2FE_2^0; \qquad \text{(II)}$$

$$Fe^{3+} + 3\bar{e} \rightleftarrows Fe(т);\ \Delta G_3^0 = -3FE_3^0. \qquad \text{(III)}$$

Электродная реакция (III) равна сумме электродных реакций (I) и (II). Учитывая, что энергия Гиббса — функция состояния, получаем

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0, \qquad \text{(VII.179)}$$

или

$$3E_3^0 = E_1^0 + 2E_2^0. \qquad \text{(VII.180)}$$

Если два стандартных потенциала железа известны, то по уравнению (VII.180) можно вычислить третий стандартный потенциал. Соотношение (VII.180) является частным случаем так называемого правила Лютера. Оно применяется в том случае, когда непосредственное определение одного из потенциалов затруднительно или невозможно. В случае железа потенциал электрода $Fe^{3+}|Fe$ измерить не удается из-за неустойчивости ионов Fe^{3+}: два других потенциала измеряются легко.

---

*Под стандартной энергией Гиббса электродной реакции $Fe + 3\bar{e} \rightleftarrows Fe^{3+}$ понимают стандартное изменение энергии Гиббса электрохимической реакции в элементе

$$(-)Fe|Fe^{3+}||H^+|H_2(+)$$

где $H^+|H_2$ — стандартный водородный электрод. При этом электродные реакции и общая реакция имеют вид

$$(+)\,3H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows 1{,}5H_2(г)$$

$$(-)\,Fe^{3+} + 3\bar{e} \rightleftarrows Fe(т)$$

Суммарная реакция $Fe(т) + 3H^+ = Fe^{3+} + 1{,}5H_2$. Стандартная энергия Гиббса этой реакции при $a_{Fe(т)} = a_{H^+} = \tilde{p}_{H_2} = a_{Fe^{3+}} = 1$ равна

$$\Delta G_3^0 = -3FE_3^0 = -3b_0 \ln K^0$$

где

$$K^0 = \frac{a_{Fe^{3+}}\,\tilde{p}_{H_2}^{3/2}}{a_{Fe(т)}\,a_{H^+}^3};\quad K_a = K^0 (p^0_{H_2})^{-3/2};$$

$p^0_{H_2}$ — стандартное давление водорода. (В единицах МПа $p^0 = 0{,}1013$ МПа.)

Пример VII.6. Вычислить константу равновесия реакции

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftarrows 2FeCl_2 + SnCl_4$$

при 298 К в водном растворе. Стандартные потенциалы электродов Fe^{3+}, Fe^{2+} (Pt) и Sn^{4+}, Sn^{2+} (Pt) равны соответственно 0,771 и 0,150 В.

Решение. Согласно уравнению (VII.168) стандартная ЭДС элемента $E^0 = 0{,}771 - 0{,}150 = 0{,}621$ В. Константу равновесия вычисляем по уравнению (VII.169):

$$\ln K_a = \frac{2 \cdot 95600 \cdot 0{,}621}{8{,}314 \cdot 298} = 48{,}36;\ K_a = 10^{21}.$$

Пример VII.7. Вычислить произведение растворимости и растворимость AgCl в воде при 298 К, если $E^0_{Ag^+|Ag} = 0{,}779$ В; $E^0_{Cl^-|AgCl,\ Ag} = 0{,}222$ В.

Решение. Первый стандартный потенциал 0,799 В относится к электроду, на котором идет реакция $Ag^+ + \bar{e} = Ag$; второй стандартный потенциал 0,222 В соответствует электроду, на котором совершается процесс $AgCl + \bar{e} = Ag^+ + Cl^-$. Вычитая из второй реакции первую, получаем уравнение $AgCl = Ag^+ + Cl^-$, по которому вычисляем произведение растворимости $L_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$. В соответствии с уравнением (VII.173)

$$\ln L_{AgCl} = -96500\,(0{,}799 - 0{,}222)/(8{,}314 \cdot 289) = -22{,}45;$$
$$\ln L_{AgCl} = -22{,}45/2{,}303 = -9{,}75 \ln L_{AgCl} = 1{,}778 \cdot 10^{-10}.$$

Растворимость AgCl определяем из уравнения

$$[Ag^+] = [Cl^-] = c^{нас}_{AgCl} = 1{,}778 \cdot 10^{-10} = 1{,}34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

§ VII.12. Потенциометрическое определение среднего коэффициента активности электролита и активности металла в сплаве

Определение среднего коэффициента активности сильного электролита рассмотрим на примере хлорида кадмия. Уравнение для ЭДС электрохимического элемента

$$(-)Cd\,|\,CdCl_2(aq)\,|\,AgCl,\ Ag(+)$$

аналогично уравнению (VII.147). В соответствии с (VII.11) и (VII.14) его можно преобразовать к виду

$$E = E^0 - 3\,\frac{b_0}{2} \ln \gamma_\pm \nu_\pm m, \qquad \text{(VII.181)}$$

или

$$E + 3\,\frac{b_0}{2} \ln \nu_\pm m = E^0 - 3\,\frac{b_0}{2} \ln \gamma_\pm = y, \qquad \text{(VII.182)}$$

где

$$E^0 = E^0_{Cl^-|AgCl,\ Ag} - E^0_{Cd^{2+}|Cd}; \qquad \text{(VII.183)}$$

$\gamma_\pm$ — средний коэффициент активности $CdCl_2$; m — моляльность $CdCl_2$, в растворе; $\nu_\pm = 1{,}58$.

Если $E^0_{Cd^{2+}|Cd}$ известно и, следовательно, известна стандартная ЭДС элемента E^0, то средний коэффициент активности электролита при данной концентрации определяют по уравнению

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{2}{3b_0}(E^0 - y), \qquad \text{(VII.184)}$$

где y находят по опытным данным для E и m по уравнению (VII.182). Если $E^0_{Cd^{2+}|Cd}$ неизвестно, то делают графическую экстраполяцию y к нулевой концентрации электролита (рис. VII.8):

$$y_0 = \lim_{m \to 0} |y| = \lim_{\gamma_{\pm} \to 1} \left| E_0 - 3\frac{b_0}{2} \ln \gamma_{\pm} \right| = E^0. \qquad \text{(VII.185)}$$

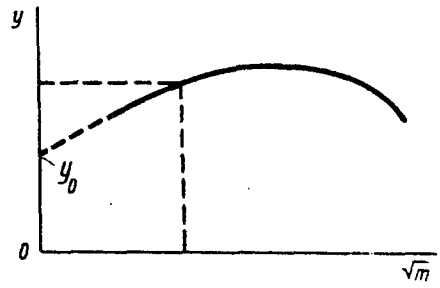


Рис. VII.8. Определение среднего коэффициента активности сильного электролита

Значения $E^0_{Cd^{2+}|Cd}$ и $\gamma_{\pm}$ рассчитывают по уравнениям (VII.183) — (VII.185).

Коэффициент активности металла в сплаве (амальгаме) определяют потенциометрически с использованием концентрационных цепей без переноса.

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое определение активности и коэффициента активности кадмия в сплавах кадмий — олово разного состава при 773 К. Активность кадмия можно рассчитать двумя способами в зависимости от стандартного состояния. За стандартное состояние выбирается чистый кадмий (первое стандартное состояние). Составляем концентрационную цепь с электродами из исследуемого сплава кадмий — олово и из чистого кадмия (электрод сравнения). В качестве электролита используется смесь расплавленных солей KCl — LiCl с добавкой $CdCl_2$:

$$(-)\underset{a'_2=1}{Cd(ж)} \left| \underset{\text{(расплав при 773 К)}}{CdCl_2,\ KCl,\ LiCl} \right| \underset{x_2,\ a_2}{Sn,\ Cd(ж)}(+)$$

Согласно уравнению (VII.151) получаем

$$E = \frac{b_0}{2} \ln \frac{1}{a_2}, \qquad \text{(VII.186)}$$

или

$$\ln a_2 = -\frac{2}{b_0} E, \quad f_2 = \frac{a_2}{x_2}, \qquad \text{(VII.187)}$$

где a_2 — активность кадмия в сплаве; x_2 — содержание кадмия в сплаве, мол. доли; f_2 — коэффициент активности кадмия в сплаве.

Коэффициент активности кадмия в сплаве можно рассчитать, используя второе стандартное состояние. В качестве электрода сравнения можно применить вместо чистого кадмия сплав кадмий — олово постоянного состава:

$$(-)\underset{a'}{Cd,\ Sn(ж)} \left| \underset{\text{(расплав при 773 К)}}{CdCl_2,\ KCl,\ LiCl} \right| \underset{x_2,\ a_2}{Cd,\ Sn(ж)}(+)$$

Пусть активность кадмия в электроде сравнения больше, чем в измеряемом электроде: $a'_2 > a_2$. Тогда согласно (VII.151) имеем

$$E = \frac{b_0}{2} \ln \frac{a'_2}{a_2}. \qquad \text{(VII.188)}$$

Подставляя в уравнение (VII.188) значение $a_2=f_2x_2$, получаем после небольших преобразований

$$\frac{b_0}{2}\ln a'_2-\frac{b_0}{2}\ln f_2=E+\frac{b_0}{2}\ln x_2=y. \qquad \text{(VII.189)}$$

По опытным значениям E и x_2 вычисляем y и делаем графическую экстраполяцию к нулевому значению x_2:

$$\lim_{x_2\to 0}|y|=\lim_{f_2\to 1}\left|\frac{b_0}{2}\ln a'_2-\frac{b_0}{2}\ln f_2\right|=\frac{b_0}{2}\ln a'_2=y_0. \qquad \text{(VII.190)}$$

Коэффициент активности f_2 кадмия в сплаве рассчитываем по уравнению

$$\ln f_2=\frac{2}{b_0}(y_0-y). \qquad \text{(VII.191)}$$

§ VII.13. Потенциометрическое определение pH растворов

При потенциометрическом определении pH раствора используются различные электроды. Рассмотрим три из них: водородный, хингидронный и стеклянный. Большое практическое значение имеет стеклянный электрод.

1. Определение pH раствора при помощи водородного электрода. Водородный электрод $H^+|H_2$, Pt представляет собой платиновую пластинку, погруженную в испытуемый раствор и омываемую струей водорода. Чтобы на электроде быстрее устанавливалось состояние равновесия

$$H^+ + \bar{e} \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2(г)$$

поверхность платиновой пластинки увеличивают нанесением на нее при помощи электролиза слоя губчатой платины (платинированная платина). Составляют электрохимический элемент из этого электрода и какого-либо стандартного электрода с постоянным потенциалом, например каломельного электрода:

$$(-)H_2, Pt|H^+, A^-\|KCl|Hg_2Cl_2, Hg(+)$$

ЭДС этой цепи равна

$$E=E_{кал}-E_{H^+|H_2}, \qquad \text{(VII.192)}$$

где $E_{кал}$ — потенциал каломельного электрода.

Согласно уравнению (VII.143) потенциал водородного электрода при давлении газообразного водорода 0,1013 МПа (1 атм) определяется из соотношения

$$E_{H^+|H_2}=-2{,}303b_0\,pH. \qquad \text{(VII.193)}$$

Подставляя (VII.193) и (VII.192), вычисляем pH раствора:

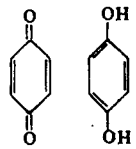
$$pH=\frac{1}{2{,}303b_0}(E=E_{кал}). \qquad \text{(VII.194)}$$

К преимуществу водородного электрода относится сравнительная простота аппаратуры. Окислители и восстановители, которые могут присутствовать

в исследуемых растворах, не искажают результатов измерения pH. Не требуется калибровки прибора по стандартным растворам.

Недостатком водородного электрода является сравнительная длительность измерения, так как при определении pH раствора нужно достаточно долго пропускать струю водорода для установления равновесия на электроде. Требуется специальный генератор (электролизер) для получения газообразного водорода. Электрод из платинированной платины легко «отравляется» следами некоторых примесей в газообразном водороде, и тогда он дает ошибочные показания. Область измерений pH растворов ограничивается значениями от 1 до 8.

2. Определение pH раствора с использованием хингидронного электрода. Хингидроном называется эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона (твердое вещество) со структурной формулой:



Хингидрон слабо растворяется в воде и в водном растворе распадается на составные части — хинон и гидрохинон:

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

Хингидронным электродом называется электрод из инертного металла (обычно платиновая проволочка), погруженный в исследуемый раствор, к которому добавлено небольшое количество хингидрона.

На хингидронном электроде

$$H^+,\ C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2\,|\,Pt$$

протекает электродная реакция

$$\underset{a_х}{C_6H_4O_2} + \underset{a_{H^+}}{2H^+} + 2\bar{e} \rightleftarrows \underset{a_г}{C_6H_4(OH)_2}$$

и потенциал хингидронного электрода согласно уравнению (VII.139) описывается выражением

$$K_{хг} = E^0_{хг} + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_х a^2_{H^+}}{a_г}, \qquad \text{(VII.195)}$$

где $a_х$ и $a_г$ — активности хинона и гидрохинона в растворе соответственно. Поскольку концентрации хинона и гидрохинона в растворе одинаковы и их активности приблизительно равны концентрациям, можно принять, что $a_х/a_г \approx 1$.

Из (VII.195) получаем

$$E_{хг} = E^0_{хг} - 2{,}303 b_0\,\text{pH}. \qquad \text{(VII.196)}$$

Стандартный потенциал $E^0_{хг}$ хингидронного электрода при 298 К в растворе, насыщенном хингидроном, равен 0,699 В.

Для измерения pH раствора составляют электрохимический элемент из хингидронного электрода и вспомогательного электрода сравнения с постоянным потенциалом, например каломельного электрода:

$$(-)Hg,\ Hg_2Cl_2\,|\,KCl\,\|\,H^+,\ C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2 aq\,|\,Pt(+)$$

ЭДС этого элемента равна

$$E = E_{хг} - E_{кал}. \qquad \text{(VII.197)}$$

Подставляя (VII.196) в (VII.197), получаем уравнение для определения pH раствора:

$$\text{pH} = \frac{1}{2{,}303 b_0} (E^0_{\text{хг}} - E_{\text{кал}} - E). \qquad \text{(VII.198)}$$

Преимущества хингидронного электрода: простота аппаратуры и отсутствие необходимиости калибровки прибора. По сравнению с водородным электродом продолжительность измерения pH раствора с хингидронным электродом меньше, так как равновесие на хингидронном электроде устанавливается быстрее.

К недостатку хингидронного электрода относится ограниченная область измерения pH растворов в интервале pH от 1 до 8. Кроме того, хингидронным электродом нельзя определять pH в растворах, в которых присутствуют окислители или восстановители, так как гидрохинон окисляется в хинон или, наоборот, хинон восстанавливается до гидрохинона. При этом условие $a_{\text{х}}/a_{\text{г}} = 1$ не выполняется.

3. Определение pH раствора при помощи стеклянного электрода. На практике для определения pH раствора часто пользуются стеклянным электродом. Стеклянный электрод обычно представляет собой сосуд из тонкого стекла с повышенной электрической проводимостью, наполненный раствором, в который погружен электрод первого или второго рода.

Потенциал стеклянного электрода меняется в зависимости от активности ионов водорода в исследуемом растворе так же, как и потенциал водородного электрода:

$$E_{\text{ст}} = E^0_{\text{ст}} - 2{,}303 b_0 \,\text{pH}, \qquad \text{(VII.199)}$$

где $E^0_{\text{ст}}$ — стандартный потенциал стеклянного электрода, который зависит от сорта стекла и определяется калибровкой электрода по буферным растворам (с известным значением pH). Для определения pH раствора при помощи стеклянного электрода составляют электрохимический элемент из стеклянного электрода и вспомогательного, например каломельного электрода:

$$(-)\text{Hg, } Hg_2Cl_2 \,|\, \text{KCl(aq)} \,\|\, \text{испытуемый раствор, } H^+ \,|\, \text{стеклянный электрод}(+)$$

ЭДС этого элемента равна

$$E = E_{\text{ст}} - E_{\text{кал}}. \qquad \text{(VII.200)}$$

Подставляя (VII.199) в (VII.200), получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{2{,}303 b_0} (E^0_{\text{ст}} - E_{\text{кал}} - E). \qquad \text{(VII.201)}$$

Рассмотрим упрощенную теорию стеклянного электрода (Б. П. Никольский). Стеклянный электрод отличается от рассмотренных электродов тем, что в потенциалопределяющей реакции электроны не участвуют. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен ионами водорода между раствором и стеклом:

$$H^+ \rightleftarrows H^+_{\text{ст}}$$

Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда (элементарное положительное количество электричества). Поэтому в уравнении для потенциала стеклянного электрода z следует принять равным единице:

$$E_{\text{ст}} = E^0_{\text{ст}} + b_0 \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{\text{ст}}}}. \qquad \text{(VII.202)}$$

Фактически в реакции обмена участвуют также входящие в состав стекла ионы щелочного металла:

$$H^+ + M^+_{ст} \rightleftarrows H^+_{ст} + M^+$$

Реакции обмена отвечает константа обмена:

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+} a_{M^+_{ст}}}{a_{H^+_{ст}} a_{M^+}}. \qquad \text{(VII.203)}$$

Константа обмена зависит от состава стекла и температуры; для обычных стеклянных электродов при 298 К она равна от 10^{-10} до 10^{-14}. Полагая, что в стекле данного сорта сумма активностей ионов H^+ и M^+ постоянна, т. е. $a_{H^+_{ст}} + a_{M^+_{ст}} = a$, вместо (VII.203) можно написать

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+}(a - a_{H^+_{ст}})}{a_{H^+_{ст}} a_{M^+}}, \qquad \text{(VII.204)}$$

откуда

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст}}} = \frac{a_{H^+} + K_{обм} a_{M^+}}{a}. \qquad \text{(VII.205)}$$

Подставляя (VII.205) в (VII.202), получаем

$$E_{ст} = E^0_{ст} + b_0 \ln (a_{H^+} + K_{обм} a_{M^+}),$$
$$E^0_{ст} = E^{0\prime}_{ст} - b_0 \ln a, \qquad \text{(VII.206)}$$

где $b_0 \ln a$ — постоянная величина.

Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода и щелочного металла.

Для кислых растворов справедливо неравенство $a_{H^+} \gg K_{обм} a_{M^+}$ и из (VII.206) получаем

$$E_{ст} = E^0_{ст} + b_0 \ln a_{H^+} = E^0_{ст} - 2{,}303 b_0 \, pH. \qquad \text{(VII.207)}$$

Уравнение (VII.207) справедливо также для нейтральных и слабощелочных растворов вплоть до pH 10 — 12, так как в этих растворах условие $a_{H^+} \gg K_{обм} a_{M^+}$ еще выполняется.

В сильнощелочных растворах потенциал стеклянного электрода зависит от активности катионов щелочного металла. Поэтому при pH раствора больше 12 — 13 стеклянный электрод нельзя применять.

Большое практическое значение имеет потенциометрическое титрование, когда о точке эквивалентности судят по скачку потенциала.

Д. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

§ VII.14. Образование двойного электрического слоя

При погружении металлического электрода в раствор электролита происходят следующие явления: 1) между металлом и раствором возникает *двойной электрический слой* (д.э.с.); 2) появляется разность потенциалов, вполне определенная при данных условиях. В отсутствие тока эта разность потенциалов,

т. е. равновесный электродный потенциал, определяется значениями химических потенциалов атома и ионов металла [см. уравнение (VII.128)] и, следовательно, зависит только от природы металла и раствора. Д.э.с. образуется на границе раздела фаз, поэтому равновесный электродный потенциал не зависит от механизма образования скачка потенциала на границе фаз, т. е. не зависит от структуры д.э.с.

При прохождении тока через электрохимическую ячейку на поверхности электрода происходят электрохимические реакции, вследствие чего равновесие нарушается и потенциал электрода изменяется. Это изменение тем больше, чем выше плотность тока, т. е. чем интенсивнее электрохимическая реакция, скорость которой пропорциональна плотности тока. Плотность тока зависит от изменения электродного потенциала, состава раствора, температуры и в очень сильной степени от строения д.э.с. Последнее обстоятельство имеет большое значение в кинетике электрохимических процессов. Кроме большого воздействия на скорость электрохимических реакций строение д.э.с. оказывает влияние на величину поверхностного натяжения металлов, на устойчивость коллоидных систем, поэтому в настоящее время разработаны и широко применяются различные методы изучения строения д.э.с.

Образование двойного электрического слоя связано с рядом причин. Двойной электрический слой, называемый обменным, может образоваться при обмене ионами между электродом и раствором электролита. Если химический потенциал ионов металла в растворе электролита больше, чем атомов в металле, то выделившиеся на поверхности электрода ионы притягивают к себе анионы из раствора. Одной обкладкой д.э.с. служат положительные заряды со стороны металла, другой обкладкой — отрицательные заряды анионов со стороны раствора. Наоборот, если химический потенциал атомов в металле больше химического потенциала его ионов в растворе, то перешедшие из металла в раствор ионы притянутся к его поверхности избыточными электронами. При этом также образуется двойной электрический слой. Обкладка д.э.с. со стороны металла заряжена отрицательно (избыточные электроны), а со стороны раствора электролита — положительно (катионы).

Возникновение д.э.с. может быть результатом специфической адсорбции катионов или анионов на поверхности электрода. Под специфической адсорбцией (хемосорбцией) понимается накопление на поверхности электрода катионов или анионов под влиянием химических сил. Анионы, как правило, проявляют бóльшую по сравнению с катионами склонность к специфической адсорбции с образованием на поверхности металлов адсорбционных слоев. Например, гидроксил-ионы, адсорбируясь специфически на поверхностных атомах металла, образуют адсорбционный слой гидроксида металла; сульфид-ионы — адсорбционный слой сульфида металла и т. п.

Если поверхность металла незаряжена и существует специфическая адсорбция анионов, то на расстоянии радиуса аниона от поверхности появится адсорбционный слой анионов. Анионы притянут к себе электростатические катионы из раствора и на поверхности металла появится адсорбционный двойной электрический слой, расположенный на одно атомное расстояние дальше от границы металл — раствор в сторону раствора по сравнению с обменным.

Если поверхность металла заряжена положительно в результате обмена ионами между металлом и раствором, то под действием электростатических сил адсорбция анионов увеличится, а если поверхность заряжена отрицательно, то уменьшится по сравнению с адсорбцией на незаряженной поверхности. Скачки потенциала в обменном и адсорбционном двойных электрических слоях складываются, если знаки заряда обкладок со стороны металла (и соответст-

венно со стороны раствора) одинаковы. В противоположном случае суммарный скачок потенциала равен их разности.

Двойной электрический слой может возникнуть также в результате адсорбции поверхностно-активных веществ. При специфической адсорбции полярные молекулы определенным образом ориентируются на поверхности металла и возникают адсорбционный двойной электрический слой и соответствующий скачок потенциала. В водных растворах электролитов на поверхности металлов всегда имеется двойной электрической слой в результате адсорбции дипольных молекул воды.

Кроме того, на поверхности каждого металла существует еще один скачок потенциала, так как электронный газ в металле выходит за границы кристаллической решетки и на поверхности металла снаружи появляется избыточный отрицательный заряд, а изнутри — избыточный положительный заряд. Это приводит к образованию двойного электрического слоя и соответствующего скачка потенциала. Разность этих скачков потенциала между двумя металлами называется контактным потенциалом.

Как правило, разные виды д.э.с. реализуются одновременно. Если сумма скачков потенциала в рассмотренных четырех двойных электрических слоях равна нулю, то на поверхности металла имеется так называемый абсолютный нуль потенциала. Потенциалы, вычисленные по отношению к этому нулю, называются абсолютными потенциалами. Абсолютный нуль потенциала не может быть вычислен теоретически или определен экспериментально. Однако для термодинамических расчетов достаточно знать условные равновесные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду. Для исследования кинетики электродных процессов должен быть известен условный потенциал по отношению к так называемому потенциалу нулевого заряда, который для каждого металла и растворителя имеет определенное значение.

Потенциалом нулевого заряда называется потенциал (его условное значение по отношению к стандартному водородному электроду), *при котором отсутствуют обмен ионами между металлом и раствором и соответствующий двойной электрический слой.*

Изменения в строении двойного электрического слоя не влияют на равновесный потенциал, если остаются постоянными химические потенциалы веществ, участвующих в электродной реакции внутри фаз. Например, при добавлении к раствору поверхностно-активного вещества появляется новый адсорбционный двойной электрический слой и соответствующий скачок потенциала. Но другие скачки потенциала (например, в обменном двойном электрическом слое) при этом уменьшаются таким образом, чтобы равновесный потенциал сохранил свое прежнее значение.

В зависимости от расположения ионов в двойном электрическом слое различают плотный и диффузный двойные электрические слои и соответственно два скачка потенциала на границе металл — раствор. Плотный двойной электрический слой образован ионами из раствора, плотно притянутыми к поверхности металла электростатическими силами и силами специфической адсорбции (рис. VII.9). Эти ионы расположены в растворе на расстоянии радиуса d сольватированного иона от поверхности электрода.

Диффузный двойной слой образован ионами, которые расположены в растворе на некотором расстоянии от поверхности электрода, которое больше радиуса иона. Такое расположение ионов, так же как и в ионной атмосфере, получается под влиянием двух противоположных факторов: электростатических сил, которые стремятся притянуть ионы плотно к поверхности электрода, и теплового движения, которое стремится расположить ионы хаотически в растворе. В результате ионы, входящие в состав диффузного

д.э.с., располагаются на некотором расстоянии от поверхности электрода с избыточной плотностью зарядов (по сравнению со средним распределением ионов в растворе), которая постепенно убывает до нуля по мере удаления от поверхности металла. Теоретически избыточная плотность зарядов падает до нуля только на бесконечно большом расстоянии. Фактически уже на расстоянии в несколько десятков атомных диаметров от поверхности электрода эта избыточная плотность зарядов становится пренебрежительно малой. За толщину диффузного д.э.с. условно принимают величину $1/\chi$, так же как и для ионной атмосферы в электростатической теории растворов сильных электролитов Дебая — Хюккеля.

Скачок потенциала в диффузном двойном электрическом слое называют *диффузным ψ_1-потенциалом*. Если общий скачок потенциала равен E, то скачок потенциала в плотном д.э.с. равен $E-\psi_1$ (см. рис. VII.9). ψ_1-Потенциал имеет важное значение для теории строения двойного электрического слоя

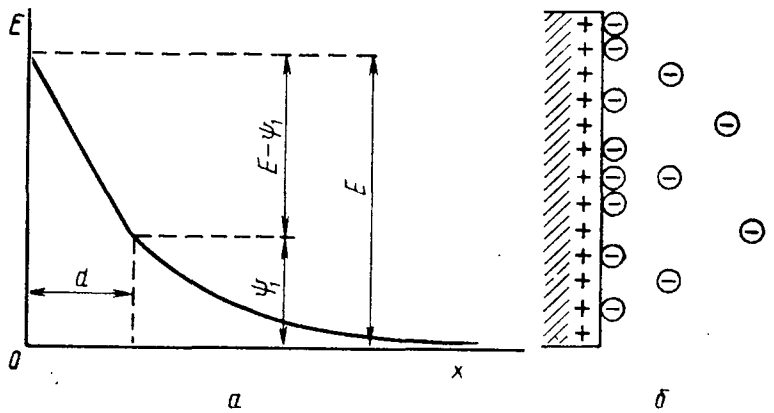


Рис. VII.9. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода:

диффузный ψ_1-потенциал (*а*) и строение д. э. с. (*б*)

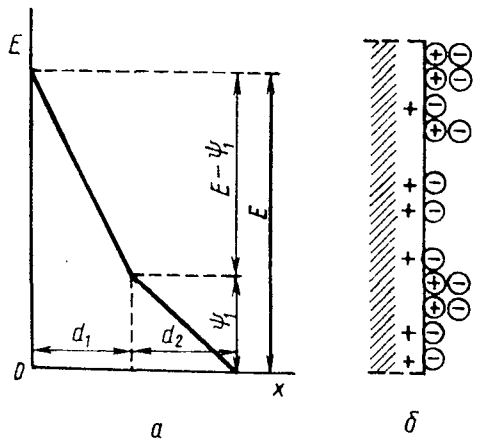


Рис. VII.10. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода:

абсорбционный ψ_1-потенциал (*а*) и строение д. э. с. (*б*)

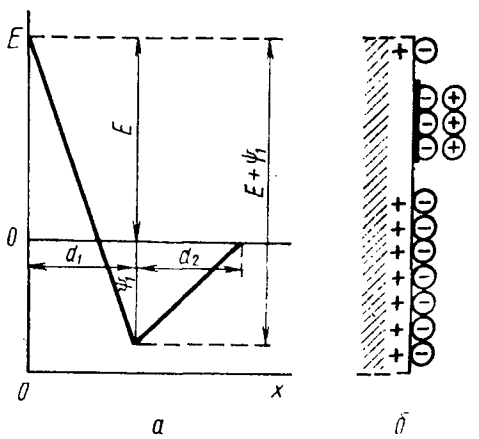


Рис. VII.11. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода:

абсорбционный ψ_1-потенциал (*а*) и строение д. э. с. (*б*)

и позволяет объяснить многие особенности кинетики электродных процессов, в частности влияние состава раствора на перенапряжение.

С увеличением концентрации электролита в растворе двойной электрический слой на границе металл — раствор сжимается, ионы приближаются к поверхности электрода и бóльшая их часть из диффузного д.э.с. переходит в плотный д.э.с. При этом диффузный ψ_1-потенциал уменьшается, а скачок потенциала в плотном д.э.с. увеличивается. В растворах с концентрацией электролита 0,1 — 1,0 моль/л диффузный двойной слой и диффузный ψ_1-потенциал практически равны нулю.

От диффузного ψ_1-потенциала отличают адсорбционный ψ_1-потенциал. Под адсорбционным ψ_1-потенциалом понимают потенциал, который возникает в адсорбционном д.э.с. Как видно из рис. VII.10, адсорбционный д.э.с. находится от поверхности электрода на расстоянии, большем диаметра иона. Адсорбционный ψ_1-потенциал может и в концентрированных растворах иметь большое значение, если в растворе присутствуют поверхностно-активные ионы или молекулы. На расстоянии порядка около двух ионных диаметров адсорбционный ψ_1-потенциал падает до нуля. Знак адсорбционного ψ_1-потенциала может и не совпадать с общим скачком потенциала электрода. Если, например, поверхность электрода заряжена положительно и на ней специфически адсорбированы анионы, то скачок потенциала в плотном двойном электрическом слое будет равен сумме общего скачка потенциала E и адсорбционного ψ_1-потенциала (рис. VII.11.).

§ VII.15. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда

Избыток свободной энергии, которым обладает единица поверхности раздела фаз, по сравнению с каждой из граничащих фаз называется *поверхностным натяжением*. Электрокапиллярные явления характеризуют зависимость, которая существует между поверхностным натяжением и потенциалом на границе металл — раствор. Графически эта зависимость выражается в виде так называемых электрокапиллярных кривых. Поверхностное натяжение на границе металл — раствор наиболее просто можно измерять на жидких металлах. Поэтому большинство опытных данных по электрокапиллярным явлениям в водных растворах получено на ртути.

Из основного термодинамического уравнения Гиббса для межфазного поверхностного слоя можно получить соотношение

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}(-E)}, \qquad \text{(VII.208)}$$

где ε — плотность заряда в двойном электрическом слое, обусловленная обменом ионами между металлом и раствором, Кл/см^2; σ — поверхность ее натяжения на границе металл — раствор; Дж/см^2; E — потенциал электрода, В.

Выражение (VII.208) называется уравнением Липпмана. Оно позволяет определять величину и знак заряда поверхности электрода при разных потенциалах с помощью электрокапиллярных измерений.

В любой точке на левой ветви Ab электрокапиллярной кривой касательная к кривой *1* на рис. VII.12 образует острый угол с осью абсцисс. При этом, как следует из уравнения (VII.208), заряд ε поверхности металла положительный; обкладка двойного электрического слоя со стороны раствора состоит из анионов. В любой точке на первой ветви Bb заряд ε поверхности металла отрицательный, а двойной электрический слой со стороны раствора образуется катионами.

В точке b на кривой *1* имеется максимум и касательная к кривой горизонтальна $[\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}(-E)=0]$. В этой точке заряд поверхности ε равен нулю. Следовательно, в точке b — потенциал нулевого заряда.

Присутствие на поверхности металла зарядов (положительных или отрицательных) уменьшает поверхностное натяжение, так как между ними возникают силы отталкивания. При отсутствии избыточных зарядов на поверхности металла поверхностное натяжение достигает максимальной величины. Ниже приводятся значения потенциала нулевого заряда относительно стандартного водородного электрода для ряда металлов в водных растворах при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе:

Металл	Pt	Cu	Hg	Pb	Bi	Tl	Cd
$E_н$, В	0,20	0,09	−0,19	−0,69	−0,38	−0,69	−0,89

Потенциал нулевого заряда сильно зависит от природы металла. Между потенциалом нулевого заряда $E_н$ в водных растворах и работой выхода электрона A_e для разных металлов (при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе) существует корреляционная зависимость:

$$E_н = \frac{A_e}{F} - 4{,}7.$$

Форма электрокапиллярной кривой и потенциал нулевого заряда зависят от присутствия в растворе поверхностно-активных молекул, неорганических анионов или катионов.

Электрокапиллярная кривая при отсутствии в растворе поверхностно-активных веществ, например в растворе Na_2SO_4, представлена на рис. VII.12 (кривая *1*). Ионы Na^+ и SO_4^{2-} не адсорбируются специфически на ртути. В присутствии специфически адсорбирующегося аниона, например при добавлении KI к раствору Na_2SO_4, вид электрокапиллярной кривой изменяется (кривая *2*). Строение двойных электрических слоев, соответствующих точкам на кривых рис. VII.12, *1* изображено на рис. VII.12, *II*. В точке *g* на кривой *2* имеется максимум, который соответствует потенциалу нулевого заряда. Точка *g* сдвинута в сторону отрицательных потенциалов на величину $E_н - E_н$ по сравнению с точкой *b* и расположена при том же потенциале, что и точка *c* на кривой *1*. Поэтому в точке *g* на поверхности ртути имеется адсорбционный двойной электрический слой из специфически адсорбированных анионов I^- и притянутых к ним катионов K^+, а поверхность ртути не заряжена. Разность потенциалов нулевого заряда для кривых *1* и *2* равна адсорбционному ψ_1-потенциалу: $\psi_1 = E_я - E_н$. Правее точки *g* на кривой *2* на поверхности ртути появляется отрицательный заряд и в точке *d* кривые *1* и *2* сливаются. Это объясняется тем, что при увеличении отрицательного заряда на ртути анионы I^- выталкиваются электростатическими силами с ее поверхности, поверхностная концентрация их уменьшается и в точке *d* происходит их практически полная десорбция (потенциал десорбции E_g). Влево от точки *g* поверхность ртути заряжена положительно. Увеличение положительного заряда поверхности ртути при изменении потенциала от точки *g* до *f* и *e* способствует адсорбции анионов I^-. Точкам *f* и *b* соответствует один и тот же потенциал. Это значит, что суммарные потенциалы и заряд адсорбционного и обменного слоя в точке *f* равны нулю.

Сравнение кривых *1* и *2* показывает, что адсорбция ионов I^- на поверхности ртути понижает ее поверхностное натяжение.

Примерами анионов, обладающих специфической адсорбцией на ртути, могут служить анионы: Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, CN^- и др. К числу анионов, не обладающих или обладающих слабой поверхностной активностью на ртути, относятся SO_4^{2-} и CO_3^{2-}.

Электрокапиллярная кривая при адсорбции на поверхности ртути поверхностно-активных молекул приведена на рис. VII.13 (кривая *2*). При этом на электрокапиллярной кривой наблюдаются два потенциала десорбции: точки *a* и *e*. Десорбция органических молекул с поверхности ртути при достаточно большом ее положительном или отрицательном заряде объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость воды (около 80) больше, чем диэлектрическая проницаемость многих органических веществ (10 — 30). Диэлектрик с большой диэлектрической проницаемостью

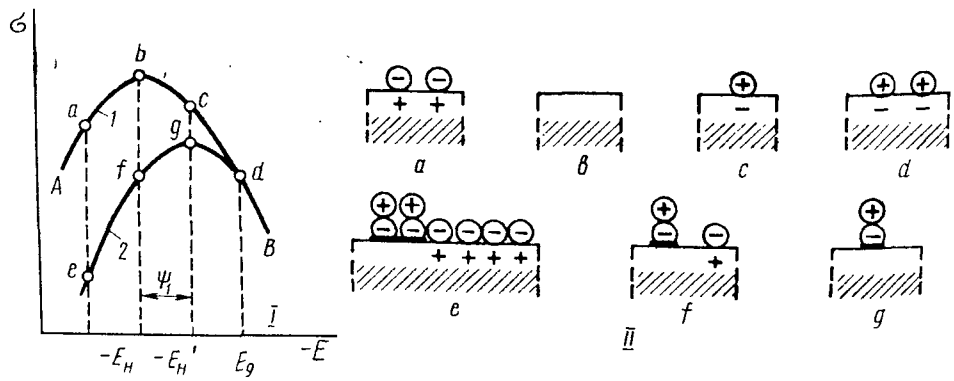


Рис. VII.12. Электрокапиллярные кривые на ртути (*I*) и строение д. э. с. (*II*):
1 — без добавления; *2* — с добавлением поверхностно-активных анионов

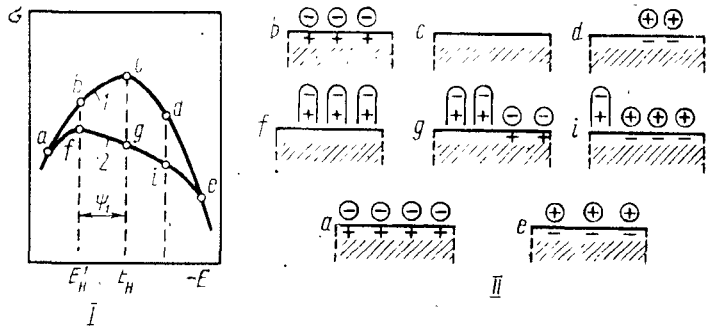


Рис. VII.13. Электрокапиллярные кривые для ртути в растворе Na_2SO_4 (*I*) и строение д. э. с. (*II*):

1 без добавления; *2* с добавлением поверхностно-активных молекул

втягивается в электрическое поле конденсатора, причем тем сильнее, чем больше напряженность этого поля (чем больше заряд на обкладках конденсатора). Поэтому при увеличении положительного или отрицательного электрического заряда в двойном электрическом слое на поверхности ртути молекулы воды из раствора втягиваются в это поле и вытесняют молекулы органического вещества, обладающего меньшей диэлектрической проницаемостью. Таким образом, максимальная адсорбция органических молекул должна достигаться вблизи потенциала нулевого заряда, где заряд поверхности металла равен нулю.

Рассмотрим строение двойных электрических слоев в разных точках электрокапиллярной кривой при отсутствии и в присутствии в растворе поверхностно-активных молекул (рис. VII.13, *I* и *II*). Точка *f* соответствует потенциалу нулевого заряда в присутствии поверхностно-активных молекул в растворе. Она расположена при том же потенциале, что и точка *b* на кривой *1*, в которой поверхность ртути заряжена положительно. Разность потенциалов $E_н - E'_н$ равна адсорбционному ψ_1-потенциалу. Положительное значение адсорбционного ψ_1-потенциала указывает на то, что молекулы органического вещества обращены к поверхности ртути положительным концом диполя. Другие органические вещества могут быть обращены к поверхности ртути отрицательным концом диполя, что приведет к сдвигу максимума электрокапиллярной кривой в сторону отрицательных потенциалов.

Адсорбция поверхностно-активных молекул понижает поверхностное натяжение на границе ртуть раствор. Это явление описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a}\right)_{\varphi}, \qquad \text{(VII.209)}$$

где Г поверхностная концентрация вещества; a активность поверхностно-активного вещества в растворе.

Поверхностная концентрация веществ представляет собой избыток числа молей вещества в некотором объеме раствора вблизи поверхности (1 м^2) по сравнению с таким же объемом в глубине раствора.

К числу поверхностно-активных органических веществ относятся алифатические спирты, амины, серосодержащие органические вещества и др.

§ VII.16. Емкость двойного электрического слоя

Емкость двойного электрического слоя является его важной характеристикой. Изучение зависимости емкости двойного электрического слоя от потенциала и состава раствора позволяет получить сведения о его строении. Различают *интегральную* и *дифференциальную емкости*.

Интегральную емкость определяют по уравнению

$$C_i = \frac{\varepsilon}{E - E_н}, \qquad \text{(VII.210)}$$

где ε — плотность заряда в двойном электрическом слое, Кл/м^2; E — потенциал электрода, В; $E_н$ — потенциал нулевого заряда, В. Размерность емкости Ф/м^2.

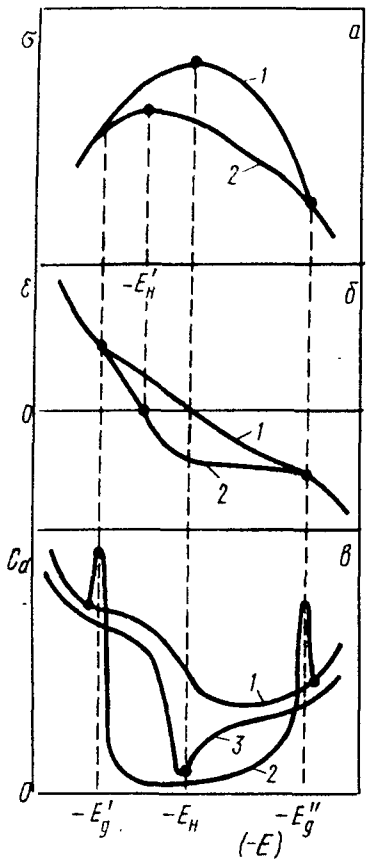


Рис. VII.14. Зависимость поверхностного натяжения (*а*), заряда д. э. с. (*б*) и емкости д. э. с. (*в*) от потенциала

Дифференциальной емкостью называется отношение бесконечно малого изменения плотности заряда к бесконечно малому изменению потенциала, которое при этом происходит:

$$C_d = \frac{d\varepsilon}{dE} = -\frac{d\varepsilon}{d(-E)}. \qquad \text{(VII.211)}$$

Для изучения строения двойного электрического слоя более удобной величиной является дифференциальная емкость*.

Зависимость емкости от потенциала (кривая емкости) при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе (например, ртуть в 0,1 М растворе Na_2SO_4) приведена на рис. VII.14, *в* (кривая *1*).

При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, емкость двойного электрического слоя больше (около 0,4 Ф/м^2), чем при более отрицательных потенциалах (около 0,2 Ф/м^2) при отсутствии поверхностно-активных веществ в растворе. Это объясняется тем, что при $E > E_н$ в двойном электрическом слое со стороны раствора расположены анионы, а при $E < E_н$ — катионы. Анионы в двойном электрическом слое деформируются сильнее, чем катионы, так как в них имеются избыточные электроны и они слабее удерживаются ядром. Поэтому расстояние между зарядами двойного электрического слоя с обкладкой из анионов меньше, чем когда обкладка состоит из катионов. С уменьшением расстояния между обкладками конденсатора его емкость увеличивается.

Из электрокапиллярных измерений можно вычислить не только заряд поверхности металла [см. уравнение (VII.208)], но и емкость д.э.с. Подставляя уравнение (VII.208) в (VII.211), получаем (см. рис. VII.14, *б*, *в*)

$$C_d = \frac{d^2\sigma}{d(-E)}. \qquad \text{(VII.212)}$$

Наоборот, зная емкость, можно рассчитать заряд поверхности металла и электрокапиллярную кривую.

Интегрируя уравнение (VII.211) и считая приближенно емкость постоянной, находим (см. рис. VII.14, *б*)

$$\varepsilon = C_d(E - E_н). \qquad \text{(VII.213)}$$

Интегрирование уравнения (VII.208) с учетом (VII.213) дает (см. рис. VII.14, *а*)

*Для краткости будем далее употреблять термины «емкость» и «заряд» вместо «дифференциальная емкость 1 м^2 поверхности металла» и «плотность заряда», считая, что поверхность электрода равна 1 см^2.

$$\sigma_{\text{н}} - \sigma = \frac{1}{2} C_d (E - E_{\text{н}})^2, \qquad \text{(VII.214)}$$

где $\sigma_{\text{н}}$ — поверхностное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой.

Поверхностно-активные вещества сильно влияют на емкость двойного электрического слоя. В присутствии в растворе поверхностно-активных молекул емкость заметно снижается и составляет 0,02 — 0,04 Ф/м^2 вместо 0,2 — 0,4 Ф/м^2 при их отсутствии (кривая *2* на рис. VII.14, *в*). Концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе можно определить, зная емкость.

В разбавленных растворах электролитов (0,001 М и меньше) на кривой емкости появляется минимум вблизи потенциала нулевого заряда (см. рис. VII.14, *в*, кривая *3*). Появление этого минимума объясняется тем, что заряд поверхности близок к нулю, ионы слабо притягиваются к поверхности и поэтому двойной электрический слой становится практически только диффузным. С увеличением расстояния между зарядами емкость двойного слоя уменьшается.

5 Часть

Кинетика химических реакций

Глава VIII

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ VIII.1. Основные понятия

Химическая кинетика — это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. При исследовании химических реакций, в частности, используемых в химической технологии, применяют как методы химической термодинамики, так и методы химической кинетики. Химическая термодинамика позволяет вычислить тепловой эффект данной реакции, а также предсказать, осуществима ли данная реакция и ее состояние равновесия, т. е. предел, до которого она может протекать. Для этого необходимо иметь данные о термодинамических параметрах всех компонентов только в начальном и конечном состояниях системы. Но для практики нужно знать не только возможность осуществления данной реакции, но и скорость ее протекания. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика. Для получения кинетических закономерностей должны быть известны не только начальное и конечное состояния системы, но и путь, по которому протекает реакция, а он обычно заранее неизвестен. Поэтому получить кинетические закономерности сложнее, чем термодинамические. Зная эти закономерности (математическую модель) изучаемой химической реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.

С середины XX в. начала развиваться сначала так называемая линейная, а потом нелинейная термодинамика неравновесных процессов, в которую время входит как параметр. Краткие сведения об этом этапе развития термодинамики см. приложение I, § 2.

Химические реакции, как правило, являются сложными, т. е. протекают через ряд элементарных стадий. Элементарная стадия является наиболее простой составной частью сложной реакции: каждый акт элементарной стадии представляет собой результат непосредственного взаимодействия и превращения нескольких частиц. (Более подробно об элементарной стадии см. § VII.2.) Совокупность реакций из элементарных стадий называется механизмом реакции. При протекании реакции по стадиям получаются и расходуются промежуточные вещества. Промежуточными веществами обычно являются активные частицы с неспаренными электронами, так называемые радикалы, например $HO^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$ и т. д. Сложные реакции могут состоять из двусторонних, параллельных и последовательных элементарных стадий.

Все элементарные стадии являются двусторонними (обратимыми), т. е. состоят из двух взаимно противоположных элементарных реакций, которые одновременно протекают в прямом и обратном направлениях, но с разной скоростью. При параллельном протекании нескольких элементарных стадий данное вещество одновременно расходуется по нескольким путям с образованием разных продуктов. При последовательном протекании элементарных стадий промежуточное вещество, полученное в одной стадии, расходуется в другой. Механизм большинства реакций точно неизвестен, так как промежуточные вещества обычно очень неустойчивы и доказать экспериментально их существование довольно сложно. Поэтому, как правило, у сложных реакций промежуточные вещества неизвестны, а известен только наиболее вероятный механизм, т. е. предполагаемый механизм протекания реакции по стадиям, на основе которого можно получить закономерность (математическую модель), адекватно отражающую основные черты реального процесса.

Рассмотрим реакцию

$$H_2 + I_2 = 2HI \qquad \text{(VIII.1)}$$

которая до последнего времени рассматривалась как элементарная. Но теперь доказано, что эта реакция сложная и протекает она через три последовательные элементарные стадии:

$$\begin{aligned} I_2 &\rightarrow 2\dot{I} && \text{(а)} \\ \dot{I} + H_2 + H_2 &\rightarrow HI + \dot{H} && \text{(б)} \\ 2\dot{H} &\rightarrow H_2 && \text{(в)} \end{aligned} \qquad \text{(VIII.2)}$$

(Для простоты все три стадии реакции даны как практически односторонние: одна стрелка.)

В сумме эти три последовательные стадии (вторую стадию нужно умножить на два) дают реакцию (VIII.1). Таким образом, уравнение данной сложной реакции не отражает истинный механизм реакции, которая в действительности состоит из трех элементарных стадий. В рассматриваемой реакции участвуют пять компонентов; из них два — исходные вещества (H_2, I_2), один продукт реакции (HI) и два — промежуточные вещества (атомы $\dot{H}$ и $\dot{I}$).

§ VIII.2. Элементарные стадии реакции

Элементарная стадия состоит из суммы актов химического превращения одной или нескольких частиц. Каждый акт химического превращения состоит в том, что при сближении двух или нескольких частиц происходит постепенная перестройка связей между атомами. При этом одни связи разрываются, а другие образуются и из исходных веществ получаются продукты реакции. В исходном состоянии вещества обладают одним запасом (внутренней) энергии, в конечном состоянии — другим. В ходе химического превращения достигается некоторое промежуточное состояние, так называемое *переходное состояние*, когда одни связи растянулись, но еще не разорвались, а новые связи только еще образуются. Это промежуточное образование называется *активированным комплексом*. Активированный комплекс в переходном состоянии находится на вершине потенциального барьера, поэтому его состояние является неустойчивым и его нельзя называть промежуточной частицей или молекулой. Промежуточные частицы, хотя и неустойчивы, но все же находятся в неглубокой потенциальной яме (рис. VIII.1, схема *I*). Поэтому можно говорить о какой-то небольшой, иногда ничтожно малой, средней

продолжительности существования промежуточной частицы. В применении к активированному комплексу понятие «продолжительность существования» вообще неприменимо, он находится в состоянии непрерывного образования и разрушения в процессе перехода через потенциальный барьер (см. рис. VIII.1, схема *2*).

Таким образом, *элементарной стадией химической реакции называется сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) нескольких (обычно двух) частиц; при этом энергия связей перераспределяется между атомами с образованием активированного комплекса с его последующим распадом и получением новых частиц. В случае мономолекулярного акта образование активированного комплекса происходит за счет перераспределения энергии между связями атомов внутри молекулы, как следствие ее активации в результате внешних воздействий.*

Поясним сказанное на примере. С учетом протекания элементарного акта через переходное состояние элементарную стадию [см. уравнение (VIII.2, *б*)] можно записать в виде

$$\dot{I} + H - H \rightarrow I...H...H \rightarrow I - H + \dot{H} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Изменение энергии при протекании этого элементарного акта можно представить схематически (рис. VIII.2). Здесь по оси абсцисс отложена величина, характеризующая протекание элементарного акта, «координата реакции», так называемый «путь реакции». В рассматриваемом примере это может быть, например, расстояние между двумя атомами водорода. Для более сложных частиц это понятие менее наглядно.

При сближении атома иода и молекулы водорода связь между атомами водорода растягивается, а между атомами водорода и иода образуется. На это требуется затрата энергии, и энергия системы из трех атомов увеличивается. В вершине потенциального барьера *С* (см. рис. VIII.2) мы имеем переходное

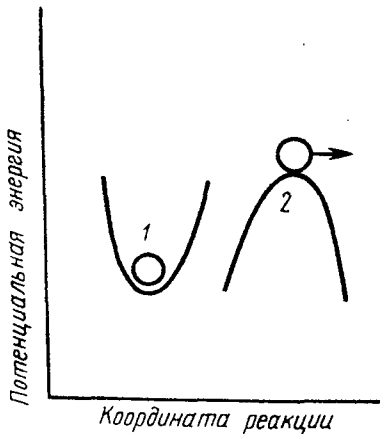


Рис. VIII.1. Схема пояснение различия между молекулой и актнвированным комплексом:

1 — молекула находится в устойчивом состоянии в потенциальной яме; *2* — активированный комплекс движется вдоль координаты реакции через вершину потенциального барьера

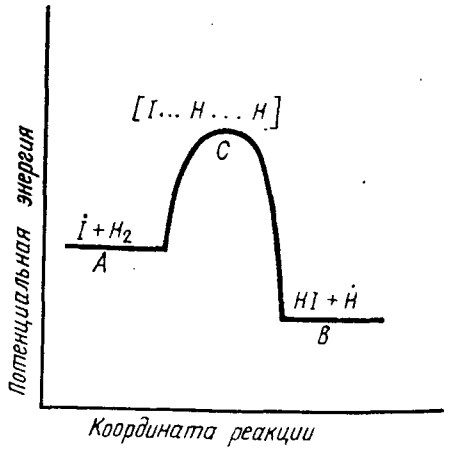


Рис. VIII.2. Схематическое изображение элементарного акта в стадии взанмодействия атома нода с молекулой водорода

состояние и активированный комплекс из трех атомов. В ходе дальнейшего протекания элементарного акта расстояние между атомами водорода увеличивается и, наконец, химическая связь между ними совсем разрывается, а новая связь H — I образуется. В результате получается молекула иодида водорода и атом водорода. Обобщая изложенное выше, можно сказать, что при протекании элементарного акта преодолевается один (и только один) энергетический барьер.

В зависимости от числа исходных частиц, участвующих в элементарном акте, говорят о разной *молекулярности* элементарной стадии или реакции. В мономолекулярной стадии в элементарном акте участвует одна частица и молекулярность равна единице. В бимолекулярной стадии молекулярность равна двум, в тримолекулярной — трем. В рассматриваемом примере [уравнение (VIII.2)] элементарная стадия (а) является мономолекулярной, а стадии (б) и (в) — бимолекулярными. Тримолекулярные стадии встречаются редко, так как одновременная встреча трех частиц в элементарном акте химического превращения маловероятна. А четырехмолекулярные элементарные стадии в действительности не встречаются, так как одновременная встреча четырех частиц — событие почти невероятное, и поэтому практически оно не осуществляется.

Если в уравнении химической реакции сумма стехиометрических коэффициентов исходных веществ больше трех, то такая реакция обязательно сложная, т. е. она протекает через несколько элементарных стадий. Например, в реакции

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 = 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \text{(VIII.4)}$$

участвуют девять частиц и сумма стехиометрических коэффициентов равна девяти. Фактический механизм этой реакции, как было доказано, состоит из семи последовательных бимолекулярных стадий, т. е. в каждом из семи последовательных элементарных актов встречаются две частицы, как исходные, так и промежуточные. А уравнение (VIII.4) показывает лишь суммарный результат сложной реакции. Но если в реакции участвуют одна, две или три частицы, то совсем необязательно, чтобы эта реакция представляла собой элементарную стадию. Так, в реакции (VIII.1), как мы видели, участвуют две исходные молекулы, но реакция не является элементарной.

По характеру разрыва химической связи элементарные реакции подразделяются на *гомолитические* и *гетеролитические*. В гомолитической реакции электронная пара разрывается. По гомолитическому типу протекают, например, окислительно-восстановительные реакции. В гетеролитической реакции оба электрона двухэлектронной химической связи переходят к одному из атомов.

§ VIII.3. Сложные реакции

Рассмотрение химической кинетики сложных реакций облегчается, если к ним применить математический аппарат линейной алгебры. Для этого удобно химические уравнения отдельных стадий записывать в виде алгебраических уравнений. Поясним это на примере сложной реакции (VIII.1), протекающей через три стадии. Перепишем три стадии реакции (VIII.2) таким образом, чтобы все компоненты были записаны в одной части уравнения:

$$\begin{aligned} &-I_2 + 2\dot{I} = 0 && \text{(а)} \\ &-\dot{I} - H_2 + HI + \dot{H} = 0 && \text{(б)} \\ &-2\dot{H} + H_2 = 0 && \text{(в)} \end{aligned} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Для упрощения записи уравнений введем обозначения: $I_2=A_1$; $H_2=A_2$; $HI=A_3$; $\dot{H}=A_4$; $\dot{I}=A_5$. Перепишем далее три стадии (VIII.5) таким образом, чтобы вещества в каждой стадии заняли места 1 — 5:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ -I_2 & & & & +2\dot{I}=0 \\ & -H_2 & +HI & +\dot{H} & -\dot{I}=0 \\ & +H_2 & & -2\dot{H} & =0 \end{array}$$

или с использованием обозначений $A_1 - A_5$

$$\begin{aligned} (-1)A_1+0A_2+0A_3+0A_4+2A_5&=0 \\ 0A_1+(-1)A_2+1A_3+1A_4+(-1)A_5&=0 \\ 0A_1+1A_2+0A_3+(-2)A_4+0A_5&=0 \end{aligned} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Как видно, при такой форме записи формально все пять компонентов входят в уравнение каждой стадии, причем, если данный компонент в стадии не участвует, ему приписывают стехиометрический коэффициент нуль. Исходным веществам в стадиях приписывают отрицательные стехиометрические коэффициенты.

Использованный способ обозначений и записи позволяет представить уравнения всех стадий химической реакции (VIII.2) в виде

$$\sum_{i=1}^{N=5} V_{i,s}A_i=0 \ (s=1, 2, 3), \qquad \text{(VIII.7)}$$

где $V_{i,s}$ — стехиометрический коэффициент i-го компонента в s-й элементарной стадии; A_i — i-й компонент; N — число компонентов; s — число стадий. В данном случае $N=5$ и $s=3$. Запись $s=3$ указывает, что уравнение (VIII.7) нужно написать три раза: для первой элементарной стадии $s=1$, для второй $s=2$ и для третьей $s=3$.

Пятнадцать стехиометрических коэффициентов (включая нулевые значения) в системе уравнений (VIII.6) или (VIII.7) записывают в виде матрицы стехиометрических коэффициентов:

$$|\nu_{i,s}|=\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 2 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \qquad \text{(VIII.8)}$$

Форма записи стадий химической реакции в виде (VIII.6) и (VIII.7), а стехиометрических коэффициентов в виде (VIII.8) имеет практическое значение при рассмотрении достаточно сложных реакций, например в нефтехимической промышленности, и используется для моделирования таких реакций при расчетах реакторов с использованием ЭВМ.

Рассмотрим еще ряд основных понятий для химической кинетики сложных реакций. В зависимости от фазового состояния компонентов (исходных ве-

ществ и продуктов) различают реакции *гомогенные* и *гетерогенные*, а также *гомофазные* и *гетерофазные*. Гомогенными называют реакции, протекающие в одной фазе: в смеси газов, в жидком растворе или (реже) в твердой фазе. К гетерогенным относят реакции, протекающие на границе двух фаз. Таких случаев (границ фаз) может быть пять: Т — Т, Т — Ж, Т — Г, Ж — Ж, Т — Г (Т — твердое вещество; Ж — жидкость; Г — газ). Граница Г — Г обычно не реализуется на практике, так как газы смешиваются в любых отношениях*.

Гомофазными называют реакции, в которых все компоненты находятся в одной фазе. К гетерофазным относят реакции, компоненты которых находятся в разных фазах. Рассмотренная ранее реакция (VIII.1) является гомогенной и гомофазной, так как она протекает в объеме смеси газов и все компоненты находятся в одной фазе (в газообразном состоянии). Реакция синтеза аммиака из азота и водорода

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3(г)$$

протекающая на поверхности платины, является гетерогенной гомофазной. Она гетерогенная, так как протекает на границе фаз платина — смесь газов, но она гомофазная, так как все компоненты находятся в газовой фазе (платина является катализатором и в реакции не расходуется). Реакция

$$NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(т)$$

является гомогенной гетерофазной, так как протекает в объеме газа, но компоненты (исходные вещества и продукты реакции) находятся в разных фазах. И наконец, реакцию

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2(г)$$

следует отнести к гетерогенным гетерофазным реакциям. Реакция протекает на границе двух твердых фаз, причем компоненты находятся в двух разных твердых фазах.

§ VIII.4. Скорость образования компонента и скорость реакции

Скоростью образования [или изменения содержания данного i-го вещества (компонента)] во время химической реакции или, другими словами, скоростью реакции $w^{(i)}$ по данному i-му веществу называется изменение количества этого вещества m_i (в молях) в единицу времени t и в единице реакционного пространства R:

$$w^{(i)} = \frac{1}{R}\frac{dm_i}{dt}. \qquad (VIII.9)$$

Это определение скорости образования компонента является наиболее общим; оно справедливо для любых сложных реакций и для любого реагента в любых условиях, в том числе в неизотермических. Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем ($R \equiv V$) и изменение количества вещества рассматривают в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе фаз, то реакционным пространством является поверхность ($R \equiv S$) и изменение количества вещества относят

*При температуре, близкой к критической, происходит расслоение газов (так называемое предкритическое состояние). Однако этот случай редко встречается на практике, и мы его не рассматриваем.

к единице поверхности. Термин «скорость образования» будем использовать для любых реагентов, т. е. как для продуктов, так и для исходных веществ. При такой терминологии скорость образования исходных веществ будет, очевидно, отрицательной величиной*. Наряду с термином «скорость образования данного вещества» используется также термин «скорость реакции по данному веществу». В дальнейшем изложении мы будем пользоваться преимущественно первым термином, так как он физически более понятен.

На практике наибольшее значение имеют изотермические реакции, протекающие в *закрытых* или *в открытых* системах. Замкнутая система не обменивается веществом с окружающей средой, но энергией (теплотой, работой) она может обмениваться. Замкнутой системе в химической технологии соответствует прерывный процесс, например в чанах или автоклавах.

В открытой системе происходит обмен с окружающей средой не только энергией, но и веществом. Открытой системе в химической технологии соответствует непрерывный процесс, процесс в потоке. Открытой системой является также любой живой организм, так как в нем происходит непрерывный обмен веществом и энергией с окружающей средой.

Рассмотрим вначале скорость образования n-го вещества в замкнутой гомогенной системе ($R \equiv V$)

$$w^{(i)} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}. \qquad \text{(VIII.10)}$$

Если объем системы во время реакции не меняется, то его можно внести под знак дифференциала и при этом $c_i = m_i/V$. Тогда вместо (VIII.10) получим

$$w^{(i)} = \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}, \qquad \text{(VIII.11)}$$

где c_i — концентрация рассматриваемого i-го вещества в данный момент времени. Следует подчеркнуть, что выражение (VIII.11) для скорости образования вещества в виде производной от концентрации по времени справедливо только в частном случае гомогенных реакций в замкнутой системе при постоянном объеме (как в изотермических, так и в неизотермических условиях). В дальнейшем мы будем рассматривать гомогенные реакции в закрытых системах, как правило, только при постоянном объеме и в изотермических условиях, не оговаривая это каждый раз. Неизотермическая кинетика будет рассмотрена в § IX.7.

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента (i-го вещества) от времени и изображают эту зависимость в виде графика $c_i - t$, который называют *кинетической кривой*.

Если химическая реакция может быть выражена одним уравнением (несмотря на то, что она является сложной), то скорости образования исходных веществ и продуктов связаны между собой однозначно простыми стехиометрическими соотношениями. Например, скорость образования HI в реакции (VIII.1) будет, очевидно, в два раза больше, чем скорость расходования

*В некоторых учебных пособиях и монографиях используют термин «скорость расходования исходного вещества» и считают эту скорость положительной. Но для практических расчетов с использованием линейной алгебры и ЭВМ для достаточно сложных реакций, состоящих из многих стадий с участием большого числа реагентов, более удобна единая терминология для всех реагентов (как принято в данном учебнике), когда различие между скоростью изменения содержания исходного вещества и продуктов указывается знаком (плюс или минус).

H_2 и I_2 или, другими словами, чем скорость образования H_2 и I_2 (с отрицательным знаком), так как стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции (VIII.1) у HI в два раза больше, чем у H_2 и I_2: из одного моля H_2 и одного моля I_2 получается два моля HI. Радикалы $\dot{H}$ и $\dot{I}$ в данной реакции очень активны и неустойчивы, поэтому их содержание в смеси ничтожно мало и их концентрацией при рассмотрении материального баланса можно пренебречь.

Полагаем для простоты, что реакция протекает в закрытой системе при постоянном объеме. Тогда из общих соображений для реакции (VIII.1)

$$-\frac{dc_1}{dt}=-\frac{dc_2}{dt}=\frac{1}{2}\frac{dc_3}{dt},$$

где c_1 — концентрация H_2; c_2 — концентрация I_2; c_3 — концентрация HI.

Формально это можно записать как

$$\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_2}{dt}=\frac{1}{(2)}\frac{dc_3}{dt}, \qquad \text{(VIII.12)}$$

где -1, -1 и 2 — это стехиометрические коэффициенты с учетом правила знаков, сформулированного выше (для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимаются отрицательными).

Тогда с учетом выражения (VIII.11) можно написать

$$w=\frac{1}{(-1)}w^{(1)}=\frac{1}{(-1)}w^{(2)}=\frac{1}{(+2)}w^{(3)}, \qquad \text{(VIII.13)}$$

где w — скорость реакции, одинаковая для всех веществ, участвующих в данной реакции; $w^{(1)}$, $w^{(2)}$ и $w^{(3)}$ — скорости образования H_2, I_2 и HI (или, другими словами, это скорости реакции соответственно по веществам H_2, I_2 и HI);

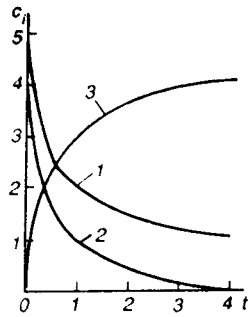
$$w^{(1)}=\frac{dc_1}{dt};\ w^{(2)}=\frac{dc_2}{dt};\ w^{(3)}=\frac{dc_3}{dt}. \qquad \text{(VIII.14)}$$

Качественное представление о виде кинетических кривых трех компонентов для рассматриваемой реакции дает график (рис. VIII.3, *а*), построенный по данным примера IX.1. Как видно из рис. VIII.3 (кривые *1* и *2*), скорости образования исходных веществ H_2 и I_2 отрицательны, так как касательная к кривым *1* и *2* имеет на графике тупой угол и, следовательно, производные dc_1/dt и dc_2/dt в уравнении (VIII.14) отрицательны. Скорость образования продукта реакции HI (кривая *3*) положительна, так как касательная к кривой *3* имеет острый угол и, следовательно, производная dc_1/dt положительна (тангенс острого угла положителен).

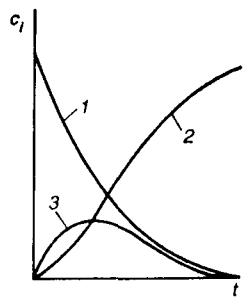
Из сказанного выше следует, что в тех случаях, когда реакция может быть выражена одним химическим уравнением, *скорость реакции* равна скорости образования данного реагента (исходного вещества или продукта реакции), деленной на его стехиометрический коэффициент с учетом принятых знаков. Таким образом, скорость химической реакции — всегда положительная величина и имеет одинаковое значение для данной реакции независимо от того, через изменение концентрации какого реагента она выражена.

Повторим эти рассуждения для химической реакции в общем виде:

$$a_1A_1+a_2A_2+\ldots+a_iA_i=\nu_{i+1}A_{i+1}+\nu_{i+2}A_{i+2}+\ldots+\nu_nA_n \qquad \text{(VIII.15)}$$



а



б

Рис. VIII.3. Зависимость концентрации реагентов от времени (кинетической кривой) при протекании сложной реакции, состоящей из двух последовательных стадий:

1 — исходное вещество; *2* — продукт реакции; *3* — промежуточное вещество

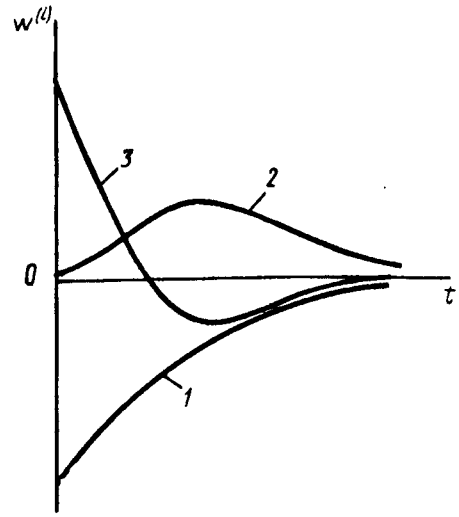


Рис. VIII.4. Зависимость скорости образования реагентов в сложной реакции от времени (см. рис. VIII.3):

1 — исходное вещество; *2* — продукт реакции; *3* — промежуточное вещество

где a_1, a_2, ..., a_i — стехиометрические коэффициенты исходных веществ с положительным знаком (их абсолютные значения); A_1, A_2, ..., A_i — исходные вещества; A_{i+1}, A_{i+2}, ..., A_n — продукты реакции. Перенесем все слагаемые уравнения (VIII.5) в одну сторону:

$$a_1A_1 - a_2A_2 - \ldots - a_iA_i + \nu_{i+1}A_{i+1} + \nu_{i+2}A_{i+2} + \ldots + \nu_nA_n = 0. \qquad \text{(VIII.16)}$$

Примем, что стехиометрические коэффициенты у исходных веществ имеют отрицательные знаки и обозначим $-a_1 = \nu_1$; $-a_2 = \nu_2$; ...; $-a_i = \nu_i$, где ν_1, ν_2, ..., ν_i — отрицательные числа. Тогда уравнение (VIII.16) можно переписать в виде

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots + \nu_iA_i + \nu_{i+1}A_{i+1} + \nu_{i+2}A_{i+2} + \ldots + \nu_nA_n = 0 \qquad \text{(VIII.17)}$$

или

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_iA_i = 0. \qquad \text{(VIII.18)}$$

Выражение для скорости реакции при этом будет иметь вид

$$w = \frac{1}{\nu_i} w^{(i)}, \qquad \text{(VIII.19)}$$

где $w^{(i)}$ — скорость образования вещества A_i (или скорость реакции по i-му веществу) [см. уравнение (VIII.11)].

Перепишем уравнение (VIII.19) в виде

$$w^{(i)} = \nu_i w. \qquad \text{(VIII.20)}$$

Из формальных соображений, поскольку для исходных веществ в обобщенном уравнении химической реакции (VIII.18) стехиометрические коэффициенты отрицательны ($\nu_i < 0$), из уравнения (VIII.20) следует, что скорость образования по i-му исходному веществу $w^{(i)} < 0$, т. е. отрицательная величина

(поскольку скорость реакции w, как указывалось выше, является всегда положительной величиной). Для продуктов реакции $\nu_i < 0$, и поэтому скорость образования i-го продукта реакции $w_i > 0$, т. е. положительная величина. Таким образом, из формальных соображений также получаем, что скорость образования исходного вещества отрицательна, а скорость образования продукта реакции положительна.

Рассмотрим далее сложную реакцию, протекающую в нестационарных условиях в закрытой системе и состоящую из двух последовательных стадий:

$$\begin{array}{c} A \underset{w_{-1}}{\overset{w_1}{\rightleftarrows}} P \\ P \underset{w_{-2}}{\overset{w_2}{\rightleftarrows}} B \end{array} \qquad \text{(VIII.21)}$$

где w_1 и w_{-1} — скорости прямой и обратной реакций в первой стадии; w_2 и w_{-2} — скорости прямой и обратной реакций во второй стадии. Скорости прямой и обратной реакций данной стадии всегда положительные величины. При этом понятие скорости реакции в целом теряет смысл. Можно говорить только о скорости образования компонентов и скорости отдельных стадий.

На рис. VIII.3, *б* схематически изображены кинетические кривые для всех реагентов, участвующих в сложной реакции (VIII.21), а на рис. VIII.4 — соответствующие зависимости скорости образования компонентов от времени. Для исходного вещества (кривая *1*) эта зависимость не отличается качественно от рассмотренного ранее случая (см. рис. VIII.3, *б*, кривая *1*). Для продукта реакции, из-за образования промежуточного вещества, на кинетической кривой (рис. VIII.3, *б*, кривая *2*) имеется точка перегиба, а скорость образования в начальный момент равна нулю (рис. VIII.4, кривая *2*), затем проходит через максимум и к концу реакции снова стремится к нулю.

Кинетическая кривая промежуточного вещества имеет вид кривой с максимумом (рис. VIII.3, *б*, кривая *3*), так как в одних стадиях промежуточное вещество получается, а в других расходуется. К концу реакции концентрация промежуточного вещества уменьшается до нуля. Скорость получения промежуточного вещества с течением времени уменьшается, а скорость его расходования увеличивается, поэтому кинетическая кривая проходит через максимум. В любой момент времени до максимума кривой скорость образования промежуточного вещества положительна, а после максимума — отрицательна (рис. VIII.4)*. В максимуме кинетической кривой концентрация промежуточного вещества постоянна и (суммарная) скорость образования равна нулю.

Вещество A в прямой реакции (VIII.21) является исходным веществом и его стехиометрический коэффициент (-1); в обратной реакции оно — продукт, а стехиометрический коэффициент $(+1)$. Суммарная скорость образования исходного вещества A в рассматриваемой сложной реакции (или скорость реакции по веществу A) равна алгебраической сумме скоростей его образования в этих двух процессах, т. е. алгебраической сумме прямой и обратной реакций в первой стадии, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты вещества A в этих реакциях:

*В этом легко убедиться, если провести касательные в разных точках к кривой *3* на рис. VIII.4 и вспомнить, что тангенс угла наклона касательной к кривой равен скорости образования вещества.

$$w^{(A)} = (-1)w_1 + (+1)w_{-1} = -w_1 + w_{-1}. \qquad \text{(VIII.22)}$$

Аналогично для продукта реакции В

$$w^{(B)} = (+1)w_2 + (-1)w_{-2} = w_2 - w_{-2}. \qquad \text{(VIII.23)}$$

Промежуточное вещество образуется в четырех частных реакциях и его стехиометрические коэффициенты в них равны соответственно (+1), (−1), (−1) и (+1). Отсюда (суммарная) скорость образования промежуточного вещества, выраженная через скорости (прямую или обратную) двух стадий, равна

$$w^{(P)} = (+1)w_1 + (-1)w_{-1} + (-1)w_2 + (+1)w_{-2},$$

или

$$w^{(P)} = w_1 - w_{-1} - w_2 + w_{-2}. \qquad \text{(VIII.24)}$$

Подытожим сказанное выше. В случае сложной реакции, состоящей из нескольких стадий и описываемой несколькими химическими уравнениями, между скоростями образования различных компонентов нет простой связи через стехиометрические коэффициенты, как это мы установили ранее для реакции, выражаемой одним химическим уравнением. Поэтому в случае сложной реакции можно определять из опыта или рассчитывать (суммарные) скорости образования отдельных компонентов (или, другими словами, скорость реакции по отдельным компонентам), имея в виду, что в одних стадиях эти вещества образуются, а в других расходуются. Соотношения между скоростями стадий и суммарными скоростями образования компонентов получаются достаточно сложными для реакций, с которыми приходится иметь дело на практике, и использовать при этом математический аппарат линейной алгебры. Эти вопросы рассматриваются в специальных курсах.

§ VIII.5. Открытые системы

Открытой системой называется система, которая обменивается со средой как энергией, так и веществом; т. е. в реактор с одной стороны вводятся извне исходные вещества, а с другой стороны выводятся продукты реакции.

Различают системы (аппараты, реакторы) *идеального вытеснения* и *идеального смешения*. В аппарате идеального вытеснения поток движется через него без перемешивания. Если аппарат имеет форму цилиндра, то каждый цилиндрический элемент объема движется через аппарат как единое целое (как поршень). При этом по мере продвижения этого элементарного объема через аппарат идеального вытеснения в нем протекает соответствующая реакция и концентрация реагентов меняется. Например, концентрация исходных веществ в реакционной смеси, поступающей в аппарат, по мере продвижения элементарного объема через аппарат уменьшается и при выходе из него будет наименьшей (рис. VIII.5, кривая *1*). Если во время реакции элементарный объем не меняется (например, реакционная смесь находится в избытке инертного газа или число молей газов во время реакции не меняется), то к потоку идеального вытеснения применимо выражение для скорости образования вещества *i*, которое мы получили для закрытой системы при постоянном объеме (см. уравнение (VIII.11)].

В аппарате идеального смешения реакционная смесь перемешивается настолько хорошо, что во всех местах потока состав ее практически одинаков. При этом концентрация исходного вещества у входа в аппарат (*A*) резко (скачком) уменьшается до постоянного значения, которое при стационарном

состоянии остается неизменными (подробнее см. § X. 8). С такой же концентрацией исходного вещества реакционная смесь выходит из аппарата (*B*) (см. рис. VIII.5, кривая *2*). Если процесс в потоке установился и состав реакционной смеси в аппарате не меняется во времени (процесс стационарный), то разница между количеством реагента, выходящего из аппарата и поступающего в него в единицу времени, будет равна его количеству, которое испытывает превращение за это время в результате реакции

$$Vc_{i,\,к} - Vc_{i,\,0} = V_a w^{(i)}, \qquad \text{(VIII.25)}$$

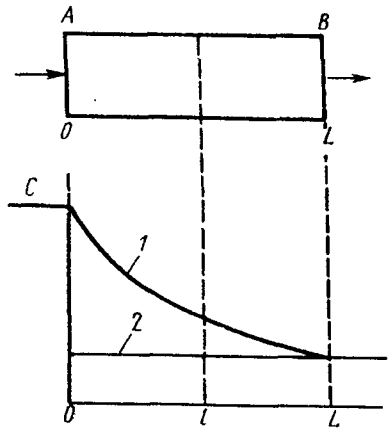


Рис. VIII.5. Изменение концентрации исходного вещества в реакционной смеси в проточном реакторе:

1 — в аппарате идеального вытеснения;
2 — в аппарате идеального смешения

где V — объем реакционной смеси как поступающей в аппарат, так и выходящей из него в единицу времени (считаем эти объемы одинаковыми); $c_{i,\,к}$ — концентрация i-го вещества в реакционной смеси, выходящей из аппарата; $c_{i,\,0}$ — концентрация i-го вещества в реакционной смеси, поступающей в аппарат; V_a — объем аппарата; $w^{(i)}$ — скорость реакции по i-му веществу (скорость его образования). Во всех частях аппарата скорость $w^{(i)}$ одинакова, так как в аппарате идеального смешения состав реакционной смеси везде один и тот же из-за сильного перемешивания. Следует заметить, что в рассматриваемом случае (поток идеального смешения) нельзя использовать выражение для скорости реакции в виде производной от концентрации по времени и нужно пользоваться общим выражением (VIII.3) для скорости реакции. Если i-й компонент представляет собой исходное вещество, то его концентрация на выходе из аппарата идеального смешения меньше, чем на входе (до аппарата), и разность $Vc_{i,\,к} - Vc_{i,\,0}$ отрицательна; величина $V_a w^{(i)}$ в правой части уравнения (VIII.25) также отрицательна, так как скорость образования исходного вещества $w^{(i)}$ имеет отрицательное значение.

Глава IX

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И ФОРМАЛЬНО ПРОСТЫЕ ГОМОГЕННЫЕ ОДНОСТОРОННИЕ РЕАКЦИИ

§ IX.1. Моделирование химических процессов

В предыдущей главе мы рассмотрели общие положения о скорости химической реакции в закрытых и открытых системах. Но для теории и практики важно знать зависимость скорости реакции от концентрации компонентов и уметь расчетным путем определять значение концентрации в любой момент времени. Нужно знать также зависимость скорости реакции от температуры.

Эти закономерности необходимы для моделирования химико-технологических процессов в промышленном масштабе на основе лабораторных опытов. Лабораторное исследование химического процесса может рассматриваться как

модель химико-технологического процесса. Создание модели, ее исследование и распространение результатов на оригинал называется моделированием.

Сложность переноса результатов лабораторного исследования на промышленный реактор состоит в том, что оптимальные условия процесса, найденные при малом масштабе опытов, оказываются уже неоптимальными при увеличении масштаба в сотни и тысячи раз. Это связано главным образом с тем, что при изменении масштаба закономерности кинетики протекания химической реакции, массопередачи и теплопередачи меняются неодинаково. Поясним это на примере теплопередачи. При увеличении объема аппарата в 1000 раз количество теплоты, выделяемой при протекании химической реакции (если реакция экзотермическая и температура и другие условия такие же), увеличится пропорционально поверхности аппарата, т. е. в $(1000)^{2/3} = 100$ раз, так как изменение поверхности пропорционально изменению объема в степени две трети (при одинаковой форме лабораторного аппарата и промышленного реактора). Следовательно, внутренняя энергия системы будет увеличиваться, а температура возрастет и не будет равна той оптимальной температуре, которая была найдена в лабораторных опытах. Можно, конечно, на аппарате промышленного (или полупромышленного) размера провести дополнительные опыты и получить новые условия — например, другую концентрацию реагентов в растворе или другую скорость протекания раствора через реактор, чтобы уменьшилось количество выделяемой при протекании реакции теплоты. Но это связано с большой затратой времени и средств и поэтому экономически невыгодно.

Математическое моделирование помогает выйти из создавшегося положения. Математическое моделирование — это создание математической модели, ее исследование и распространение результатов на оригинал. Математическое описание объекта называют математической моделью. Математическая модель — это обычно система уравнений, а также неравенства, алгоритмы, иногда графики и таблицы и другие математические структуры, описывающие объект.

В рассматриваемом случае создание математической модели и математическое моделирование состоит в том, что устанавливают в лабораторных условиях в математической форме физико-химические (в основном кинетические) закономерности протекания химического процесса в зависимости от различных факторов, а также закономерности массопереноса и теплопереноса. А затем решением данной системы уравнений (обычно на ЭВМ) находят новые условия, в которых должен проводиться химико-технологический процесс в промышленном реакторе. Вот почему важно знать зависимость скорости реакции от различных факторов: концентрации реагентов и температуры. Эти закономерности устанавливаются в разделе химической кинетики — формальной кинетики. Вначале мы рассмотрим более простые закономерности для элементарных и формально простых гомогенных односторонних реакций.

§ IX.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс

Рассмотрим вначале элементарную бимолекулярную реакцию в закрытой системе:

$$A + B \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.1)}$$

При протекании отдельного акта элементарной стадии должен быть преодолен один (и только один) энергетический барьер (одно переходное состояние или один активированный комплекс, см. § VIII.2).

Очевидно, все молекулы A и B, участвующие в реакции (IX.1), суммарная энергия которых превышает на величину E и более их суммарную среднюю энергию в исходном состоянии, преодолевают при сближении (столкновении) этот энергетический барьер и прореагируют с образованием продуктов реакции (см. рис. VIII.2). Доля таких прореагировавших молекул будет пропорциональна вероятности их столкновения. А эта вероятность, как вероятность сложного события, пропорциональна произведению вероятностей того, что молекулы A и B одновременно окажутся в данной точке реакционного пространства (например, реакционного сосуда). С другой стороны, вероятность нахождения частицы A (и соответственно B) в данной точке пространства будет пропорциональна числу частиц в единице объема, т. е. концентрации. А вероятность одновременного присутствия частиц A и B в одной и той же точке (элементарном объеме) пространства пропорциональна произведению вероятности пребывания в этом объеме каждой из них, а последняя (вероятность) пропорциональна их концентрации.

Из этих соображений следует, что скорость w элементарной бимолекулярной реакции пропорциональна произведению концентраций c_A и c_B этих реагентов:

$$w=\frac{1}{(-1)}w^{(A)}=\frac{1}{(-1)}w^{(B)}=kc_Ac_B, \qquad \text{(IX.2)}$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; $w^{(A)}$ и $w^{(B)}$ — скорости образования исходных веществ, которые отрицательны; (-1) — стехиометрические коэффициенты исходных веществ (см. § VIII.4). Зависимость скорости реакции от температуры определяется (в основном) зависимостью от нее константы скорости реакции.

Если элементарная бимолекулярная реакция протекает между двумя одинаковыми молекулами A

$$2A \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.3)}$$

то вместо уравнения (IX.2) получим

$$w=bc_Ac_A=kc^2_A. \qquad \text{(IX.4)}$$

Из уравнений (IX.2) и (IX.4) видно, что *скорость бимолекулярных элементарных реакций пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени, равной абсолютному значению их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции* (закон действующих масс)*.

Обобщая эти рассуждения для любой элементарной реакции

$$a_1A_1+a_2A_2+a_3A_3 \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.5)}$$

можно, очевидно, написать

$$w=kc^{a_1}_{A_1}c^{a_2}_{A_2}c^{a_3}_{A_3} \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.6)}$$

где w — скорость элементарной реакции; k — константа скорости реакции; a_1, a_2, a_3 — стехиометрические коэффициенты (положительные значения)**.

---

*Эта закономерность была установлена в виде эмпирического обобщения норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1864 — 1867). Позже выяснилось, что этот закон строго и теоретически обоснованно справедлив только для элементарных реакций или для элементарных стадий сложных реакций.

**В дальнейшем символами a_i будем обозначать абсолютное (положительное) значение стехиометрических коэффициентов исходных веществ в отличие от обозначения ν_i, которое для исходных веществ имеет отрицательное значение.

Показатели степени a_1, a_2, a_3 в уравнении (IX.6) называют *порядками реакции по веществам* A_1, A_2, A_3 соответственно. Сумма

$$a = a_1 + a_2 + a_3 = \sum_i a_i \qquad \text{(IX.7)}$$

называется *общим* или *суммарным порядком реакции*. Следовательно, порядок реакции равен сумме показателей степеней для зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ. Для элементарной реакции он равен сумме (положительных значений) стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции (стадии.) Как отмечалось ранее, вероятность одновременной встречи четырех частиц практически равна нулю. Поэтому сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции и соответственно общий порядок элементарной реакции (стадии) не бывает больше трех:

$$a = \sum_i a_i \leqslant 3. \qquad \text{(IX.8)}$$

Зависимость скорости реакции от концентрации называется кинетическим уравнением. Для элементарной реакции может быть только шесть типов кинетических уравнений в соответствии с числом видов химических уравнений:

$$\begin{aligned}
&a=1 \quad && A \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_A; \\
&a=2 \quad \begin{cases} && A_1 + A_2 \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_{A_1}c_{A_2}; \\ && 2A \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_A^2; \end{cases} \\
&a=3 \quad \begin{cases} && A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_{A_1}c_{A_2}c_{A_3}; \\ && 2A_1 + A_2 \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_{A_1}^2 c_{A_2}; \\ && 3A \rightarrow \text{Продукты},\ w = kc_A^3 \end{cases}
\end{aligned} \qquad \text{(IX.9)}$$

Напомним, что почти все соотношения, полученные ранее (кроме § VIII.5), рассматривались нами для частного случая элементарной гомогенной односторонней реакции в закрытой системе, протекающей при постоянных объеме и температуре.

Как указывалось ранее, на практике известно очень мало строго доказанных элементарных реакций, т. е. реакций, протекающих в виде одной элементарной стадии. Тем не менее закон действующих масс до сих пор сохраняет свое важное значение и часто его называют постулатом химической кинетики для элементарных реакций. Дело в том, что если известен механизм сложной реакции (хотя бы наиболее вероятный), т. е. протекание сложной реакции по элементарным стадиям, то к каждой элементарной стадии применим закон действующих масс. Кроме того, закон действующих масс применим также к некоторым сложным реакциям. Например, реакция между водородом и иодом в газовой фазе, как говорилось ранее, не является элементарной реакцией, а состоит из трех стадий. Несмотря на это, она строго подчиняется закону действующих масс для реакций второго порядка.

Для моделирования химико-технологических процессов полезно ввести понятие *формально простых реакций*. В узком смысле это сложные реакции с очень неустойчивыми промежуточными веществами, поэтому такую последовательность элементарных стадий можно формально рассматривать как одну стадию. Для таких сложных реакций в определенном интервале измене-

ния концентрации исходных веществ на опыте часто оправдывается степенная зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, но только с показателями степени, отличными от стехиометрических. В широком смысле к формально простым реакциям относят любые сложные реакции, для которых кинетическое уравнение в требуемом интервале изменения концентраций может быть получено на опыте приближенно в виде степенной зависимости

$$w = kc_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} c_{A_3}^{n_3}, \qquad \text{(IX.10)}$$

где n_1, n_2, n_3 — порядок реакции по веществам A_1, A_2 и A_3. Общий порядок реакции $n = n_1 + n_2 + n_3$. При этом значения n_1, n_2 и n_3 могут быть не равны стехиометрическим коэффициентам, не обязательно имеют целочисленное значение и могут иметь значения больше четырех.

Формально простые кинетические уравнения типа (IX.10) обычно представляют собой интерполяционные формулы сложных химических реакций. Одной из причин получения дробных порядков может быть этот факт, что реакция идет по нескольким путям при получении одного и того же продукта. Так, например, для бензидиновой перегруппировки *о*-гидразотолуола (исходное вещество А) в кислой среде, которая катализируется ионом водорода, в определенном интервале изменения концентрации вещества А, получается выражение

$$w = k_{эфф} c_A c_{H^+}^{1,6}. \qquad \text{(IX.11)}$$

Изучение механизма этой реакции показало, что *о*-гидразотолуол перегруппировывается в кислой среде одновременно по двум путям с участием одного и двух ионов водорода (моно- и дипротонированные частицы) и выражение для суммарной скорости реакции имеет вид

$$w = k_1 c_A c_{H^+} + k_2 c_A c_{H^+}^2. \qquad \text{(IX.12)}$$

Поэтому порядок 1,6 в уравнении (IX.11) является усредненным значением, отражающим вклад каждого из двух путей в общее выражение для скорости реакции.

В металлокомплексном гомогенном катализе скорость реакции в определенных условиях и в ограниченном интервале изменения концентрации c_A исходного вещества может быть на основе опытных данных приближенно представлена выражением

$$w = kc_A^n;\ 0 < n < 1. \qquad \text{(IX.13)}$$

Изучение механизма этой реакции в тех же условиях позволяет получить выражение

$$w = \frac{k_2 c_A}{K + c_A}, \qquad \text{(IX.14)}$$

где k_2 и K — константы. Как видно, уравнение (IX.13) может рассматриваться как интерполяционное выражение для уравнения (IX.14) в определенном интервале изменения концентрации исходного вещества. Выражение типа (IX.10) для формально простых реакций имеет значение, когда целью исследования является установление формального уравнения для скорости реакции в виде степенной функции. Для выражений скорости сложных реакций вида (IX.14) «порядок реакции» и «порядок реакции по веществу» употреблять нецелесообразно.

В следующем параграфе будут рассматриваться кинетические уравнения формально простых реакций только с целочисленными значениями порядка реакции по веществам.

§ IX.3. Формальная кинетика элементарных и формально простых гомогенных односторонних реакций в закрытых системах

Получим выражения для зависимости концентрации исходного вещества от времени для элементарных и формально простых реакций первого, второго и третьего порядка: гомогенных, односторонних, в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

Для элементарной реакции (или стадии) *первого порядка*

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.15}$$

или для частного случая формально простой реакции первого порядка по веществу A_1, например

$$a_1\mathrm{A}_1 + a_2\mathrm{A}_2 \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.16}$$

(по веществу A_2 порядок реакции равен нулю, например, при избытке A_2), выражение для скорости реакции имеет вид

$$w = kc. \tag{IX.17}$$

Как отмечалось выше, для формально простой реакции стехиометрический коэффициент a_1 у вещества A_1 может не совпадать с порядком ($n=1$) реакции по этому веществу.

Скорость элементарной реакции (IX.15) связана со скоростью образования исходного вещества A соотношением (см. § VIII.4)

$$w = \frac{1}{(-1)}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}, \tag{IX.18}$$

где (-1) — стехиометрический коэффициент исходного вещества A в уравнении (IX.15). Подставляя это выражение в уравнение (IX.17) и опуская для простоты индекс A (или A_1), получаем

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc. \tag{IX.19}$$

Скорость формально простой реакции (IX.16) запишется как

$$w = \frac{1}{(-a_1)}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}.$$

Подстановка этого выражения в уравнение (IX.18) дает

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k'c;\ k' = a_1k. \tag{IX.20}$$

Разделив переменные в уравнении (IX.19), получим

$$k\,\mathrm{d}t = -\frac{\mathrm{d}c}{c}.$$

Интегрирование левой части этого уравнения в пределах от 0 до t и правой — в пределах от c_0 до c позволяет рассчитать константу скорости химической реакции и концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени:

$$kt=\ln\frac{c_0}{c};$$

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}; \qquad \text{(IX.21)}$$

$$c=c_0e^{-kt},$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества А, отвечающая моменту времени, равному нулю; c — концентрация этого вещества к моменту времени t. Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность (время)$^{-1}$, например, с$^{-1}$, мин$^{-1}$, ч$^{-1}$. Величина, обратная константе скорости реакции первого порядка, имеет размерность времени и называется средней продолжительностью жизни отдельной частицы.

Для характеристики скорости реакции первого порядка наряду с константой скорости часто пользуются *временем полупревращения* или *полураспада* $t_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Из уравнения (IX.21) при $c=0{,}5c_0$ получаем для времени полупревращения $t_{1/2}$ реакции первого порядка выражение ($\ln 2=0{,}693$)

$$t_{1/2}=\frac{0{,}693}{k}. \qquad \text{(IX.22)}$$

Как видно, время полупревращения для реакций первого порядка не зависит от количества или концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Доля распавшегося вещества (степень превращения) α согласно (IX.21) определяется по уравнению

$$-\ln(1-\alpha)=kt, \qquad \text{(IX.23)}$$

где $(1-\alpha)=c/c_0$ — доля вещества, которая к моменту времени t еще не успела прореагировать; $\alpha=(c_0-c)/c_0$ — доля распавшегося вещества к моменту времени t или степень превращения вещества. Для реакции первого порядка доля оставшегося или распавшегося вещества к моменту времени t не зависит от начального количества вещества.

При кинетическом изучении реакции первого порядка вместо концентраций можно использовать любые другие величины, которые меняются пропорционально концентрации, так как в уравнение (IX.21) входит отношение концентраций. Если в это уравнение подставить вместо концентрации пропорциональную ей величину, то коэффициент пропорциональности сократится и величина под логарифмом не изменится. Например, концентрации можно заменить через количество исходного вещества в системе:

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x},$$

где $a=c_0V$ — начальное количество вещества; $a-x=cV$ — количество вещества, которое осталось во всем объеме V системы к моменту времени t; x — количество прореагировавшего вещества.

Для формально простой реакции первого порядка (IX.16) в выражения (IX.21) — (IX.23) войдет константа скорости $k' = a_1 k$.

Для элементарной реакции (или стадии) *второго порядка*, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы

$$2A \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.24}$$

или для формально простой реакции второго порядка по веществу A_1, например

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.25}$$

предположим, что по веществу A_2 порядок равен нулю. Пишем для упрощения $c_{A_1} \equiv c$. Для элементарной реакции (IX.24)

$$w = k' c^2. \tag{IX.26}$$

В этом случае скорость реакции связана со скоростью образования исходного вещества A соотношением (см. гл. VIII)

$$w = \frac{1}{(-2)} \frac{dc}{dt}.$$

Подстановка этого соотношения в уравнение (IX.26) дает

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2; \; k = 2k'. \tag{IX.27}$$

Для формально простой реакции второго порядка (IX.25) находим

$$w = \frac{1}{(-a_1)} \frac{dc_{A_1}}{dt},$$

и соответственно

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \tag{IX.28}$$

где $k = a_1 k'$. Это уравнение совпадает по форме с (IX.27). В результате интегрирования уравнения (IX.27) получаем

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}. \tag{IX.29}$$

Размерность константы скорости второго порядка равна (концентрация)$^{-1}$ · (время)$^{-1}$; например, л/(моль · с). Отсюда следует, что значение константы скорости зависит от размерности, в которой выражено не только время, но и концентрация. Поэтому в реакциях второго порядка (и выше) нельзя при расчетах заменять концентрацию на пропорциональные ей величины. Кроме того, нужно иметь в виду, что найденные значения k в два раза больше значения k', входящего в кинетическое уравнение (IX.26) данной элементарной реакции, и в a_1 раз больше константы скорости рассматриваемой формально простой реакции в уравнении (IX.28).

Подставляя в (IX.29) $c = c_0 - c = 0{,}5c_0$, найдем время полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \tag{IX.30}$$

В реакциях второго порядка время полупревращения $t_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Уравнения (IX.29) и (IX.30) мы получим также и в том случае, если реагируют между собой разные частицы согласно уравнению реакции (IX.31) (см. ниже), но концентрации обоих веществ одинаковы ($c_1 = c_2 = c$).

Если в элементарной реакции второго порядка реагируют две различные частицы

$$A_1 + A_2 \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.31)}$$

причем концентрации веществ A_1 и A_2 разные, то выражение для скорости реакции можно представить в виде

$$w = kc_1c_2, \qquad \text{(IX.32)}$$

где скорость элементарной реакции (IX.31) связана со скоростью образования веществ A_1 и A_2 соотношением (см. § VIII.4)

$$w = \frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{(-1)}\frac{dc_2}{dt}.$$

Подставляя это соотношение в уравнение (IX.32), получаем

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2. \qquad \text{(IX.33)}$$

Учитывая, что $c_1 = c_{10} - x$ и $c_2 = c_{20} - x$, уравнение (IX.33) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{10} - x)(c_{20} - x), \qquad \text{(IX.34)}$$

где c_{10} и c_{20} — начальные концентрации веществ A_1 и A_2; x — уменьшение концентрации веществ A_1 или A_2 к моменту времени t.

Преобразуем уравнение (IX.34) к виду

$$k\,dt = \frac{dx}{(c_{10} - x)(c_{20} - x)}$$

или

$$k\,dt = \frac{dx}{c_{10} - c_{20}}\left(\frac{1}{c_{10} - x} - \frac{1}{c_{20} - x}\right). \qquad \text{(IX.35)}$$

В результате интегрирования последнего уравнения по t от 0 до t и по x от 0 до x получим после небольших преобразований

$$k = \frac{1}{t(c_{10} - c_{20})} \ln \frac{c_{20}(c_{10} - x)}{c_{10}(c_{20} - x)}. \qquad \text{(IX.36)}$$

Подстановкой $x = c_{10}\alpha$ в уравнение (IX.36) выразим k через степень превращения α. Обозначив $\beta = c_{20}/c_{10}$, получим

$$k = \frac{1}{tc_{10}(1 - \beta)} \ln \frac{\beta(1 - \alpha)}{(\beta - \alpha)}. \qquad \text{(IX.37)}$$

Для формально простой реакции первого порядка по обоим исходным веществам

$$a_1A_1 + a_2A_2 \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.38}$$

получаем выражение для скорости реакции

$$w = \frac{1}{(-a_1)}\frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{(-a_2)}\frac{dc_2}{dt}.$$

Отсюда

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1c_1c_2;\ k_1 = a_1k;$$

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2c_1c_2;\ k_2 = a_2k. \tag{IX.39}$$

Подстановка в первое уравнение (IX.39) $c_1 = c_{10} - x_1$ и $c_2 = c_{20} - \frac{a_2}{a_1}x_1$ дает

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_{10} - x_1)\left(c_{20} - \frac{a_2}{a_1}x_1\right), \tag{IX.40}$$

где x_1 — уменьшение концентрации вещества A_1, а коэффициент a_2/a_1 получается потому, что a_1 моль вещества A_1 согласно уравнению реакции (IX.38) реагирует с a_2 молей вещества A_2. Интегрирование этого уравнения приводит к выражению, которое отличается от уравнения (IX.37) значениями некоторых коэффициентов:

$$k_1 = \frac{1}{t\left(c_{20} - \frac{a_1}{a_2}c_{10}\right)} \ln \frac{c_{20}(c_{10} - x0)}{c_{10}\left(c_{20} - \frac{a_2}{a_1}x\right)}. \tag{IX.41}$$

Для элементарной реакции *третьего порядка*

$$3A \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.42}$$

или

$$A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.43}$$

при одинаковых начальных концентрациях исходных веществ A_1, A_2 и A_3 получим, учитывая, что $c_1 = c_2 = c_3 = c$ в любой момент времени (так как вещества A_1, A_2 и A_3 реагируют с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами):

$$w = k'c^3. \tag{IX.44}$$

Для скорости реакции (IX.42) справедливо соотношение

$$w = \frac{1}{(-3)}\frac{dc}{dt}.$$

Отсюда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3;\ k = 3k'. \tag{IX.45}$$

Соответственно для реакции (IX.43) имеем

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_2}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_3}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc}{dt}.$$

Отсюда

$$-\frac{dc}{dt}=kc^3;\ k=k'. \tag{IX.46}$$

Разделив переменные в уравнении (IX.45) или (IX.46), получаем выражение

$$k\,dt=-\frac{dc}{c^3}. \tag{IX.47}$$

В результате интегрирования этого дифференциального уравнения в пределах от 0 до t и от c_0 до c находим

$$k=\frac{1}{t}\frac{c_0^2-c^2}{2c_0^2c^2}. \tag{IX.48}$$

Подставляя в (IX.48) $c=c_0-c=0{,}5c_0$, получаем выражение для времени полупревращения

$$t_{1/2}=\frac{3}{2kc_0^2}. \tag{IX.49}$$

В реакциях третьего порядка типа (IX.42) — (IX.43) время полупревращения обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходных веществ (при условии, что начальные концентрации исходных веществ равны между собой). Как видно, константа скорости третьего порядка имеет размерность (время)$^{-1}\cdot$(концентрация)$^{-2}$, например, л$^2\cdot$моль$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Заметим, что для элементарной реакции третьего порядка вида

$$A_1+2A_2\rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.50}$$

или

$$2A_1+A_2\rightarrow \text{Продукты} \tag{IX.51}$$

при одинаковых начальных концентрациях A_1 и A_2 ($c_{10}=c_{20}=c_0$) скорость реакции (IX.50) равна

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1c_2^2. \tag{IX.52}$$

или

$$\frac{dx}{dt}=k(c_0-x)(c_0-2x)^2. \tag{IX.53}$$

Соответственно для реакции (IX.51)

$$w=\frac{1}{(-2)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1^2c_2, \tag{IX.54}$$

или

$$\frac{dx}{dt}=2k(c_0-x)^2\left(c_0-\frac{x}{2}\right), \tag{IX.55}$$

где x — изменение концентрации вещества A_1.

Для элементарной реакции (IX.43) третьего порядка в случае разных начальных концентраций веществ WA_1, A_2 и A_3 уравнение для скорости реакции выражается как

$$w=\frac{dx}{dt}=kc_1c_2c_3,$$

или

$$\frac{dx}{dt}=k(c_{1,0}-x)(c_{2,0}-x)(c_{3,0}-x). \qquad \text{(IX.56)}$$

Интегрирование уравнений (IX.53), (IX.55) и (IX.56) приводит к выражениям, которые отличаются от уравнения (IX.48). Кинетические уравнения для формально простых реакций третьего порядка рассматриваться не будут, так как они редко встречаются.

Пример IX.1. Получить выражение для кинетических кривых при протекании элементарной практически односторонней реакции второго порядка: $A+B \rightarrow C$ в закрытой системе в изотермических условиях. Начальные концентрации исходных веществ не одинаковы. Продукт реакции в начальный момент времени в реакционной смеси отсутствует. Оценить значения концентраций всех трех веществ через 2 мин после начала реакции, если начальные концентрации исходных веществ A и B равны соответственно: $c_{10}=5$ моль/л; $c_{20}=4$ моль/л. Константу скорости реакции вычислить из условия, что концентрация c_2 вещества B уменьшается в 2 раза через 0,5 мин после начала реакции. Через сколько минут реакция практически закончится ($c_2=0{,}01c_{20}$)?

Решение. Уменьшение x моль/л концентрации каждого из исходных веществ, равное увеличению концентрации продукта реакции ($c_3=x$), находим из уравнения (IX.36). Обозначим

$$\ln z=(c_{10}-c_{20})kt.$$

После небольших преобразований получим из уравнения (IX.36) выражение для вычисления x:

$$\frac{z-1}{(z/c_{20}-1/c_{10})}. \qquad \text{(а)}$$

Отсюда

$$c_3=x;\ c_1=c_{10}-x;\ c_2=c_{20}-x. \qquad \text{(б)}$$

Оценив константу скорости k по уравнению (IX.36) на основе приведенных данных, имеем:

$$k=2\ln 1{,}2=0{,}364.$$

Кинетические кривые для всех компонентов реакции представлены на рис. VIII.3, *б*. Значения концентраций при $t=2$ мин равны: $c_3=x=3{,}365$ моль/л; $c_2=0{,}635$ моль/л; $c_1=1{,}635$ моль/л.

Реакция практически закончится по истечении времени (при $x=3{,}96$ моль/л):

$$t=(1/0{,}364)\ln(4\cdot 1{,}04/5\cdot 0{,}04)=8{,}34 \text{ мин}.$$

§ IX.4. Способы определения порядка реакции и константы скорости реакции для элементарных и формально простых реакций в закрытых системах

Рассмотрим формально простую реакцию n_1-го порядка по A_1 и n_2 по A_2:

$$a_1A_1+a_2A_2 \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.57)}$$

Зависимость скорости этой реакции от концентрации исходных веществ описывается выражением

$$w=\frac{1}{(-a_1)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1^{n_1}c_2^{n_2}. \qquad \text{(IX.58)}$$

Общий (суммарный) порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам:

$$n = n_1 + n_2. \qquad \text{(IX.59)}$$

Если реакция (IX.57) является элементарной или формально простой, но подчиняется кинетическому уравнению для элементарной реакции, то порядок реакции по веществам A_1 и A_2 равен стехиометрическим коэффициентам в уравнении, а общий порядок равен их сумме: $a = a_1 + a_2$. Удобно сначала определить порядок реакции по отдельным веществам, а потом общий порядок реакции по уравнению (IX.59). Для того чтобы скорость реакции в уравнении (IX.58) зависела в явном виде только от концентрации одного из исходных веществ, обычно используют способ избыточных концентраций.

Способ избыточных концентраций. Проводим реакцию (IX.57) сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с веществом A_1 избыточна. При протекании реакции считаем, что меняется только концентрация вещества A_1, а концентрация вещества A_2 остается практически постоянной и ее можно ввести в постоянный коэффициент. При этом уравнение (IX.58) примет вид

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1^{n_1}, \qquad \text{(IX.60)}$$

где

$$k_1 = a_1 k c_{20}^{n_2}. \qquad \text{(IX.61)}$$

Затем проводим реакцию при избытке концентрации вещества A_1 по сравнению с веществом A_2. Тогда уравнение (IX.58) преобразуется к виду

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_2^{n_2}, \qquad \text{(IX.62)}$$

где

$$k_2 = a_2 k c_{10}^{n_1}. \qquad \text{(IX.63)}$$

Рассчитывая порядок реакции по данному исходному веществу одним из перечисленных ниже способов, определяем общий порядок реакции по формуле (IX.59). По уравнениям (IX.61) и (IX.63) можно вычислить k_1 и k_2, а затем константу скорости реакции

$$k = \frac{k_1}{a_1 c_{20}^{n_2}} = \frac{k_2}{a_2 c_{10}^{n_1}}. \qquad \text{(IX.64)}$$

Способы расчета порядка реакции по данному веществу подразделяются на дифференциальные и интегральные. Рассмотрим некоторые из них.

Дифференциальный способ. При расчетах этим способом используем расчетные данные для зависимости скорости реакции от времени (кинетическое уравнение). На опыте, как правило, получают зависимость концентрации компонента от времени (кинетическая кривая). Скорость реакции определяется по графику этой зависимости при помощи графического дифференцирования путем проведения касательных в разных точках к кинетической кривой. Тангенс угла этой касательной равен производной от концентрации по времени, т. е. скорости реакции по данному веществу (скорости образования этого вещества) в данный момент времени.

Способ логарифмирования. Пусть зависимость скорости реакции по 1-му веществу (см. уравнение IX.60) от времени (скорость образования исходного

вещества) при избыточных концентрациях всех других исходных веществ выражается уравнением

$$w^{(1)}=\frac{dc_1}{dt}=(-1)w=(-1)k_1c_1^{n_1};$$

или

$$-w^{(1)}=k_1c_1^{n_1}, \qquad \text{(IX.65)}$$

где n_1 — порядок реакции по первому веществу. Прологарифмируем это выражение:

$$\ln(-w^{(1)})=\ln k_1+n_1\ln c_1. \qquad \text{(IX.66)}$$

В связи с тем, что скорость реакции по исходному веществу является отрицательной величиной, значение $(-w^{(1)})$ положительно.

На графике в координатах $\ln(-w^{(1)})-\ln c_1$ опытные точки для разных моментов времени, в случае справедливости уравнений (IX.65) и (IX.66), должны расположиться на прямой линии. Отрезок на оси ординат на этом графике дает значение $\ln k_1$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n_1 по первому веществу. При таком расчете порядок по веществу может получиться и нецелочисленным. Если точки, найденные по опытным данным для кинетической кривой, не располагаются на прямой, то это указывает на то, что уравнение (IX.66) или (IX.65) не соответствует опытным данным, т. е. что скорость реакции зависит от концентрации рассматриваемого вещества по более сложной зависимости, чем степенной закон.

Известны и другие дифференциальные способы. Их достоинством является простота расчета. Основной недостаток заключается в большой погрешности при оценке тангенса угла наклона касательной в разных точках кинетической кривой и, следовательно, большая погрешность при оценке скорости реакции. Более точные результаты дают интегральные способы.

Интегральные способы. В этих способах для расчетов используют выражения для зависимости концентрации вещества от времени (уравнения кинетических кривых), полученные опытным путем или после интегрирования уравнений вида

$$-\frac{dc}{dt}=kc^n, \qquad \text{(IX.67)}$$

или

$$k\,dt=-\frac{dc}{c^n}. \qquad \text{(IX.68)}$$

Напомним, что при всех рассматриваемых способах расчета мы получаем опытные данные по зависимости концентрации рассматриваемого вещества от времени в условиях избыточных концентраций всех исходных веществ, кроме исследуемого. В дальнейших выкладках для упрощения вместо k_1 в уравнении (IX.60) будем писать просто k.

Рассмотрим четыре интегральных способа. Первые два способа можно применять только в случае целочисленных значений порядка реакции по данному веществу.

Способ подстановки. Интегрируя уравнение (IX.67) в пределах от 0 до t и от c_0 до c при $n=1, 2, 3$, получаем (см. § IX.3)

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \text{ при } n=1; \tag{IX.69}$$

$$kt = \frac{c_0 - c}{c_0 c} \text{ при } n=2; \tag{IX.70}$$

$$kt = \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2} \text{ при } n=3, \tag{IX.71}$$

где c_0 — начальная концентрация. Подставляя в эти уравнения опытные значения концентрации исследуемого вещества в разные моменты времени протекания реакции, вычисляем значения k. Если расчетные k, например, по уравнению (IX.70) остаются постоянными, то это означает, что порядок реакции по этому веществу равен двум.

Графический способ. Перепишем уравнения (IX.69), (IX.70) и (IX.71) в виде

$$\ln c = \ln c_0 - kt \text{ при } n=1; \tag{IX.72}$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \text{ при } n=2; \tag{IX.73}$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + kt \text{ при } n=3. \tag{IX.74}$$

Как видно из этих уравнений, график, построенный по опытным данным для концентраций рассматриваемого исходного вещества в разные моменты времени протекания реакции, будет выражаться прямой линией в разных координатах в зависимости от порядка данной реакции по веществу. А именно, при $n=1$ — в координатах $\ln c - t$; при $n=2$ — в координатах $\frac{1}{c} - t$; при $n=3$ — в координатах $\frac{1}{c^2} - t$. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным на графике в координатах $1/c^2 - t$, то это означает, что порядок реакции по рассматриваемому веществу составляет три.

Способ определения времени полупревращения. Подставляя в уравнения (IX.69), (IX.70) и (IX.71) $c = 0{,}5c_0$, получаем

$$kt_{1/2} = \ln 2 \text{ при } n=1; \tag{IX.75}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{c_0} \text{ при } n=2; \tag{IX.76}$$

$$kt_{1/2} = \frac{3}{2c_0^2} \text{ при } n=3. \tag{IX.77}$$

Проводим несколько опытов при разных начальных концентрациях и определяем время полупревращения исследуемого исходного вещества. Как видно из этих уравнений, при $n=1$ время полупревращения не зависит от начальной концентрации исследуемого вещества; при $n=2$ — обратно пропорционально начальной концентрации; при $n=3$ — обратно пропорционально квадрату начальной концентрации. Таким образом, по характеру зависимости $t_{1/2}$ от

c_0 можно легко оценить порядок реакции n по веществу. Напомним, что и в этом способе другие исходные вещества, кроме исследуемого, находятся в избыточных концентрациях.

Если порядок реакции нецелочисленный, то лучше в рамках этого способа применить такой прием. Обобщая уравнения (IX.75) — (IX.77), получим для любого n

$$t_{1/2}=\frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}, \tag{IX.78}$$

где const зависит от n*. Прологарифмируем это уравнение при двух значениях c_0 и $t_{1/2}$ (при данном n) и вычтем из второго уравнения первое. При этом const сократится. После небольшого преобразования получим выражение

$$n=\frac{\lg t''_{1/2}-\lg t'_{1/2}}{\lg c''_0-\lg c'_0}+1, \tag{IX.80}$$

из которого определяется n, если знать время полупревращения при двух различных начальных концентрациях вещества (способ Вант-Гоффа).

Способ Эмануэля — Кнорре. Интегрирование уравнения (IX.68) в пределах от 0 до t и от c_0 до c приводит к выражению

$$kt=\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{c^{n-1}}-\frac{1}{c_0^{n-1}}\right), \tag{IX.81}$$

или, вынося $1/c_0^{n-1}$ за скобки и обозначая

$$z=\left(\frac{c}{c_0}\right)^{n-1}, \tag{IX.82}$$

получаем

$$kt=\frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}}\left(\frac{1}{z}-1\right). \tag{IX.83}$$

Напишем это уравнение для двух значений t и z и разделим второе на первое:

$$\frac{t''}{t'}=\frac{\frac{1}{z''}-1}{\frac{1}{z'}-1}. \tag{IX.84}$$

Выберем из опытной кинетической кривой такие две точки, чтобы $c''=(c')^2$ или, соответственно, $z''=(z')^2$. Тогда из уравнения (IX.84) получим

$$\frac{t''}{t'}=\frac{1}{z'}+1. \tag{IX.85}$$

---

*Значение const может быть определено из уравнения (IX.78) после подстановки в него значения $t_{1/2}$ из уравнения (IX. 83) при $z=0{,}5^{n-1}$

$$\text{const}=\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}. \tag{IX.79}$$

Однако для расчета по уравнению (IX.80) значение const не имеет значения, так как она сокращается.

Подставляя значение z из выражения (IX.82) и учитывая, что $c/c_0=1-\alpha$, получаем из (IX.85)

$$n=1+\frac{\ln[t'/(t''-t')]}{\lg(1-\alpha')}. \qquad \text{(IX.86)}$$

Зная t', t'' и α', рассчитываем n. При этом не имеет значения, является ли n целочисленным или нецелочисленным.

§ IX.5. Формальная кинетика элементарных и формально простых реакций в открытых системах

Рассмотрим формальную кинетику элементарных и формально простых реакций в процессах (реакторах) идеального вытеснения и идеального смешения при стационарном (установившемся) процессе.

В реакторе идеального вытеснения (в форме цилиндра) все частицы в элементарном объеме потока движутся с одинаковой скоростью. Поэтому этот элементарный объем можно рассматривать как замкнутую систему и использовать для скорости реакции (IX.57) соответствующие выражения для этих систем*:

$$w=\frac{1}{(-a_1)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1^{n_1}c_2^{n_2}, \qquad \text{(IX.87)}$$

где c_1, c_2 — концентрации исходных веществ в любой момент времени; a_1 — стехиометрический коэффициент для вещества A_2.

Порядок реакции и константу скорости реакции определяем по опытным данным, полученным в реакторе идеального вытеснения (см. § IX.4). Рассмотрим элементарную или формально простую реакцию первого порядка в реакторе идеального вытеснения

$$A \rightarrow B \qquad \text{(IX.88)}$$

Скорость реакции выразится как

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1. \qquad \text{(IX.89)}$$

При интегрировании уравнения (IX.89) примем за момент времени начала реакции время вхождения реакционной смеси в аппарат ($t=0$), а за конец реакции — время выхода реакционной смеси (элементарного объема с реакционной смесью, который движется вместе с потоком) из аппарата (рис. IX.1, *а*). Этот промежуток времени называется временем пребывания реакционной смеси в аппарате. В случае реактора идеального вытеснения оно оказывается для всех частиц реакционной смеси одинаковым и равно

$$\bar{t}=\frac{V_a}{v}, \qquad \text{(IX.90)}$$

где V_a — объем аппарата; v — объемная скорость движения потока через аппарат (например, кубометров газа в 1 ч).

*Элементарный объем при перемещении его через реактор считаем постоянным; например, полагаем, что реагенты находятся в избытке инертного газа. При этом условии, если реакция протекает с изменением числа молей, изменением объема можно пренебречь.

Интегрирование уравнения (IX.89) в пределах от 0 до $\bar{t}$ и от c_{10} до $c_{1к}$ приводит к выражению

$$c_{1к} = c_{10} e^{-k\bar{t}}, \tag{IX.91}$$

где $c_{1к}$ — концентрация вещества А при выходе потока с реакционной смесью из аппарата идеального вытеснения (рис. IX.1, *б*).

Степень превращения вещества А определяем из соотношения

$$\alpha = 1 - \frac{c_{1к}}{c_{10}}. \tag{IX.92}$$

Это так называемый поверочный расчет аппарата, когда объем аппарата $V_а$ задан и нужно оценить его производительность (обратная задача).

При проектном расчете, наоборот, степень превращения вещества (выход продукта) α считается заданной, а нужно определить объем аппарата $V_а$, т. е. неизвестной величиной является время пребывания реакционной смеси в аппарате (прямая задача). При этом из формулы (IX.92) получаем

$$\bar{t} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-\alpha}. \tag{IX.93}$$

Определив $\bar{t}$, объем аппарата рассчитывают из соотношения (IX.90):

$$V_а = \bar{t} v. \tag{IX.94}$$

В случае формально простой реакции второго порядка, например

$$A \rightarrow B, \tag{IX.95}$$

интегрирование выражения для скорости реакции

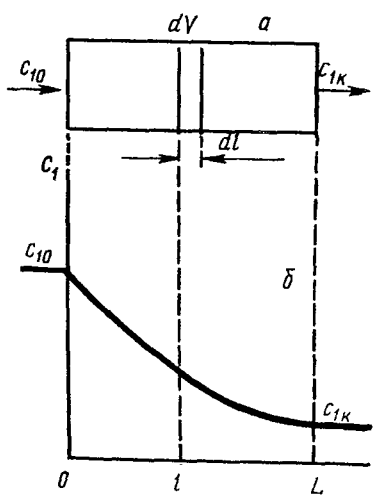


Рис. IX.1. Реакция в аппарате идеального вытеснения (*а*) и изменение концентрации исходного вещества в реакционной смеси вдоль длины аппарата (*б*)

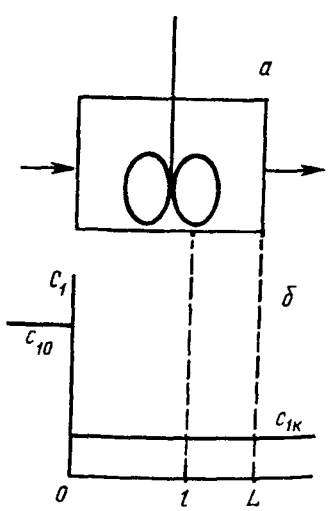


Рис. IX.2. Реакция в аппарате идеального смешения (*а*) и изменение концентрации исходного вещества в реакционной смеси вдоль длины аппарата (*б*)

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_1}{dt}=kc_1^2 \qquad (IX.96)$$

приводит к выражению (см. § IX.3):

$$c_{1к}=\frac{c_0}{1+k\bar{t}c_{10}} \qquad (IX.97)$$

или

$$\alpha=\frac{k\bar{t}c_{10}}{1+k\bar{t}c_{10}}. \qquad (IX.98)$$

Определяя в проектном расчете $\bar{t}$ из уравнения (IX.98), получаем

$$\bar{t}=\frac{\alpha}{kc_{10}(1-\alpha)}. \qquad (IX.99)$$

Объем аппарата рассчитывается из соотношения (IX.94).

Рассмотрим теперь реактор идеального смешения (рис. IX.2, *а*). В этом реакторе реакционная смесь, поступающая в аппарат, энергично перемешивается и при установившемся процессе концентрация в любой точке аппарата одинакова и не меняется во времени (рис. IX.2, *б*). При этом концентрация уменьшается скачком при входе реакционной смеси в аппарат, а смесь, выходящая из аппарата, имеет такой же состав, как и смесь в любом месте аппарата (при установившемся, стационарном процессе).

В этом случае вводят понятие среднего времени пребывания реакционной смеси в аппарате

$$\bar{t}=\frac{V_a}{v}, \qquad (IX.100)$$

хотя, в действительности, время пребывания различных частиц в аппарате неодинаково. Одни частицы при перемешивании быстро уносятся потоком к выходу из аппарата; другие долгое время перемещаются внутри аппарата.

Как отмечалось ранее (§ VIII.5), в реакторе идеального смешения нельзя пользоваться понятием скорости реакции, как изменения концентрации в единицу времени, поэтому нужно пользоваться балансом по какому-либо веществу (например, по 1-му веществу). При стационарном процессе этот баланс имеет вид

$$vc_{10}-vc_{1к}+V_a w^{(1)}=0, \qquad (IX.101)$$

где $w^{(1)}$ — скорость образования исходного вещества A_1 или скорость реакции по этому веществу (отрицательная величины). Разделив обе части уравнения на объемную скорость входящего (или выходящего) потока и используя соотношение (IX.100), получаем

$$c_{10}-c_{1к}+\bar{t}w^{(1)}=0. \qquad (IX.102)$$

Из этого уравнения можно вычислить концентрацию исходного вещества А в потоке, выходящем из реактора идеального смешения, если выразить скорость образования вещества А $w^{(1)}$ через концентрации.

Для реакции первого порядка (IX.88) скорость образования вещества A связана с его концентрацией соотношением

$$w^{(1)}=(-1)w=-kc_{1к}. \qquad \text{(IX.103)}$$

Подставляя это выражение для $w^{(1)}$ в уравнение (IX.102), получаем при стационарном режиме протекания реакции выражение

$$c_{10}-c_{1к}-k\bar{t}c_{1к}=0. \qquad \text{(IX.104)}$$

Отсюда

$$c_{1к}=\frac{c_{10}}{1+k\bar{t}}, \qquad \text{(IX.105)}$$

а степень превращения исходного вещества A при выходе реакционной смеси из реактора равна

$$\alpha=1-\frac{c_{1к}}{c_{10}}=\frac{k\bar{t}}{1+k\bar{t}}. \qquad \text{(IX.106)}$$

Концентрацию продукта B (2-го вещества), выходящего из реактора, найдем из соотношения

$$c_{1к}+c_{2к}=c_{10}+c_{20}, \qquad \text{(IX.107)}$$

смысл которого состоит в том, что число молей во время реакции не меняется. Такая сумма (в данном случае $c_{1к}+c_{2к}$) называется инвариантом реакции. Из уравнений (IX.107) и (IX.105) получаем для концентрации продукта B в выходящей из аппарата реакционной смеси выражение

$$c_{2к}=c_{20}-\frac{c_{10}k\bar{t}}{1+k\bar{t}}. \qquad \text{(IX.108)}$$

При проектном расчете оцениваем среднее время пребывания реакционной смеси в аппарате из уравнения (IX.106)

$$\bar{t}=\frac{\alpha}{k(1-\alpha)}, \qquad \text{(IX.109)}$$

а объем аппарата — из соотношения (IX.100).

§ IX.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Определение энергии активации

Скорость реакции сильно зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (273 — 373 К), увеличение температуры на 10 К вызывает, как правило, увеличение скорости реакции в 3 — 4 раза (правило Вант-Гоффа).

Для большинства реакций зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры выражается экспоненциальной зависимостью

$$k=Ae^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(IX.110)}$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации. Эта зависимость была установлена в конце XIX в. голландским ученым Аррениусом для элементарных химических реакций. Строгим путем эта зависимость для элементарных реакций получается из теории переходного состояния (активированного комплекса) (см. § XI.2). Энергия активации приближенно равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии исходных веществ (рис. IX.3). Энергия активации, как правило, не зависит от температуры. До последнего времени энергия активации рассматривалась в теории кинетики как эмпирическая постоянная. Но теперь появилась возможность ее приближенной оценки для некоторых простых реакций с помощью квантовой химии (см. § IX.8). Энергия активации прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций связана с тепловым эффектом реакции ΔH соотношением

$$E_1 - E_2 = \Delta H. \qquad \text{(IX.111)}$$

Если реакция эндотермическая и $\Delta H > 0$, то $E_1 > E_2$ и энергия активации прямой реакции больше обратной. Если реакция экзотермическая, то $E_1 < E_2$, т. е. энергия активации прямой реакции меньше обратной (см. рис. IX.3).

Предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости элементарных реакций может быть вычислен теоретически из молекулярно-кинетической теории (для бимолекулярных реакций) и из статистической термодинамики (см. § XI.3). Из этих расчетов следует, что предэкспоненциальный множитель слегка зависит от температуры, но для большинства кинетических расчетов его можно считать приблизительно постоянным, так как экспоненциальный член в уравнении (IX.1) зависит от температуры значительно сильнее.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса (IX.110) сделан только для элементарных реакций. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также удовлетворительно подчиняется этому уравнению. Однако нужно иметь в виду, что для сложных реакций энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса часто не имеют определенного физического смысла. Существуют реакции, для которых уравнение Аррениуса (IX.110) не оправдывается.

Рассмотрим способы расчета энергии активации E и предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса по опытным данным.

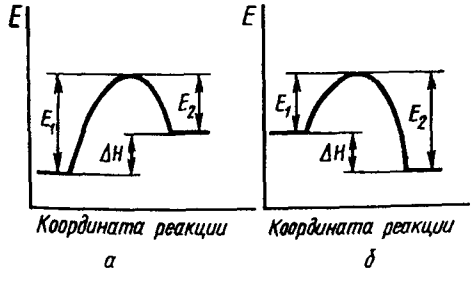


Рис. IX.3. Взаимосвязь между энергией активации прямой и обратной реакции и тепловым эффектом реакции:

а — эндотермическая реакция; *б* — экзотермическая реакция

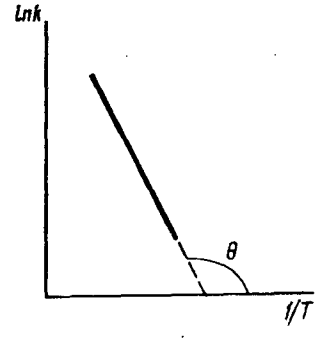


Рис. IX.4. Определение энергии активации по уравнению Аррениуса

Прологарифмируем уравнение Аррениуса (IX.110):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R}\frac{1}{T}. \qquad \text{(IX.112)}$$

Если это уравнение справедливо, то на графике в координатах $\ln k - 1/T$ опытные точки располагаются на прямой линии, под углом Θ к оси абсцисс и с угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона), равным E/R, откуда $E = R\,\mathrm{tg}\,\Theta$ (рис. IX.4). А предэкспоненциальный множитель определяется из уравнения (IX.112):

$$\ln A = \ln k + \frac{E}{R}\frac{1}{T}. \qquad \text{(IX.113)}$$

Скорость реакции w определяют при нескольких температурах, и если известен кинетический закон реакции при одной температуре [например, выражение (IX.13)], то вычисляют константу скорости реакции при разных температурах:

$$k = \frac{w}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}}. \qquad \text{(IX.114)}$$

Изменением концентрации исходных веществ с температурой обычно пренебрегают.

Можно рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель также аналитически. Для этого напишем уравнение (IX.112) для температур T_1 и T_2 и вычтем первое уравнение из второго:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(IX.115)}$$

Отсюда

$$E = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \qquad \text{(IX.116)}$$

Предэкспоненциальный множитель A рассчитываем по формуле (IX.113).

Для некоторых реакций опытные данные на графике в координатах $\ln k - 1/T$ располагаются на кривой линии, что указывает на отклонение температурной зависимости константы скорости реакции от уравнения Аррениуса. Криволинейность этого графика можно иногда интерпретировать как непостоянство при разных температурах (эффективной) энергии активации реакции.

§ IX.7. Неизотермическая кинетика. Определение кинетических параметров

В данном параграфе будет рассмотрен частный случай неизотермической кинетики, а именно, только использование ее для определения кинетических параметров — порядка реакции по веществу, энергии активации и предэкспоненциального множителя.

При проведении эксперимента для этих целей температура в процессе протекания реакции повышается с постоянной скоростью, т. е. меняется линейно со временем:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \Theta = \mathrm{const}. \qquad \text{(IX.117)}$$

Рассмотрим в качестве примера одностороннюю элементарную реакцию первого порядка:

$$B \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(IX.118)}$$

Кинетическое уравнение реакции (IX.118) будет иметь вид (индекс B у величин c_B, $c_{B,0}$, n_B, α_B для простоты опускаем)

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc}{dt}=kc^n;\ -\frac{dc}{dt}=kc^n, \qquad \text{(IX.119)}$$

где c — концентрация вещества B в момент времени t; n — порядок реакции по веществу B.

Преобразуем левую часть уравнения (IX.119):

$$\frac{dc}{dt}=\frac{dc}{dT}\frac{dT}{dt}=\frac{dc}{dT}\Theta;\ \Theta=\frac{dT}{dt} \qquad \text{(IX.120)}$$

и, подставив константу скорости из уравнения Аррениуса (IX.110), получим

$$-\frac{dc}{dT}\Theta=Ae^{-\frac{E}{RT}}c^n. \qquad \text{(IX.121)}$$

Выразим концентрацию вещества B и ее производную по температуре через степень превращения α вещества B:

$$c=c_0(1-\alpha);\ \frac{dc}{dT}=-c_0\gamma, \qquad \text{(IX.122)}$$

где c_0 — начальная концентрация вещества A (при $t=0$); $\gamma=\frac{d\alpha}{dT}$ — температурный коэффициент степени превращения.

С учетом соотношений (IX.122) уравнение (IX.121) преобразуется к виду

$$\gamma\Theta=Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^n c_0^{n-1}. \qquad \text{(IX.123)}$$

В результате эксперимента получаем зависимости $\alpha-T(t)$ и $\gamma-T(t)$ (рис. IX.5).

Как видно, график $\alpha-T$ изображается S-образной кривой, а график $\gamma-T$ — кривой с максимумом (в точке перегиба на кривой $\alpha-T$). На каждом графике представлены две кривые, полученные при двух разных скоростях Θ_1 и Θ_2 изменения температуры (рис. IX.5, кривые *1* и *2*).

Из этих графиков можно по уравнению (IX.123) определить кинетические параметры реакции n, E и A. Для этого напишем уравнение (IX.123) два раза при разных значениях Θ, T, γ, α и разделим их друг на друга:

$$\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1}=e^{\frac{E}{R}\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}}\left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right)^n. \qquad \text{(IX.124)}$$

После логарифмирования

$$\ln\frac{\gamma_2\Theta_2}{\gamma_1\Theta_1}=\frac{E}{R}\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}+n\ln\left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}\right). \qquad \text{(IX.125)}$$

Для определения параметра n находят на кривых *1* и *2* при разных значениях Θ две точки при одинаковых температурах на обоих графиках. При этом в уравнении (IX.125) $T_2 - T_1 = 0$, причем из опыта известны шесть величин: Θ_1, α_1, γ_1 и Θ_2, α_2, γ_2. После небольшого преобразования получаем

$$n = \ln \frac{\Theta_2 \gamma_2}{\Theta_1 \gamma_1} \left[\ln \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1} \right]^{-1}. \qquad \text{(IX.126)}$$

Уравнение (IX.126) позволяет определить порядок реакции n по веществу В.

Для определения энергии активации E находим на графике $\alpha - T$ две точки с одинаковыми значениями α на кривых *1* и *2* при разных скоростях изменения температуры (рис. IX.5), а по графикам $\gamma - T$ — значения γ_1 и γ_2 при этих же температурах. Из опыта известны Θ_1, γ_1, T_1 и Θ_2, γ_2, T_2. Из уравнения (IX.125) получаем

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Theta_2 \gamma_2}{\Theta_1 \gamma_1}. \qquad \text{(IX.127)}$$

Преимуществом расчета энергии активации E по уравнению (IX.127) является то, что для ее определения не нужно знать порядок реакции n по веществу В.

Можно оценить энергию активации также по опытным данным при одной скорости изменения температуры, например по кривой *1* на рис. IX.5, но при двух температурах. Тогда в уравнении (IX.125) $\Theta_1 = \Theta_2$ и из графиков находим T_1, α_1, γ_1 и T_2, α_2, γ_2. С учетом сказанного из уравнения (IX.125) получаем

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - n \ln \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1} \right). \qquad \text{(IX.128)}$$

После того как по уравнениям (IX.126) и (IX.127) или (IX.128) найдены значения n и E, можно оценить предэкспоненциальный множитель при какой-либо одной температуре по опытным данным α_1, γ_1 и Θ_1 из рис. IX.5, преобразуя уравнение (IX.123), к виду

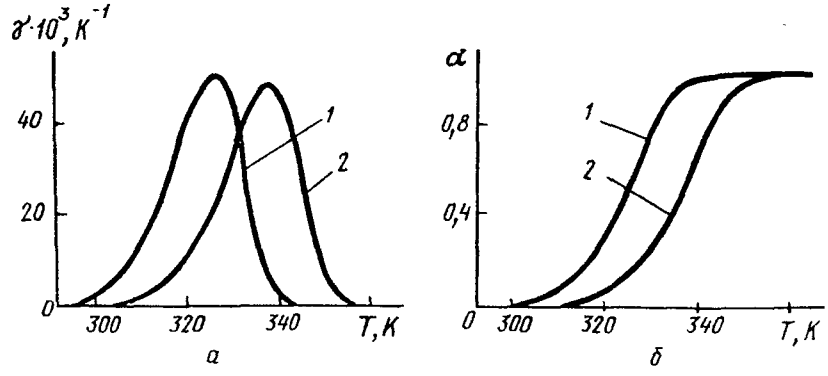


Рис. IX.5. Зависимость скорости превращения (*а*) и степени превращения (*б*) хлористого фенилдиазония от температуры при двух скоростях нагрева:

1 0,0167 $K \cdot c^{-1}$; *2* — 0,0833 $K \cdot c^{-1}$

$$A=\gamma_1\Theta_1 e^{\frac{E}{RT}}(1-\alpha_1)^{-n}, \qquad \text{(IX.129)}$$

или в логарифмической форме

$$\ln A=\ln\gamma_1\Theta_1+\frac{E}{RT_1}-n\ln(1-\alpha_1). \qquad \text{(IX.130)}$$

Преимуществом метода неизотермической кинетики перед изотермическим (см. § IX.4) при определении кинетических параметров является возможность определения из одного опыта порядка реакции по веществу, энергии активации и предэкспоненциального множителя. Недостатком метода является более сложная математическая обработка результатов.

Пример IX.2. Методом неизотермической кинетики с линейным изменением температуры изучена кинетика реакции термического разложения 0,4М водного раствора хлористого фенилдиазония в интервале от 293 до 353 К. Результаты двух опытов с различными скоростями нагрева представлены на рис. IX.5. Определить порядок реакции по фенилгидразонию, энергию активации и предэкспоненциальный множитель, считая, что кинетическое уравнение реакции описывается выражением (IX.119).

Решение. Подставим в уравнение (IX.126) значения скорости реакции γ и степени превращения α при 328 К при двух значениях скорости изменения температуры Θ, найденные из графиков на рис. IX.5 ($T_1=T_2$; $\Theta_1=1{,}67\cdot10^{-2}$ К·с$^{-1}$; $\gamma_1=49{,}9\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ и $\alpha_1=0{,}214$; $\Theta_2=0{,}33\cdot10^{-2}$ К·с$^{-1}$; $\gamma_2=26{,}2\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ и $\alpha_2=0{,}699$) и найдем значение порядка реакции по фенилдиазонию:

$$n=\ln\frac{26{,}2\cdot10^{-3}\cdot8{,}33\cdot10^{-2}}{49{,}9\cdot10^{-3}\cdot1{,}67\cdot10^{-2}}\left[\ln\frac{1-0{,}214}{1-0{,}699}\right]^{-1}=1{,}0.$$

Используя данные при двух скоростях изменения температуры (см. рис. IX.5, кривые *1* и *2*) и при одинаковой степени превращения

$$\alpha_1=\alpha_2=0{,}214\ (T_1=316{,}5\text{ К и }\gamma_1=27{,}30\cdot10^{-3}\text{ К}^{-1};\ T_2=328\text{ К и }\gamma_2=26{,}20\cdot10^{-3}\text{ К}^{-1}),$$

вычислим энергию активации E по уравнению (IX.127)

$$E=8{,}31\cdot10^{-3}\frac{316{,}5\cdot328}{328-316{,}5}\ln\frac{8{,}33\cdot10^{-2}\cdot26{,}20\cdot10^{-3}}{1{,}67\cdot10^{-2}\cdot27{,}30\cdot10^{-3}}=117{,}5\text{ кДж/моль}.$$

Расчет E по формуле (IX.126) по данным опыта при одном значении Θ (см. рис. IX.5, кривая *1*) и при двух температурах (313 и 328 К) дает близкий результат (при $n=1$): $E=117{,}5$ кДж/моль.

Эффективный предэкспоненциальный множитель A найдем из уравнения (IX.130) по опытным данным кривой *1* при 328 К с использованием найденных выше кинетических параметров: $n=1$ и $E=117{,}5$ кДж/моль:

$$\ln A=\ln49{,}9\cdot10^{-3}\cdot1{,}67\cdot10^{-2}+\frac{117{,}5}{8{,}31\cdot10^{-3}\cdot328}+1{,}0\ln(1-0{,}699)=34{,}27.$$

Отсюда $A=7{,}6\cdot10^{14}$ с$^{-1}$.

Глава X

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

§ X.1. Основные понятия

Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий. При этом все многообразие сложных реакций можно свести к комбинации нескольких типов простейших сложных реакций, а именно двусторонних (обратимых), параллельных и последовательных реакций.

Рассмотрение сложных реакций упрощается, если реакция протекает в стационарных или квазистационарных условиях (см. § X.8) и имеется лимитирующая стадия.

Элементарная (или формально простая) стадия называется лимитирующей, когда закономерности всего процесса определяются в основном кинетическими закономерностями этой стадии. В случае параллельных реакций — это элементарная стадия с константой скоростей, значительно большей констант скоростей для других параллельных стадий. В случае последовательных реакций — это элементарная стадия с константой скорости, намного меньшей констант скоростей для других последовательных стадий. Если в сложной реакции имеется несколько стадий с близкими по величине константами скорости, то говорят, что в таких реакциях нет лимитирующей стадии. Понятие лимитирующая стадия имеет смысл использовать только для реакций, протекающих в стационарных и квазистационарных условиях.

Математические трудности при установлении кинетических закономерностей сложных реакций значительно уменьшаются, если эти реакции протекают в стационарных условиях (для открытых систем) или в квазистационарных условиях для замкнутых систем. Условия протекания сложной реакции в открытой системе называют стационарными, когда процесс протекает в таком режиме, что концентрации промежуточных веществ можно считать постоянными. Это легче и быстрее достигается, когда концентрация промежуточных веществ мала. Условия протекания сложной реакции в закрытой системе называют квазистационарными, когда в каждый момент протекания такой реакции ее состояние соответствует стационарному состоянию в открытой системе (см. § X.8).

Задачи, решаемые в формальной кинетике, делятся на прямые и обратные. В прямых задачах по известным значениям кинетических параметров сложной реакции (константы скорости элементарных или формально простых стадий этой реакции) находят уравнения кинетических кривых, т. е. выражения для зависимости концентрации всех реагентов от времени протекания реакции. В обратных задачах, наоборот, по опытным кинетическим кривым находят кинетические параметры (механизм реакции, порядок стадий, значения констант скорости) элементарных или формально простых стадий реакции.

При рассмотрении кинетики сложных реакций делается допущение о независимом протекании элементарных стадий, т. е. что величина константы скорости элементарной химической реакции не зависит от того, протекают ли в данной системе одновременно другие элементарные реакции. Это допущение равносильно предположению, что протекание других реакций не нарушает максвелл-больцмановского равновесного распределения молекул по скоростям или, другими словами, что нарушение равновесного распределения по скоростям (или по энергиям) между молекулами в системе, из-за химического превращения молекул с наиболее высокими энергиями, очень быстро восстанавливается за счет взаимного обмена энергиями при их столкновениях в процессе хаотического теплового движения. Как показывают расчеты и опытные данные, указанное допущение оправдывается в подавляющем числе реакций, с которыми приходится встречаться на практике. В дальнейшем изложении мы будем полагать, что положение о независимом протекании элементарных стадий оправдывается. Заметим, что плазмохимические реакции протекают очень быстро и максвелл — больцмановское распределение молекул при протекании этих реакций нарушается.

Рассмотрим вначале формальную кинетику для сложных гомогенных реакций в закрытых системах.

§ X.2. Двусторонние (обратимые) реакции

Двусторонние элементарные реакции первого порядка состоят из прямой и обратной элементарных реакций первого порядка:

$$A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} B \qquad (X.1)$$

где k_+ и k_- — константы скорости соответственно прямой и обратной элементарных стадий. К этим реакциям относятся, например, изомерные превращения в различных классах органических веществ.

Скорость двусторонней реакции (стадии) равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций:

$$w = w_+ - w_- = k_+ l_1 - k_- c_2, \qquad (X.2)$$

где c_1 и c_2 — концентрация соответственно веществ A и B в момент времени t. Учитывая, что $c_1 = c_{10} - x$, $c_2 = c_{20} + x$ и $w = \frac{1}{(-1)} \mathrm{d}c_1/\mathrm{d}x = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, получаем

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_+ (c_{10} - x) - k (c_{20} + x), \qquad (X.3)$$

где c_{10}, c_{20} — концентрации A и B при $t = 0$.

При достижении состояния равновесия скорость прямой элементарной реакции равна скорости обратной, а скорость двусторонней реакции становится равной нулю:

$$w_+ = w_- \text{ и } w = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 0. \qquad (X.4)$$

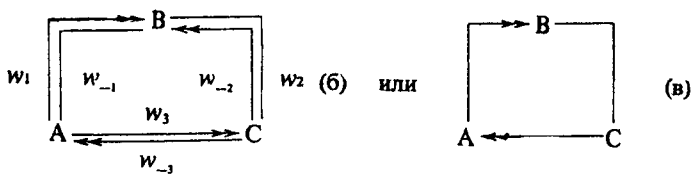
Следует заметить, что при наличии двух последовательных двусторонних стадий высказанное положение не является очевидным, так как в реакции

$$A \underset{w_{-1}}{\overset{w_1}{\rightleftarrows}} B \underset{w_{-2}}{\overset{w_2}{\rightleftarrows}} C \qquad (а)$$

кроме условия равновесия в виде

$$w_1 - w_{-1} = w_2 - w_{-2}$$

можно представить себе и другие условия, если допустить еще возможность непосредственно превращения C в A, т. е. циклического протекания реакции:



Тогда условие равновесия можно было бы записать для случая (б) в виде

$$w_1 - w_{-1} = w_2 - w_{-2} = w_3 - w_{-3} \neq 0, \qquad (г)$$

или для случая (в)

$$w_1 = w_2 = w_3 \neq 0 \qquad (д)$$

Однако строгое термодинамическое рассмотрение вопроса приводит к выводу, что циклическое протекание реакции по механизму (г) и (д) не может

быть условием равновесия в реакции. Это положение формулируется в виде принципа детального равновесия: *при равновесии в химической реакции любая элементарная стадия протекает с одинаковой скоростью как слева направо, так и справа налево.* Из принципа детального равновесия вытекает, что обратная реакция в тех же условиях (кроме соотношения концентраций) обязательно протекает через те же стадии. Так, например, если реакцию (а) записать в виде

$$C \underset{w_1}{\overset{w_{-1}}{\rightleftarrows}} B \underset{w_2}{\overset{w_{-2}}{\rightleftarrows}} A \qquad (е)$$

то вещество С является исходным и превращается в вещество А, это превращение будет происходить по тому же механизму, как и реакция (а), т. е. через то же промежуточное вещество В.

Из уравнения (X.3) в состоянии равновесия получаем $(dx/dt)_{x=x_p}=0$;

$$\frac{k_+}{k_-}=\frac{c_{20}+x_p}{c_{10}-x_p}, \qquad (X.5)$$

где x_p — изменение концентрации, которое находят из опыта через достаточно большой промежуток времени после начала реакции, когда система достигает практически равновесного состояния. Но правая часть уравнения (X.5) представляет собой константу равновесия K, следовательно,

$$K=\frac{k_+}{k_-}. \qquad (X.6)$$

Таким образом, для двустронней элементарной стадии, состоящей из двух элементарных реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, константа равновесия равна отношению их констант скоростей.

Из уравнения (X.3) можно вычислить константы скоростей прямой и обратной элементарных реакций двусторонней стадии. Для этого преобразуем его к виду

$$\frac{dx}{dt}=(k_+c_{10}-k_-c_{20})-(k_++k_-)x.$$

Вынося (k_++k_-) за скобки, получим

$$\frac{dx}{dt}=(k_++k_-)(L-x), \qquad (X.7)$$

где

$$L=\frac{k_+c_{10}-k_-c_{20}}{k_++k_-}.$$

Разделив числитель и знаменатель на k_- и учитывая соотношение (X.6), приведем выражение для L к виду

$$L=\frac{Kc_{10}-c_{20}}{K+1}. \qquad (X.8)$$

Константу равновесия K находим из опыта:

$$K=\frac{c_{20}+x_p}{c_{10}-x_p}. \qquad (X.9)$$

Величины L и H известны из опыта.

Разделяя переменные в уравнении (X.7)

$$\frac{dx}{L-x}=(k_+ + k_-)\,dt$$

и интегрируя в пределах от 0 до x и от 0 до t, получаем

$$k_+ + k_- = H, \tag{X.10}$$

где

$$H=\frac{1}{t}\ln\frac{L}{L-x}=\text{const}. \tag{X.11}$$

Величины L и H известны из опыта и не зависят от времени. Из системы двух уравнений (X.6) и (X.10) находим

$$k_+ = \frac{HK}{K+1} \text{ и } k_- = \frac{H}{K+1}. \tag{X.12}$$

Таким образом, обратная задача решена.

Для решения прямой задачи, т. е. для получения теоретического выражения зависимости концентраций c_1 и c_2 веществ A и B от времени, зная механизм реакции и константы скорости k_+ и k_-, выразим сначала x из уравнений (X.10), (X.11) и (X.8) в явном виде:

$$x=\frac{Kc_{10}-c_{20}}{K+1}\left(1-e^{-(k_+ + k_-)t}\right), \tag{X.13}$$

а затем подставляя уравнение (X.13) в $c_1=c_{10}-x$ и $c_2=c_{20}+x$, получаем

$$c_1=\frac{c_{10}-c_{20}}{K+1}+\frac{Kc_{10}-c_{20}}{K+1}e^{-(k_+ + k_-)t}; \tag{X.14}$$

$$c_2=\frac{K(c_{10}+c_{20})}{K+1}-\frac{Kc_{10}-c_{20}}{K+1}e^{-(k_+ + k_-)t}. \tag{X.15}$$

Значение K находим из соотношения (X.6). Уравнения (X.14) и (X.15) представляют собой решение прямой задачи.

Если скорость обратной элементарной реакции значительно меньше прямой ($w_- \ll w_+$) и, следовательно, составляет небольшую долю от нее: $w_- = gw_+$, где, например $g=0{,}01$, то такую реакцию можно рассматривать с погрешностью меньше заданной величины $100g\%$ как практически одностороннюю (например, $100 \cdot 0{,}01 = 1\%$). Таким образом, условием того, что двустороннюю реакцию (X.1) можно считать практически односторонней, является неравенство [см. уравнение (X.3)]

$$gk_+(c_{10}-x) \geqslant k_-(c_{20}+x). \tag{X.16}$$

Знак равенства означает, что, пренебрегая вторым слагаемым в уравнении (X.3), т. е. рассматривая эту реакцию как одностороннюю, мы допускаем погрешность в оценке скорости реакции w в $100g\%$. Знак неравенства указывает, что эта ошибка меньше $100g\%$. Учитывая соотношение (X.6), преобразуем неравенство (X.16) к виду

$$g\frac{k_+}{k_-} \geqslant \frac{c_{20}+x}{c_{10}-x} \quad \text{или} \quad gK \geqslant \frac{c_{20}+x}{c_{10}-x}. \tag{X.17}$$

Из неравенства (X.17) следует, что условиями, которые благоприятствуют тому, чтобы данную двустороннюю элементарную реакцию или стадию можно было рассматривать как практически одностороннюю, являются большие значения g, c_{10} и k_+ или K и малые значения k_-, c_{20} и x.

Очевидно, в начальный период реакции, когда изменение концентрации x (или степень превращения вещества $\alpha = x/c_{10}$) мало́, любая двусторонняя реакция в течение некоторого времени может рассматриваться как односторонняя. Максимальное значение x_{max}, до которого реакцию можно считать практически односторонней, определим из выражения (X.17):

$$x_{max} = \frac{gKc_{10} - c_{20}}{gK+1}. \qquad (X.18)$$

А время t_{max}, в течение которого реакцию рассматриваем как одностороннюю, находим из выражений (X.10) и (X.11), подставляя $x = x_{max}$:

$$t_{max} = \frac{1}{k_+ + k_-} \ln \frac{L}{L - x_{max}}. \qquad (X.19)$$

У многих реакций константа равновесия очень велика, т. е. концентрация продуктов реакции при завершении реакции во много раз превосходит концентрацию исходных веществ (в равновесном состоянии). При этом константа скорости прямой реакции значительно больше константы скорости обратной реакции, а кинетика реакции в течение всего времени ее протекания может рассматриваться как практически односторонняя [см. уравнения (X.16) — (X.19)]. В общем, нужно ясно представлять себе, что все элементарные стадии являются в принципе двусторонними; не может быть строго односторонних реакций или стадий. Однако если в рассматриваемых условиях константа скорости обратной реакции в данной стадии сложной реакции во много раз (например, на два порядка и более) меньше прямой, то такую стадию считают практически односторонней и обозначают одной стрелкой, пренебрегая скоростью обратной реакции. Например, если реакция (X.1) практически односторонняя, то пишут

$$A \xrightarrow{k_+} B \text{ и } w = w_+.$$

При приближении к концу реакции в любой системе, в принципе через бесконечно большое время, должно установиться состояние равновесия. Поэтому при приближении к равновесному состоянию все стадии сложной реакции становятся двусторонними, а скорости прямых стадий — близкими по значению к скоростям обратных. Одностадийная реакция или лимитирующая стадия сложной реакции может рассматриваться как односторонняя только в ограниченном интервале изменения концентраций, когда реакция протекает в условиях, достаточно удаленных от состояния равновесия.

Следует заметить, что соотношение (X.6) справедливо только для одностадийной двусторонней элементарной реакции. Уже для сложной реакции, состоящей из двух последовательных двусторонних элементарных стадий первого порядка

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B \qquad (X.20)$$

константа равновесия будет зависеть от четырех констант скорости. Действительно, при равновесии

$$w = w_1 - w_{-1} = w_2 - w_{-2} = 0. \qquad (X.21)$$

Выражая скорости прямых и обратных реакций в первой и второй стадиях через концентрации в соответствии с законом действующих масс, получаем в состоянии равновесия

$$k_1 c_{A,\,p} - k_{-1} c_{P,\,p} = 0 \text{ и } k_2 c_{P,\,p} - k_{-2} c_{B,\,p} = 0.$$

Отсюда

$$c_{P,\,p}/c_{P,\,p} = k_1/k_{-1} = K_1 \text{ или } c_{B,\,p}/c_{P,\,p} = k_2/k_{-2} = k_2, \qquad (X.22)$$

где $c_{i,\,p}$ — концентрация i-го компонента в равновесном состоянии; K_1 и K_2 — константы равновесия для первой и второй стадии. С другой стороны, константа равновесия суммарной реакции $c_A \rightleftarrows c_B$ равна $K = c_{B,\,p}/c_{A,\,p}$. Учитывая, что $(c_{B,\,p}/c_{P,\,p})(c_{P,\,p}/c_{A,\,p}) = c_{B,\,p}/c_{A,\,p}$, получаем

$$K=\frac{k_2k_1}{k_{-2}k_{-1}}=K_1K_2. \qquad (X.23)$$

Таким образом, константа равновесия двустадийной мономолекулярной реакции связана с четырьмя константами скорости прямых и обратных реакций в обеих стадиях.

В учебной литературе наиболее элементарным и наглядным выводом закона действующих масс для равновесного состояния считается вывод на основе закона действующих масс для кинетики сложной химической реакции при равновесии: $w=0$. При этом реакцию представляют как разность прямой и обратной реакций: $w=w_+-w_-$, а скорость прямой и обратной реакций выражают на основе закона действующих масс для химической кинетики, считая, что он применим для любой сложной реакции в целом. Например, для сложной реакции $A \rightleftarrows B$ находим $w=k_+c_A-k_-c_B$; отсюда при равновесии $c_{B,\,p}/c_{A,\,p}=k_+/k_-=K$, где k_+ и k_- — эффективные константы скорости прямой и обратной сложной реакции.

В рассматриваемом случае двустадийной последовательной сложной реакции (X.20) можно представить скорость реакции как разность двух слагаемых, пропорциональных соответственно концентрациям c_A и c_B. Покажем это. Учитывая, что вблизи состояния равновесия концентрация промежуточного вещества становится очень малой, можно считать процесс квазистационарным, а суммарную скорость образования вещества P равной нулю:

$$w^{(P)}=w_1+w_{-2}-w_{-1}-w_2=k_1c_A+k_{-2}c_B-k_{-1}c_P-k_2c_P=0.$$

Отсюда $c_P=(k_1c_A+k_{-2}c_B)/(k_{-1}+k_2)$. Подставляя это значение c_P в выражение, например, для первой стадии получаем:

$$w=k_1c_A-\frac{c_{-1}(k_1c_A+k_{-2}c_B)}{k_{-1}+k_2}. \qquad (X.24)$$

Очевидно, это выражение легко привести к виду $w=k_+c_A-k_-c_B$, где

$$k_+=k_1k_2/(k_{-1}+k_2) \text{ и } k_-=k_{-1}k_{-2}/(k_{-1}+k_2). \qquad (X.25)$$

Таким образом, у сложной реакции нет констант скорости k_+ и k_- прямой и обратной сложных реакций в целом; в действительности это эффективные величины, которые зависят сложным образом от констант скорости всех стадий. Для более сложных случаев коэффициенты k_+ и k_- — зависят от концентраций компонентов.

В литературе есть указания, что не всегда имеется возможность представить выражение для скорости двусторонней сложной реакции (кинетическое уравнение) в виде двух слагаемых, которые можно интерпретировать как скорости прямой и обратной реакций. Но, конечно, для любой сложной реакции в состоянии равновесия, когда скорость реакции $w=0$, из кинетических уравнений должно получаться термодинамическое выражение для константы равновесия через равновесные концентрации (активности) реагентов согласно уравнению суммарной реакции.

§ X.3. Параллельные реакции

К параллельным реакциям относятся химические превращения, когда взятое для реакции вещество претерпевает одновременное изменение в двух направлениях и более. Например, при нитровании бензола

$$C_6H_6+2HNO_3=C_6H_4(NO_2)_2+2H_2O$$

одновременно получается *о*-, *м*- и *п*-динитробензол. Разложение гидроксиламина может одновременно протекать по двум направлениям:

$$3NH_2OH=NH_3+N_2+3H_2O$$
$$4NH_2OH=2NH_3+N_2O+3H_2O$$

Рассмотрим гомогенную реакцию в закрытой системе, когда вещество A одновременно претерпевает мономолекулярное превращение в вещества B и D, причем обе параллельные элементарные односторонние реакции имеют первый порядок по исходному веществу A:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} D \tag{X.26}$$

Решим сначала прямую задачу. Общая скорость образования вещества A равна сумме скоростей реакции по обоим направлениям (с учетом принятых знаков):

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1 - k_2c_1 = -(k_1+k_2)c_1, \tag{X.27}$$

где c_1 — концентрация вещества A. Разделяя переменные и интегрируя уравнение (X.27) в пределах от c_{10} до c_1 и от 0 до t, найдем

$$c_1 = c_{10}e^{-(k_1+k_2)t}. \tag{X.28}$$

Скорость получения веществ B и D равна

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1c_1 \quad \text{и} \quad \frac{dc_3}{dt} = k_2c_1, \tag{X.29}$$

где c_2 и c_3 — концентрации веществ B и D. Подставляя значение c_1 из (X.28) в (X.29), получаем

$$dc_2 = k_1c_{10}e^{-(k_1+k_2)t}dt \text{ и } dc_3 = k_2c_{10}e^{-(k_1+k_2)t}dt. \tag{X.30}$$

Интегрирование этих уравнений от 0 до c_2 (или соответственно от 0 до c_3) и от 0 до t (предполагая, что в начале реакции $c_{20} = c_{30} = 0$) с учетом (X.28) дает

$$c_2 = \frac{k_1c_{10}}{k_1+k_2}(1-e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_1}{k_1+k_2}(c_{10}-c_1); \tag{X.31}$$

$$c_3 = \frac{k_2c_{10}}{k_1+k_2}(1-e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_2}{k_1+k_2}(c_{10}-c_1). \tag{X.32}$$

Выражение для c_3 можно получить также из уравнения материального баланса (при $c_{20} = c_{30} = 0$)

$$c_{10} - c_1 = c_2 + c_3. \tag{X.33}$$

Отсюда

$$c_3 = c_{10} - c_1 - c_2. \tag{X.34}$$

Подставляя в (X.34) уравнения (X.28) и (X.31), получаем уравнение (X.32).

Найдем селективность реакции (X.26), разделив уравнение (X.31) на (X.32):

$$\frac{c_2}{c_3} = \frac{k_1}{k_2} \text{ и } \sigma = \frac{c_2}{c_2+c_3} = \frac{k_1}{k_1+k_2}, \tag{X.35}$$

где σ — интегральная селективность процесса или реакции. *Интегральной селективностью процесса при наличии нескольких параллельных реакций называется отношение концентрации основного (полезного) продукта к сумме концентраций всех продуктов, полученных в результате процесса.* Селективность рассматриваемого процесса равна отношению константы скорости основной реакции к сумме констант скоростей основной и побочной реакций, если

вещество B мы считаем основным (полезным) продуктом, а D — побочным веществом (отходом процесса). Как видно, для рассматриваемого процесса селективность остается постоянной на протяжении всего времени протекания двух параллельных реакций.

Таким образом, прямая задача решена. Мы нашли зависимость концентрации веществ A, B и D от времени, считая константы скоростей обеих параллельных реакций известными.

Для решения обратной кинетической задачи перепишем уравнения (X.28) и (X.35) в виде

$$k_1+k_2=M \quad \text{и} \quad \frac{k_1}{k_2}=N, \tag{X.36}$$

где

$$M=\frac{1}{t}\ln\frac{c_{10}}{c_1}=\text{const} \text{ и } N=\frac{c_2}{c_3}=\text{const} \tag{X.37}$$

известны из опыта и не должны зависеть от времени, если предполагаемый механизм реакции отвечает действительности. Из уравнений (X.36) находим

$$k_1=\frac{M}{N+1} \text{ и } k_2=\frac{MN}{N+1}. \tag{X.38}$$

§ X.4. Последовательные реакции

Многие сложные реакции, с которыми приходится встречаться на практике, состоят из нескольких последовательных элементарных стадий. При этом промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей. В большинстве случаев механизм многостадийной реакции точно и однозначно неизвестен. Поэтому на основе опытных данных находят наиболее вероятную схему протекания реакции по стадиям.

Расчет зависимости концентрации от времени в последовательных реакциях, как правило, довольно сложен, так как для исключения неизвестных концентраций промежуточных веществ обычно приходится решать систему нелинейных дифференциальных уравнений. Только для более простых реакций с последовательными стадиями первого порядка удается получить аналитические выражения для концентрации веществ в явном виде. Примером такой простой последовательной реакции может служить гомогенная реакция в закрытой системе с двумя односторонними мономолекулярными элементарными стадиями первого порядка

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{P} \xrightarrow{k_2} \mathrm{B} \tag{X.39}$$

или в другой форме

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{P}, \; w_1=k_1c_1;$$

$$\mathrm{P} \xrightarrow{k_2} \mathrm{B}, \; w_2=k_2c_2,$$

где P — промежуточное соединение.

Обозначим концентрации веществ A, B, P в момент времени t через c_1, c_2, c_3; w_1 и w_2 — скорости первой и второй стадии реакции. При нестационарном режиме протекания реакции они могут быть различными.

Рассмотрим сначала случай, когда константы скорости обеих последовательных стадий близки между собой, например, различаются менее, чем на

один-два порядка. Решим прямую задачу, т. е. найдем зависимость концентраций от времени всех трех веществ, считая известными механизм реакции и константы скорости обеих стадий. Скорость образования исходного вещества А выразим уравнением

$$w^{(1)}=(-1)w_1 \quad \text{или} \quad \frac{dc_1}{dt}=-k_1c_1. \tag{X.40}$$

Его интегрирование (после разделения переменных) от c_{10} до c_1 и от 0 до t приводит к выражению

$$c_1=c_{10}e^{-k_1t}, \tag{X.41}$$

где c_{10} — начальная концентрация вещества А.

Скорость образования промежуточного вещества Р в первой и второй стадиях выражается уравнениями

$$w_1^{(3)}=(+1)w_1, \text{ где } w_1=k_1c_1;$$

$$w_2^{(3)}=(-1)w_2, \text{ где } w_2=k_2c_2.$$

Отсюда суммарная скорость образования вещества Р в обеих последовательных стадиях равна

$$w^{(3)}=w_1^{(3)}+w_2^{(3)}; \quad \frac{dc_3}{dt}=k_1c_1-k_2c_3.$$

Подставляя c_1 из выражения (X.41), получаем

$$\frac{dc_3}{dt}+k_2c_3=k_1c_{10}e^{-k_1t}. \tag{X.42}$$

Для решения этого дифференциального уравнения умножим обе его части на e^{k_2t} и учитывая, что

$$e^{k_2t}\frac{dc_3}{dt}+c_3k_2e^{k_2t}=\frac{d}{dt}(c_3e^{k_2t}),$$

получим

$$\frac{d}{dt}(c_3e^{k_2t})=k_1c_{10}e^{(k_2-k_1)t}. \tag{X.43}$$

Интегрирование уравнения (X.43) от 0 до c_2 и от 0 до t приводит к выражению

$$c_3e^{k_2t}=\frac{k_1c_{10}}{k_2-k_1}(e^{(k_2-k_1)t}-1).$$

Разделив обе части на e^{k_2t}, получим искомое выражение для c_3:

$$c_3=\frac{c_{10}k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{k_2t}). \tag{X.44}$$

Выражение для концентрации c_2 продукта реакции В можно найти из дифференциального уравнения скорости образования вещества В:

$$w^{(2)}=(+1)w_2 \quad \text{или} \quad \frac{dc_2}{dt}=k_2c_3. \tag{X.45}$$

Но проще это сделать, используя уравнение материального баланса (для реакции в стационарном состоянии)

$$c_{10} - c_1 = c_2 + c_3. \qquad (X.46)$$

При этом считаем, что в начале реакции $c_{20} = c_{30} = 0$. Отсюда

$$c_3 = c_{10} - c_1 - c_2. \qquad (X.47)$$

Подставляя в (X.47) уравнения (X.41) и (X.44), получаем искомое выражение для c_2:

$$c_2 = c_{10}\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\, e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\, e^{-k_2 t}\right). \qquad (X.48)$$

Как видно, на кинетической кривой (см. рис. VIII.3) для промежуточного вещества P имеется максимум. Координаты этого максимума (t_{max}, c_{3max}) легко определяются из условия $dc_3/dt = 0$. Учитывая выражение (X.44), находим

$$\frac{c_{10} - k_1}{k_2 - k_1}\left(-k_1 e^{-k_1 t_{max}} + k_2 e^{-k_2 t_{max}}\right) = 0.$$

После небольших преобразований получаем

$$t_{max} = \frac{\ln \gamma}{k_1 (\gamma - 1)}, \qquad (X.49)$$

где $\gamma = k_2/k_1$. Подставляя (X.49) и (X.44), находим концентрацию в максимуме кривой

$$c_{3max} = \frac{c_{10}}{\gamma - 1}\left(e^{-\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{-\frac{\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}}\right), \qquad (X.50)$$

или после ряда преобразований*

$$c_{2max} = c_{10}\gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}. \qquad (X.51)$$

Из уравнений (X.49) и (X.51) следует, что на графике в безразмерных координатах $k_1 t$ и c_3/c_{10} максимум на кинетической кривой для промежуточного вещества P зависит только от $\gamma = k_2/k_1$ и не зависит от абсолютного значения констант скорости стадий. С ростом отношения k_2/k_1 максимум на кинетической кривой для промежуточного вещества P становится ниже и смещается к началу координат. Таким образом, прямая задача решена.

Решение обратной задачи не представляет большого труда. Из уравнения (X.41) находим

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{10}}{c_1}. \qquad (X.52)$$

Логарифмируя выражение (X.51), получаем

*Преобразуя показатели степени к виду $\ln \gamma^{1/(1-\gamma)}$ и $\ln^{\gamma/(1-\gamma)}$, упрощаем полученное выражение, учитывая, что $e^{\ln x} = x$, а затем выносим $\gamma^{\gamma/(1-\gamma)}$ за скобки.

$$\frac{\gamma}{\gamma-1}\ln\gamma=\ln\frac{c_{10}}{c_{3\max}}. \qquad (X.53)$$

Преобразуем уравнение (X.49) к виду

$$\ln\gamma=k_1(\gamma-1)t_{\max}. \qquad (X.54)$$

и, подставляя его (X.53), найдем значение k_2 (при $\gamma k_1=k_2$):

$$k_2=\frac{1}{t_{\max}}\ln\frac{c_{10}}{c_{3\max}}. \qquad (X.55)$$

Если в последовательной реакции (X.39) $k_1 \ll k_2$, то во второй элементарной стадии устанавливается состояние, близкое к равновесному:

$$A \xrightarrow{k_1} P \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B. \qquad (X.56)$$

Считаем, что

$$\frac{c_2}{c_3}=\frac{k_2}{k_{-2}}=K_2, \qquad (X.57)$$

где K_2 — константа равновесия для второй элементарной стадии, т. е. во второй элементарной стадии установилось квазиравновесное состояние. Уравнение кинетической кривой для исходного вещества А описывается, очевидно, выражением, подобным (X.41):

$$c_1=c_{10}e^{-k_1t} \text{ и } c_{10}-c_1=c_{10}(1-e^{-k_1t}). \qquad (X.58)$$

Из уравнения материального баланса (X.47) находим

$$c_2+c_3=c_3\left(1+\frac{c_2}{c_3}\right)=c_{10}-c_1. \qquad (X.59)$$

Отсюда с учетом (X.57) и (X.58) получаем

$$c_3=\frac{c_{10}}{K_2+1}(1-e^{-k_1t}) \qquad (X.60)$$

и из (X.57)

$$c_2=K_2c_3=\frac{c_{10}K_2}{K_2+1}(1-e^{-k_1t}). \qquad (X.61)$$

Как видно, уравнения кинетических кривых для случая $k_1<k_2$ зависят только от константы скорости первой стадии, т. е. только первая стадия определяет кинетику реакции (является лимитирующей). Кинетические параметры второй стадии (k_2 и k_{-2}) в выражения для c_1, c_2 и c_3 не входят. Видно также, что поскольку промежуточное вещество Р находится в равновесии с веществом В, к концу реакции при достижении равновесного состояния оно останется в системе.

Теперь рассмотрим случай, когда $k_2<k_1$ и в первой стадии при протекании процесса устанавливается состояние, близкое к равновесному:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P \xrightarrow{k_2} B, \qquad (X.62)$$

причем

$$\frac{c_3}{c_1} = \frac{c_{30}}{c_{10}} = K_1, \qquad (X.63)$$

так как при $t=0$ в системе присутствует промежуточное вещество в концентрации, соответствующей равновесному состоянию, в первой стадии.

Кинетическое уравнение для второй стадии имеет вид

$$w_2 = w = \frac{1}{(-1)} \frac{dc_3}{dt} = k_2 c_3. \qquad (X.64)$$

После интегрирования (X.64), учитывая, что $c_{30} = K_1 c_{10}$ и $c_1 = c_3/K_1$, получаем

$$c_3 = K_1 c_{10} e^{-k_2 t}; \qquad (X.65)$$

$$c_1 = c_{10} e^{-k_2 t}. \qquad (X.66)$$

Концентрацию c_2 вещества B находим из материального баланса

$$c_{10} + c_{30} = c_1 + c_2 + c_3,$$

или

$$c_2 = (c_{10} + c_{30}) - (c_1 + c_3) = c_{10}(K_1 + 1) - c_1(K_1 + 1) = (K_1 + 1)(c_{10} - c_1). \qquad (X.67)$$

Отсюда с учетом (X.66) получаем

$$c_2 = (K_1 + 1) c_{10} (1 - e^{-k_2 t}). \qquad (X.68)$$

Как видно, кинетика реакции (X.23) определяется только второй стадией, а константа скорости первой стадии k_1 не входит в выражение для зависимости концентраций реагентов A, P и B от времени. Вторая стадия является лимитирующей.

Следует заметить, что аналитические выражения могут быть получены только для последовательности мономолекулярных элементарных стадий. Если некоторые последовательные стадии имеют порядок больше первого, то полученная система дифференциальных уравнений может быть, в общем случае, решена только численными методами интегрирования.

§ X.5. Сложные реакции в открытых системах

Сравним степень превращения и селективность для простейших сложных реакций в аппаратах идеального вытеснения и смешения. В случае сложной реакции, состоящей из двух последовательных односторонних элементарных стадий первого порядка

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B \qquad (X.69)$$

в аппарате идеального вытеснения для скорости образования веществ A и P можно написать, считая для простоты $k_1 = k_2 = k$,

$$\frac{dc_1}{dt} = -kc_1 \quad \text{и} \quad \frac{dc_3}{dt} = kc_1 - kc_3, \tag{X.70}$$

где c_1 и c_3 — концентрации соответственно А и Р. Интегрирование этих уравнений от c_{10} и c_1 от 0 до $\bar{t}$ дает*:

$$c_{1к} = c_{10}e^{-k\bar{t}}; \tag{X.71}$$

$$c_{3к} = c_{10}k\bar{t}e^{-k\bar{t}} = k\bar{t}c_{1к}, \tag{X.72}$$

где $c_{1к}$ и $c_{3к}$ — концентрация А и Р в реакционной смеси на выходе из аппарата идеального вытеснения; $\bar{t}$ — время пребывания реакционной смеси в аппарате.

Концентрацию c_2 вещества В на выходе из аппарата найдем из уравнения материального баланса (при $c_{20} = c_{30} = 0$)

$$c_{2к} = c_{10} - c_{1к} - c_{3к}. \tag{X.73}$$

Степень превращения вещества А в реакторе идеального вытеснения равна

$$\alpha_{выт} = \frac{c_{10} - c_{1к}}{c_{10}} = 1 - \frac{c_{1к}}{c_{10}} = 1 - e^{-k\bar{t}}, \tag{X.74}$$

где индекс «выт» — вытеснение. Считая промежуточное соединение Р за целевой продукт, получаем для селективности в реакторе идеального вытеснения

$$\sigma_{выт} = \frac{c_{1к}}{c_{2к} + c_{3к}} = \frac{k\bar{t}c_{1к}}{c_{10} - c_{1к}} = k\bar{t}\,\frac{1 - \alpha_{выт}}{\alpha_{выт}}.$$

Отсюда

$$\sigma_{выт} = \frac{k\bar{t}}{e^{k\bar{t}} - 1} \quad \text{или} \quad \sigma_{выт} = \frac{1 - \alpha_{выт}}{\alpha_{выт}} \ln \frac{1}{1 - \alpha_{выт}}. \tag{X.75}$$

Если реакцию (X.69) провести в аппарате идеального смешения, то при установившемся (стационарном) процессе разница между концентрацией вещества, вошедшего и вышедшего из аппарата, как мы видели ранее (см. § IX.5), равна скорости реакции, умноженной на время пребывания. Поэтому для веществ А и Р можно написать следующие уравнения материального баланса (считая $c_{20} = c_{30} = 0$) [см. уравнение (X.70)]:

$$c_{10} - c_{1к} - k\bar{t}c_{1к} = 0;$$

$$0 - c_{3к} + k\bar{t}(c_{1к} - c_{3к}) = 0.$$

Отсюда

$$c_{1к} = \frac{c_{10}}{1 + k\bar{t}}; \quad c_{3к} = \frac{c_{30}k\bar{t}}{(1 + k\bar{t})^2}. \tag{X.76}$$

---

*Для решения второго дифференциального уравнения (X.70) переносим второе слагаемое в левую часть, подставляем c_1 из (X.71) и умножаем обе части равенства на e^{kt}:

$$\frac{dc_3}{dt}e^{kt} + kc_3e^{kt} = kc_{10} \quad \text{или} \quad d(c_3e^{kt}) = kc_{10}dt.$$

Интегрирование этого уравнения дает (X.72).

Концентрацию $c_{2к}$ на выходе из аппарата найдем из уравнения материального баланса (X.73).

Для степени превращения и селективности реакции в аппарате идеального смешения (индекс см) получим

$$\alpha_{см}=\frac{k\bar{t}}{1+k\bar{t}} \quad \text{и} \quad \sigma_{см}=\frac{1}{1+k\bar{t}}=1-\alpha_{см}. \tag{X.77}$$

График зависимости $\alpha-\sigma$ для обоих аппаратов представлен на рис. X.1. Как видно, селективность по промежуточному продукту P для рассматриваемой сложной реакции больше в аппарате идеального вытеснения.

В случае сложной реакции, состоящей из двух параллельных односторонних элементарных стадий

$$A \xrightarrow{k_1} B, \quad A \xrightarrow{k_2} D \tag{X.78}$$

отношение скоростей образования продуктов B и D равно

$$\frac{w_1}{w_2}=\frac{k_1c_A}{k_2c_A}=\frac{k_1}{k_2}. \tag{X.79}$$

Получим выражение для селективности процесса. Для процесса идеального вытеснения остаются формально справедливыми выражения для скорости реакции и для зависимости концентрации реагентов от времени в закрытой системе, если в них подставить время пребывания реакционной смеси в аппарате, т. е. можно для концентраций реагентов B и D в реакционной смеси, выходящей из аппарата, использовать уравнения (X.35). Отношение этих концентраций равно

$$\frac{c_2}{c_3}=\frac{k_1}{k_2} \tag{X.80}$$

и, следовательно, селективность

$$\sigma_{выт}=\frac{c_2}{c_2+c_3}=\frac{k_1}{k_1+k_2}. \tag{X.81}$$

При проведении реакции (X.78) в аппарате идеального смешения материальный баланс по веществам B и D можно выразить уравнениями (считая $c_{20}=c_{30}=0$)

$$0-c_2+\bar{t}\,k_1c_1=0;$$

$$0-c_3+\bar{t}\,k_2c_1=0.$$

Отсюда

$$c_2=k_1\bar{t}c_1;\ c_3=k_2\bar{t}\,c_1 \ \text{и}\ \frac{c_2}{c_3}=\frac{k_1}{k_2}. \tag{X.82}$$

А селективность равна

$$\sigma_{см}=\frac{c_2}{c_2+c_3}=\frac{k_1}{k_1+k_2}. \tag{X.83}$$

Как видно, в случае сложной реакции с двумя параллельными стадиями первого порядка селектив-

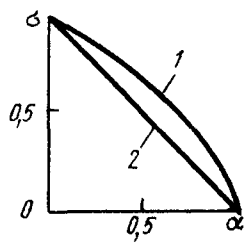


Рис. X.1. Зависимость селективности реакции (X.1) от степени превращения вещества A в открытой системе:

1 — реактор идеального вытеснения; *2* — реактор идеального смешения

ность не зависит от времени пребывания и от типа аппарата. Кроме того, из уравнений (X.81) и (X.83) следует, что в обоих аппаратах селективность можно выразить через отношение констант скорости образования двух продуктов.

§ X.6. Сопряженные реакции

Особую группу представляют собой сопряженные реакции, когда самопроизвольно идущая в системе реакция вызывает протекание другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой (Н. А. Шилов). Это явление называется химической индукцией. Поэтому две реакции, одна из которых индуктирует протекание другой, называются сопряженными.

Сопряженную реакцию можно представить в виде схемы

$$A+B \rightarrow M;\ A+C \rightarrow N;\ A+B+C \rightarrow M+N \qquad (X.84)$$

Вещество А, реагируя с веществом В, дает вещество М. Вещество А в отсутствие вещества В не взаимодействует с веществами С, но при взаимодействии веществ А, В и С образуются вещества М и N. Таким образом, вещество В, реагируя с веществом А, вызывает реакцию между веществами А и С. Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется *актором*; вещество В, реагирующее с актором и индуцирующее реакцию А с С, называется *индуктором*. Вещество С, взаимодействие которого в системе с актором возможно только при наличии химической индукции, называется *акцептором*.

Количественная характеристика эффективности химической индукции, называемая фактором индукции Ф, равна отношению скорости расходования акцептора $w^{(а)}$ к скорости расходования индуктора $w^{(и)}$:

$$\Phi = w^{(а)}/w^{(и)}. \qquad (X.85)$$

Сопряженные реакции осуществляются в том случае, если промежуточные вещества первой стадии служат исходными для последующей стадии, вступая во взаимодействие с акцептором.

Примером сопряженной реакции может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота $HBrO_3$ непосредственно окисляет H_2SO_3, но не окисляет H_3AsO_3. При действии $HBrO_3$ на смесь H_2SO_3 и H_3AsO_3 окисляются обе последние кислоты. Это становится понятным, если считать, что процесс окисления H_2SO_3 идет по стадиям:

$$HBrO_3 + H_2SO_3 \rightarrow HBrO_2 + H_2SO_4$$
$$HBrO_2 + H_2SO_3 \rightarrow HBrO + H_2SO_4$$
$$HBrO + H_2SO_3 \rightarrow HBr + H_2SO_4$$

Промежуточные вещества $HBrO_2$ и HBrO окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой кислоты. В рассматриваемой реакции $HBrO_3$ — актор, H_2SO_3 — индуктор и H_3AsO_3 — акцептор. Таким образом, промежуточное активное вещество связывает первичную и вторичную реакции и обеспечивает их совместное протекание. Функции актора, индуктора и акцептора не являются свойствами, закрепленными за теми или иными химическими соединениями. Одно и то же вещество, в зависимости от партнеров, может играть роль актора, индуктора или акцептора. В реакции, где смесь H_3AsO_3 и $MnSO_4$ окисляется перманганатом калия, H_3AsO_3 — индуктор, а при взаимодействии H_3AsO_3 со смесью H_2CrO_4 и HBrO мышьяковистая кислота — актор.

В сопряженных химических реакциях энергия Гиббса, выделяемая при самопроизвольном процессе, в котором участвует актор, расходуется для образования вещества в реакции, протекающей с увеличением энергии Гиббса, т. е. термодинамически невозможной при отсутствии сопряженной реакции.

§ X.7. Автокаталитические реакции

Реакция называется автокаталитической, если она ускоряется одним из продуктов реакции. При автокатализе концентрация катализатора (продукта реакции) не остается постоянной — она увеличивается, т. е. не выполняется один из основных признаков катализа постоянство концентрации катализатора, ее неизменность к концу каталитического акта (см. § XV.1). Поэтому, строго говоря, автокатализ не относится к разделу «катализ» и мы рассматриваем его в этом разделе.

Примером автокатализа является омыление сложного эфира в слабокислой водной среде:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH + 2H^+$$

где H^+ — продукт реакции, который участвует в реакции со сложным эфиром. Таким образом, эта реакция является автокаталитической, а ион H^+ — продукт-катализатор.

Значение автокаталитических реакций за последние 10 — 15 лет существенно возросло с разработкой учения о самоорганизации материи (см. приложение 1). Поэтому мы остановимся на этом типе реакций немного более подробно. Зависимость скорости автокаталитической реакции от концентрации, времени и других факторов, а также кинетические уравнения для реагентов имеют различный вид для разных механизмов протекания ее по стадиям, а также от условий ее проведения: в закрытой или открытой системе. Но общим для закрытых систем является появление максимума на зависимости скорости реакции от концентрации катализатора или времени и наличие индукционного периода, если начальная концентрация продукта-катализатора мала.

Рассмотрим автокаталитическую реакцию, которая протекает в закрытой системе и состоит из двух стадий:

$$\begin{aligned} &A + B \xrightarrow{k_1} D && \text{— лимитирующая стадия;} \\ &D \rightarrow 2B && \text{— быстрая стадия;} \\ &A \rightarrow B && \text{— суммарная реакция,} \end{aligned} \qquad \text{(а)}$$

где A — исходное вещество; D — промежуточное соединение; B — продукт-катализатор. Первая элементарная стадия — односторонняя и лимитирующая.

Выражение для скорости реакции, а также для скорости образования продукта-катализатора B имеет вид:

$$w = dc_2/dt = k_1 c_2 (c_0 - c_2), \qquad \text{(X.86)}$$

где c_2 — концентрация продукта-катализатора B в момент времени t; $c_0 - c_2$ — концентрация c_1 исходного вещества A в момент времени t. Покажем это. Легко видеть, что

$$c_0 = c_{10} + c_{20} = c_1 + c_2, \qquad \text{(X.87)}$$

где c_0 — сумма начальных концентраций ($c_{10}+c_{20}$) веществ A и B. Величина c_0 представляет собой так называемый инвариант реакции, так как сумма концентраций веществ A и B в любой момент времени постоянна. Действительно, из суммарной реакции (а) видно, что при уменьшении концентрации вещества A на величину x на такую же величину увеличится концентрация продукта-катализатора B. Очевидно, что сумма их концентраций в любой момент времени будет оставаться постоянной. Отсюда

$$c_1 = c_0 - c_2. \qquad \text{(X.88)}$$

Из выражения (X.86) следует, что график в координатах $w - c_2$ имеет вид куполообразной кривой (рис. X.2, *а*) с максимумом (w_{max}, c_{2m}), начальной скоростью, равной $w_n = k_1 c_{20} c_{10}$ (при $t=0$) и конечной — $w_к = 0$ (при $t \to \infty$, $c_1 = 0$, $c_2 = c_0$). Действительно, исследование функции $w(c_2)$ на наличие максимума ($dw/dc_2 = 0$) дает координаты максимума на графике (рис. X.2, *а*):

$$c_{2m} = c_0/2 \text{ и } w_{max} = (k_1/4)c_0^2. \qquad \text{(X.89)}$$

Получим далее кинетические уравнения для компонентов A и B реакции. Из уравнения (X.86) находим после разделения переменных

$$k_1 dt = dc_2/[c_2(c_0 - c_2)].$$

Легко видеть, что

$$1/[c_2(c_0-c_2)] = [1/c_2 + 1/(c_0-c_2)]/c_0. \qquad \text{(X.90)}$$

Поэтому уравнение (после разделения переменных) преобразуется к виду

$$c_0 k_1 dt = dc_2/c_2 + dc_2/(c_0 - c_2).$$

Проинтегрировав это уравнение, получаем:

$$c_0 k_1 t = \ln(c_2/c_{20}) - \ln(c_0 - c_2/c_{10}).$$

Тогда выражение для $c_2(t)$, учитывая, что $c_{10} = c_0 - c_{20}$, будет иметь вид:

$$c_2 = c_0/[(c_{10}/c_{20})e^{-c_0 k_2 t} + 1].$$

Величину $c_2 = c_0/2$ в момент времени $t_{1/2}$, определяем из соотношения

$$c_{10}/c_{20} = \exp(c_0 k_1 t_{1/2}).$$

Следовательно, выражение кинетической кривой для продукта-катализатора B имеет вид:

$$c_2 = c_0/(z+1), \qquad \text{(X.91)}$$

где

$$\ln z = -c_0 k_1/(t - t_{1/2}). \qquad \text{(X.92)}$$

Из соотношения (X.88) получаем выражение для кинетической кривой исходного вещества A:

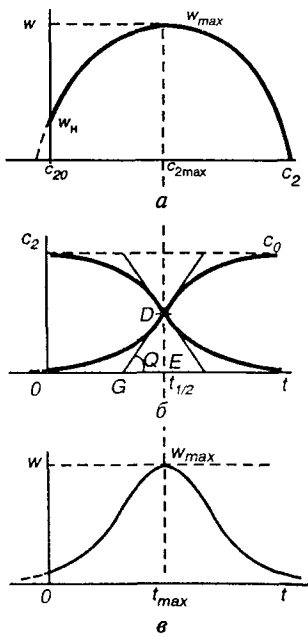


Рис. X.2. Зависимость от времени:
а — скорости автокаталитической реакции;
б — концентрации исходного вещества; *в* — $\ln \dfrac{x}{c_{10}-x}$

$$c_1 = c_0/(z^{-1}+1). \qquad \text{(X.93)}$$

Кинетические кривые веществ A и B представлены на рис. X.2, *б*. Как видно, эти кинетические кривые имеют вид S-образных кривых, симметричных относительно средней точки. Такие кривые называют «логистой».

Из уравнения логисты (X.91) легко получить выражение для скорости и построить график зависимости скорости от времени $w(t)$, дифференцируя уравнение (X.91):

$$w = k_1 c_0^2 z/(z+1)^2. \qquad \text{(X.94)}$$

График, построенный по уравнению (X.94), представлен на рис. X.2, *в*. Как видно, график в координатах w — t имеет вид симметричного пика и называется *производная логисты*. Максимальное значение скорости реакции при $t = t_{1/2}$ (и $z=1$) описывается выражением $w = k_1 c_0^2/4$, которое совпадает, как и следовало ожидать, с выражением (X.89). Как видно из рис. X.2, *а* и *б*, максимальная скорость реакции достигается при $t_{max} = t_{1/2}$, т. е. когда концентрация вещества становится равной $c_0/2$. Из полученных выше соотношений находим

$$t_{1/2} = (1/c_0 k_1)\ln(c_{20}/c_{10}). \qquad \text{(X.95)}$$

При $t \to +\infty$ имеем $z \to 0$ и $w \to 0$.

Если концентрация продукта-катализатора B в начальный период времени протекания рассматриваемой автокаталитической реакции мала, то реакция вначале практически не протекает. Этот период времени называют *периодом индукции*; он характерен для автокаталитических реакций в закрытой системе. Его количественная характеристика обычно связывается с чувствительностью аналитического метода определения продукта-катализатора. Конец периода индукции отождествляют с моментом времени протекания автокаталитической реакции, когда метод анализа позволяет обнаружить его появление в реакционной смеси.

Пример X.1. Провести исследование кинетической кривой [см. уравнение (X.91)] продукта-катализатора: а) показать, что константа скорости реакции k_1 связана с отрезком δ (отрезком на оси t касательной в точке перегиба логисты при $c_2 = c_0/2$) простым соотношением $\delta c_0 k_1 = 2$; б) получить уравнение логисты в безразмерном виде; в) показать, что отношение c_2/c_0 в любой точке уравнения логисты универсально (например, в точках A и B на рис. X.2, *б*); г) получить уравнение линейной анаморфозы логисты и пояснить, как на основе графика, построенного по этому уравнению определить значения постоянных коэффициентов k_1, $t_{1/2}$.

Решение. а) Для треугольника GDE (см. рис. X.2, *б*) имеем соотношение $DE/GE = \operatorname{tg}\theta$. В рассматриваемом случае $DE = c_0/2$. Обозначим отрезок GE через δ. Тогда:

$$tg\theta = (dc_2/dt)_{t=t_{1/2}} = w = c_0^2 k_1 \delta = 2$$

[см. уравнение (X.89)]. Отсюда $k_1 c_0^2/4 = c_0 2\delta$ или

$$c_0 k_1 \delta = 2. \qquad \text{(X.96)}$$

б) Перепишем уравнение логисты в виде

$$c_2/c_0 = 1/(z+1).$$

Учитывая, что $c_0 k_1 = 2\delta$, получаем вместо уравнения (X.92)

$$\ln z = 2(t - t_{1/2})/\delta.$$

Обозначим $2c_2/c_0 = \beta$ и $(t - t_{1/2})/\delta = \alpha$. Тогда уравнение логисты примет вид:

$$\beta = \frac{2}{\exp(-2\alpha)+1}, \qquad \text{(X.97)}$$

где α — безразмерная величина, выраженная в единицах отрезка δ (при этом за начало отсчета времени принят момент времени $t_{1/2}$); β концентрация c_2, выраженная в долях от $c_0/2$ (половина высоты логисты). Поэтому при $t=t_{1/2}$ $\alpha=0$ и $\beta=1$.

в) В точках А и В логисты (см. рис. X.2, *б*) значения β, рассчитанные по формуле (X.97) при $\alpha_1=1$ и $\alpha_2=2$, равны соответственно $\beta_1=0{,}238$ и $\beta_2=0{,}036$. Значит, безразмерные концентрации c_2 в точках *A* и *B* логисты в два раза меньше и равны соответственно 0,119 и 0,018 доли от c_2.

г) Преобразуем уравнение логисты (X.91) к виду:

$$\ln[(c_0-c_2)/c_2]=\ln z.$$

Обозначив

$$u=(1/c_0)\ln[(c_0-c_2)/c_2],$$

получим искомое уравнение линейной анаморфозы логисты:

$$u=k_1t_{1/2}-k_1t.$$

График этого уравнения в координатах $u-t$ имеет вид прямой линии под тупым углом к оси абсцисс. Угловой коэффициент этой прямой равен $\operatorname{tg}\theta=-k_1$, а отрезок на оси ординат при $t=0$ равен $k_1t_{1/2}$. Отсюда находим k_1 и $t_{1/2}$.

Известны также гетерогенные автокаталитические реакции, катализируемых конечными продуктами. Например, растворение меди и ртути в азотной кислоте катализируется ионами NO_2^- и оксидами азота; восстановление некоторых твердых оксидов металлов водородом или оксидами азота катализируется образующимся металлом; взаимодействие твердого оксида серебра с CO_2 катализируется образующимся Ag_2CO_3.

§ X.8. Стационарное и квазистационарное протекание реакций

Для кинетического описания даже простейшей двустадийной односторонней мономолекулярной реакции, протекающей в закрытой системе, приходится составлять и решать систему дифференциальных уравнений. Если число стадий превышает две и некоторые из них являются двусторонними или бимолекулярными и тримолекулярными и особенно для гетерогенных реакций, математические выражения усложняются и решение нельзя получить в аналитическом виде. Однако для определенных типов реакций и в определенных условиях процесс может протекать в *стационарном* или *квазистационарном* режиме и тогда кинетические расчеты существенно упрощаются.

Стационарный режим протекания реакции может установиться в открытой системе. При этом концентрации всех промежуточных веществ в данной точке пространства остаются постоянными. А это означает, что скорости образования и расходования всех промежуточных веществ одинаковы в течение всего времени протекания процесса в стационарном режиме (в данном сечении в реакторе идеального вытеснения и в любом месте аппарата для реактора идеального смешения):

$$c_i=\text{const};\ \frac{dc_i}{dt}=0, \qquad (X.98)$$

где c_i — концентрация i-го промежуточного соединения в момент времени t.

Для того чтобы стационарный режим протекания реакции установился достаточно быстро и затем сохранился, промежуточные вещества должны быть достаточно активными, т. е. продолжительность их жизни должна быть небольшой, по сравнению с временем протекания реакции. Их концентрация при этом будет достаточно мала. Стационарный режим на практике часто

осуществляется в цепных реакциях и при гетерогенном катализе при протекании этих реакций в открытых системах. При этом согласно уравнению (X.98) приравнивается нулю алгебраическая сумма скоростей получения (и расходования) каждого промежуточного вещества и получается система алгебраических уравнений, из которых концентрации промежуточных частиц, а затем и скорость реакции можно выразить через концентрации исходных веществ.

В качестве примера рассмотрим двустадийную реакцию, состоящую из двух односторонних элементарных стадий первого порядка:

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B. \qquad (X.99)$$

Пусть реакция протекает в реакторе идеального смешения, причем концентрация исходного вещества A поддерживается постоянной путем подпитки системы этим веществом извне. Через некоторое время после начала реакции в системе установится стационарный режим и концентрация промежуточного вещества P достигнет постоянного значения $c_{P(ст)}$. Для уравнения реакции (X.99) получим ($c_A = c_{A0} = \text{const}$)

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_{A0} - k_2 c_{P(ст)} = 0;\ c_{P(ст)} = \frac{k_1}{k_2} c_{A0} = \text{const}. \qquad (X.100)$$

Выясним, через какое время после начала реакции установится стационарный режим. В начальный период реакции скорость образования промежуточного вещества B определяем из выражения

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_{a0} - k_2 c_P. \qquad (X.101)$$

Проинтегрируем уравнение (X.101) в пределах от 0 до t и от 0 до c_P, приняв, что при $t = 0$ $c_{P0} = 0$

$$\int_0^{c_P} \frac{dc_P}{k_1 c_{A0} - k_2 c_P} = \int_0^t dt.$$

В результате интегрирования находим

$$\ln \frac{k_1 c_{A0} - k_2 c_P}{k_1 c_{A0}} = \ln \left(1 - \frac{k_2 c_P}{k_1 c_{A0}}\right) = -k_2 t, \qquad (X.102)$$

отсюда

$$c_P = c_{A0} \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}). \qquad (X.103)$$

Разделив уравнение (X.103) на (X.100), получим

$$\frac{c_P}{c_{P(ст)}} = 1 - e^{-k_2 t}. \qquad (X.104)$$

Как видно, формально стационарный режим, т. е. равенство $c_P = c_{P(ст)}$, достигнется только через бесконечно большой промежуток времени:

при $t=\infty$ $e^{-k_1 t}=0$ и $\frac{c_P}{c_{P(ст)}}=1$.

Однако если мы зададим достаточно малые, но конечные отклонения c_P от $c_{P(ст)}$, то они окажутся достижимыми за вполне приемлемое время. Условимся, например, считать близкой к стационарной концентрацию $c_P=0{,}95c_{P(ст)}$. Тогда из уравнения (X.104) находим

$$t_{0,95}=-\frac{1}{k_2}\ln\left(1-\frac{c_P}{c_{P(ст)}}\right)=\frac{3}{k_2}. \qquad (X.105)$$

Например, для $k_2=10^3$ с$^{-1}$ получаем $t_{0,95}=3\cdot10^{-3}$ с, т. е. время достижения стационарного состояния оказывается малым.

Метод расчета с использованием условия (X.98) при постоянстве концентрации исходных веществ называется *методом стационарных концентраций Боденштейна.*

При протекании многостадийной реакции в закрытой системе концентрации промежуточных веществ не могут оставаться постоянными, так как концентрации исходных веществ уменьшаются со временем. Однако для реакций в закрытых системах оказывается полезным понятие квазистационарного режима реакции. Это режим, при котором концентрации промежуточных веществ в ходе процесса в каждый момент времени отвечают условиям стационарности по отношению к изменяющимся концентрациям исходных веществ, т. е. отношение концентраций промежуточных и исходных веществ остается постоянным. Поэтому условие (X.98) применимо и для квазистационарного режима протекания реакции.

Очевидно, что для осуществления квазистационарного режима требование к высокой активности промежуточных веществ, непродолжительности их жизни и низкой концентрации имеет еще бóльшее значение, чем при стационарном режиме. Только при этом условии концентрации промежуточных частиц смогут «подстраиваться» к меняющейся концентрации исходного вещества в каждый момент времени и принимать значения, требуемые при стационарном протекании процесса.

Оценим время достижения квазистационарного состояния для модельной реакции (X.99) при условии протекания ее в закрытой системе, т. е. когда концентрация исходного вещества уменьшается со временем. Кинетику этой реакции см. в § X.3. Концентрация промежуточного вещества меняется со временем и процесс в течение этого периода реакции (до максимума на кривой *3*, рис. VIII.3) не является квазистационарным. Однако, через некоторое время после достижения максимума режим реакции приближается к квазистационарному. Покажем это.

Зависимость концентраций исходного вещества A и промежуточного продукта P от времени для реакции (X.99) имеет вид

$$c_A=c_{A0}e^{-k_1 t}; \qquad (X.106)$$

$$c_P=c_{A0}\frac{k_1}{k_2-k^1}(e^{-k_1 t}-e^{-k_2 t}). \qquad (X.107)$$

Условие квазистационарности в рассматриваемом случае запишется в виде

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_{P(ст)} = 0;\ c_{P(ст)} = \frac{k_1}{k_2} c_A, \qquad (X.108)$$

где c_A — концентрация вещества A в данный момент времени t.

Подставляя значение c_A из (X.106) в (X.108), находим

$$c_P = c_{A0} \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}. \qquad (X.109)$$

Отсюда

$$\frac{c_P}{c_{P(ст)}} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}). \qquad (X.110)$$

Если переписать это уравнение в виде

$$\frac{c_P}{c_{P(ст)}} = \frac{k_2}{k_1 - k_2} (e^{(k_1 - k_2)t} - 1), \qquad (X.111)$$

то легко видеть, что при $k_1 > k_2$ отношение $c_P/c_{P(ст)}$ при $t > t_{max}$ больше единицы и увеличивается со временем, т. е. квазиравновесный режим не может быть осуществлен.

Но при $k_1 \ll k_2$ можно пренебречь величиной k_1 в разности $k_2 - k_1$ и тогда выражение (X.110) переходит в условие (X.104) для стационарности процесса, т. е. квазистационарный режим может быть реализован. Метод расчета, основанный на использовании условия (X.98) для промежуточных веществ при протекании реакции в закрытой системе, называется методом квазистационарных концентраций.

Если реакция состоит из нескольких последовательных стадий (односторонних и двусторонних), то квазистационарный режим может быть достигнут только при определенных условиях.

1. Последовательность односторонних (необратимых) стадий будет квазистационарной, если константа скорости первой стадии значительно меньше констант скоростей всех остальных стадий.

2. Последовательность двусторонних (обратимых) стадий будет квазистационарной, если она включает одну стадию, обе константы скорости которой намного меньше констант скоростей всех остальных стадий в прямом и обратном направлениях.

3. Последовательность, включающая двусторонние и односторонние стадии, будет квазистационарной, если константа скорости первой из односторонних стадий будет значительно меньше констант скоростей остальных односторонних стадий.

В качестве примера рассмотрим многостадийную реакцию, протекающую в закрытой системе:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C \xrightarrow{k_3} D \xrightarrow{k_4} E \qquad (X.112)$$

Пусть нам известно, что константа скорости k_3 значительно меньше других:

$$k_3 \ll k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_4. \qquad (X.113)$$

Следовательно, согласно условию 3, эта реакция в закрытой системе начиная с некоторого времени будет протекать квазистационарно. Запишем условия квазистационарности для промежуточных веществ B, C и D:

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A+k_{-2}c_C-k_{-1}c_B-k_2c_B=0, \tag{X.114}$$

$$\frac{dc_C}{dt}=k_2c_B-k_2c_C-k_3c_C=0; \tag{X.115}$$

$$\frac{dc_C}{dt}=k_3c_C-k_4c_D=0. \tag{X.116}$$

Из уравнений (X.115) и (X.114)

$$c_C=\frac{k_2c_B}{k_2+k_3};\quad c_B=\frac{k_1(k_{-2}+k_3)c_A}{k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_1k_3} \tag{X.117}$$

и, следовательно, из (X.117) и (X.116)

$$c_C=\frac{k_1k_2c_A}{k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3}; \tag{X.118}$$

$$c_D=\frac{k_3}{k_4}c_C=-\frac{k_1k_2k_3c_A}{k_4[k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3]}. \tag{X.119}$$

Чтобы получить выражение кинетической кривой для вещества A (т. е. зависимость c_A от t в явном виде), учтем, что при протекании реакции в квазистационарном режиме скорости всех стадий практически одинаковы и равны скорости реакции в целом. Рассмотрим первую и четвертую стадии:

$$w=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_A}{dt}=\frac{1}{(-1)}\frac{dc_D}{dt}=k_4c_D.$$

Из этого соотношения с учетом (X.119) получаем

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_4c_D=\frac{k_1k_2k_3c_A}{k_4[k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3]}. \tag{X.120}$$

Интегрируя это уравнение

$$\int_{c_{A0}}^{c_A}\frac{dc_A}{dc_A}=-\frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3}\,t,$$

получаем зависимость концентрации исходного вещества A от времени:

$$\ln\frac{c_A}{c_{A0}}=-\frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3}\,t$$

и

$$c_A=c_{A0}\exp\left[-\frac{k_1k_2k_3t}{k_{-1}(k_{-2}+k_3)+k_2k_3}\right]. \tag{X.121}$$

Подставляя найденную зависимость концентрации c_A от времени в уравнения (X.117), (X.118) и (X.119), получаем уравнения кинетических кривых для промежуточных веществ B, C и D. Уравнение кинетической кривой для продукта реакции E найдем, если в уравнение материального баланса

$$c_E=c_{A0}-c_A-c_B-c_C-c_D \tag{X.122}$$

подставим найденные зависимости для c_A, c_B, c_C, c_D от времени.

Если константа скорости k_3 достаточно мала по сравнению с другими константами скорости, то можно пренебречь величиной k_3 в сумме $(k_{-2}+k_3)$ и величиной k_2k_3 в сумме $(k_{-1}k_{-2}+k_2k_3)$.

Учитывая, кроме того, соотношения $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$; $K_2 = \frac{k_2}{-k_2}$, приведем выражения (X.121), (X.117) — (X.119) к виду

$$c_A = c_{A0} \exp[-K_1 K_2 k_3 t]; \quad (X.123)$$

$$c_B = K_1 c_{A0} \exp[-K_1 K_2 k_3 t]; \quad (X.124)$$

$$c_C = K_1 K_2 c_{A0} \exp[-K_1 K_2 k_3 t]; \quad (X.125)$$

$$c_D = K_1 K_2 \frac{k_3}{k_4} c_{A0} \exp[K_1 K_2 k_3 t]; \quad (X.126)$$

$$c_E = c_{A0} \left\{ -1 - \left(1 + K_1 + k_2 k_1 + k_1 k_2 \frac{k_3}{k_4} \right) \exp[-K_1 K_2 k_3 t] \right\}, \quad (X.127)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия для стадий 1 и 2. Следует заметить, что эти выражения можно получить сразу, предполагая, что в стадиях 1 и 2 равновесие практически не нарушается. При этом $K_1 = c_B/c_A$, $K_2 = c_C/c_B$ и $K_1 K_2 = c_C/c_A$. Отсюда $c_B = K_1 c_C$, $c_C = k_1 K_2 c_A$. Подставляя c_A из уравнения (X.123) в эти выражения, получаем уравнения (X.124) и (X.125).

Такое приближение называется квазиравновесным. Таким образом, решение кинетической задачи для рассматриваемой сложной многостадийной реакции, протекающей в квазистационарном режиме, свелось к решению системы простых алгебраических уравнений.

Если механизм протекания реакции по стадиям установлен, но неизвестны константы скорости отдельных стадий при условии, что промежуточные вещества достаточно активны (имеют непродолжительное время существования и, следовательно, находятся в реакционной смеси в небольшой концентрации), то часто для упрощения расчетов в качестве приближенной модели данной реакции принимают, что реакция протекает в квазистационарном режиме. В этом случае метод квазистационарных концентраций следует рассматривать как приближенный метод расчета. Во многих случаях такие расчеты приводят к кинетическим уравнениям, которые удовлетворительно описывают закономерности реального процесса.

Глава XI

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ XI.1. Теория активных столкновений

Теория активных столкновений (С. Аррениус) основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется только при столкновении активных частиц, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированы в пространстве друг относительно друга. Чтобы произошла реакция, частицы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком энергии, называемым *энергией активации*.

В теории активных столкновений считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. При этом молекулы рассматриваются как бесструктурные частицы, хотя в действительности химические реакции

происходят путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

Согласно молекулярно-кинетической теории энергия активации равна разности между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений. Доля активных молекул, как показывают расчеты, составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10}. Если эта доля меньше, то скорость реакции мала, если же она больше, то реакция происходит быстро, иногда практически мгновенно. Чем выше энергия активации данной реакции, тем при более высоких температурах она совершается. Энергия активации ниже энергии диссоциации реагирующих молекул, так как для протекания реакции достаточно такого ослабления связей в молекулах, при котором начинают преобладать силы образования новых связей.

Источники активации могут быть самые разнообразные. Реакции между ионами в растворе происходят с небольшой энергией активации, которая требуется для дегидратации ионов. Реакции между свободными атомами и радикалами не требуют энергии активации, так как атомы и радикалы являются активными частицами. В гомогенных газовых реакциях основным источником активации служат столкновения, доля которых определяется законом распределения Больцмана и растет с температурой. В гетерогенных каталитических реакциях источниками активации могут служить изменения, происходящие в реагирующих молекулах при адсорбции их поверхностью катализатора. Активация может быть вызвана также внешними причинами: поглощением квантов света при фотохимических реакциях, действием электрических разрядов, ударом электронов, α-частиц, нейтронов и других излучений.

При подсчете числа столкновений нужно учитывать эффективный диаметр молекул σ. Рассмотрим элементарную бимолекулярную реакцию

$$A + B \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XI.1)}$$

Предположим, что молекула А неподвижна, а молекулы В движутся в пространстве параллельно прямой, проходящей через центр молекулы А. При отсутствии взаимодействия между молекулами А и В с молекулой А столкнутся все молекулы В, центры которых находятся внутри цилиндра, имеющего радиус r

$$\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}=\sigma_{12}=r,$$

где σ_1 и σ_2 — диаметры молекул А и В соответственно. При притяжении между молекулами А и В прямолинейные пути молекул В, начиная с некоторого расстояния, искривляются, и молекулы сближаются, в результате чего с молекулой А столкнется часть молекул В, центры которых первоначально находились вне цилиндра с радиусом r. Тогда

$$\frac{\sigma'_1+\sigma'_2}{2}=\sigma'_{12}>r.$$

При отталкивании молекул

$$\frac{\sigma''_1+\sigma''_2}{2}=\sigma''_{12}<r,$$

где σ'_1, σ'_2 и σ''_1, σ''_2 — эффективные диаметры молекул. Таким образом, эффективный диаметр молекул характеризует не только диаметры сталкивающихся молекул, но и взаимодействие между ними. Величина $\pi\sigma_{12}^2$ называется сечени-

ем соударений и имеет большое значение в современной теории кинетики химических реакций.

Эффективный диаметр σ молекул одного вида в газе рассчитывается с помощью молекулярно-кинетической теории или по эмпирическим уравнениям. Средний эффективный диаметр при столкновении молекул разного вида вычисляем по уравнению

$$\sigma_{12}=\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2). \qquad \text{(XI.2)}$$

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений L_0 за 1 с в 1 м^3 между одинаковыми молекулами рассчитываем по уравнению

$$L_0=2n^2\sigma^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XI.3)}$$

где n — число молекул в 1 м^3; m — масса частиц, кг.

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то

$$L_0=n_1n_2\sigma_{12}^2\left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2}. \qquad \text{(XI.4)}$$

Число столкновений активных молекул L_a, рассчитанное на основе закона распределения Максвелла — Больцмана, определяется соотношением

$$L_a=L_0e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XI.5)}$$

где L_0 — полное число столкновений; E — энергия активации.

Исходя из теории активных соударений и молекулярно-кинетических представлений, вычислим константу скорости элементарной бимолекулярной реакции (XI.1) с участием молекул двух видов. Скорость рассматриваемой элементарной реакции согласно основному постулату химической кинетики выражается уравнением

$$w=kc_1c_2, \qquad \text{(XI.6)}$$

где k — константа скорости; c_1 и c_2 — концентрации веществ А и В, моль/м^3;

$$c_1=\frac{n_1}{N_A} \quad \text{и} \quad c_2=\frac{n_2}{N_A}, \qquad \text{(XI.7)}$$

где n_1 и n_2 — число частиц А и В в 1 м^3; N_A — постоянная Авогадро.

Число активных столкновений равно числу реагирующих молекул А или В:

$$L_a=-\frac{dn_1}{dt}=-N_A\frac{dc_1}{dt}. \qquad \text{(XI.8)}$$

При этом скорость реакции

$$w=-\frac{dc_1}{dt} \qquad \text{(XI.9)}$$

и с учетом (XI.8) и (XI.5) примет вид

$$w=\frac{L_0}{N_A}e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XI.10)}$$

Приравнивая правые части уравнений (XI.6) и (XI.10) с учетом (XI.7), получаем

$$k=\frac{N_A}{n_1 n_2} L_0 e^{-\frac{E'}{RT}}. \qquad (XI.11)$$

Подставляя L_0 из (XI.4) в (XI.11), получаем уравнение для расчета константы скорости реакции

$$k=Be^{-\frac{E'}{RT}} \qquad (XI.12)$$

где

$$B=\frac{N_A}{n_1 n_2} L_0=N_A\sigma_{12}^2\left[8\pi k\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}\right]^{1/2} T^{1/2}. \qquad (XI.13)$$

Обозначая

$$B'=N_A\sigma_{12}^2\left[8\pi k\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}\right]^{1/2}, \qquad (XI.14)$$

можно написать вместо (XI.13)

$$B=B'T^{1/2}. \qquad (XI.15)$$

Подставляя (XI.15) в (XI.12), получаем

$$k=B'T^{1/2}e^{-\frac{E'}{RT}}. \qquad (XI.16)$$

Логарифмирование уравнения (XI.16) дает

$$\ln k=\ln B'+\frac{1}{2}\ln T-\frac{E'}{RT}. \qquad (XI.17)$$

Дифференцирование по T равенства (XI.17) приводит к соотношению (так как B' приближенно не зависит от температуры)

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{1}{2T}+\frac{E'}{RT^2}=\frac{E'+\frac{1}{2}RT}{RT^2}. \qquad (XI.18)$$

Если продифференцируем уравнение (IX.112) и сравним с (XI.18), то получим

$$E=E'+\frac{1}{2}RT. \qquad (XI.19)$$

При 300 — 400 К $^1/_2RT=1{,}2-1{,}4$ кДж/моль. Поскольку энергия активации химической реакции обычно имеет значение от 50 до 200 кДж/моль, то при практических расчетах можно считать $E\approx E'$. Поэтому для приближенного расчета констант скоростей бимолекулярных реакций вместо E' можно использовать энергию активации E, вычисленную по уравнению Аррениуса на основании опытных данных.

Уравнение (XI.12) можно рассматривать как теоретическое обоснование уравнения Аррениуса на основе теории активных столкновений. Энергия активации в теории активных столкновений не вычисляется, а определяется опытным путем по зависимости скорости реакции от температуры. (Для некоторых сравнительно простых элементарных реакций энергия активации может быть вычислена из квантово-химических представлений; см. § XI.8.) Предэкспоненциальные множители для бимолекулярных элементарных реакций рассчитываются по уравнению (XI.13). Однако бимолекулярные реакции, для которых экспериментально найденные предэкспоненциальные множители совпадают с рассчитанными, встречаются сравнительно редко. Чаще всего предэкспоненциальные множители, рассчитанные теоретически как для реакций в газах, так и в растворах, значительно превышают экспериментальные значения. Это связано с упрощенным характером теории активных столкновений, которая считает, что столкновения между молекулами аналогичны столкновениям упругих шаров. В связи с этим в уравнение (XI.12) вводится множитель P, учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных. Этот множитель называется *стерическим* или *энтропийным фактором*. Уравнение (XI.12) с учетом этого фактора принимает вид

$$k = PBe^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XI.20)}$$

При столкновении активных молекул должно быть вполне определенное расположение в пространстве активных групп, входящих в состав молекулы, которое бы обеспечило образование конечных продуктов. Стерический фактор P в большинстве случаев характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении.

Есть и другие причины, приводящие к расхождению теории активных столкновений с опытом, которые также учитываются стерическим или энтропийным фактором. Вследствие туннельного эффекта* элементарный акт может произойти при значениях энергии активации меньше E. Это формально характеризуется величиной $P > 1$. Вновь образующиеся молекулы могут быть сильно возбужденными. Если такие молекулы не освободятся от избытка энергии после своего возникновения, то они вновь могут превратиться в молекулы исходного вещества; в этом случае $P < 1$. При протекании реакций по цепному механизму константа скорости значительно превышает значение, вычисленное по теории столкновений. При этом стерический фактор P может быть значительно больше единицы. Таким образом, в теории активных столкновений стерический фактор представляет собой эмпирический поправочный коэффициент.

Теория активных столкновений с ее сравнительно простой трактовкой проблем химической кинетики объяснила много разнообразных факторов. Но вместе с тем из-за своей схематичности она привела к противоречиям с опытом. Метод активных столкновений не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов. Она не позволяет сделать теоретическую оценку стерического фактора. Этих недостатков в известной мере лишена теория абсолютых скоростей реакций.

*Согласно квантовой механике у элементарных частиц имеется определенная вероятность проникновения сквозь энергетический барьер, т. е. возможность химического взаимодействия между молекулами, когда их энергия меньше энергии активации.

§ XI.2. Теория активированного комплекса или переходного состояния. Теория абсолютных скоростей реакций

Теория активированного комплекса или переходного состояния основана на том, что элементарный акт взаимодействия молекул состоит в постепенной перестройке химических связей, при котором начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

О методе переходного состояния и о свойствах активированного комплекса см. § XIII.2. Количественную теорию, основанную на этих представлениях, с использованием математического аппарата статистической термодинамики, так называемую теорию абсолютных скоростей реакций, предложили Г. Эйринг и М. Поляни (1935).

Рассмотрим механизм реакции

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

Согласно теории активированного комплекса при сближении атома A с молекулой BC ослабляется связь B — C и возникает связь A — B. Процесс завершается образованием молекулы AB и атома C, для чего система должна пройти через активированный комплекс $ABC^{\neq}$, когда атом B в одинаковой степени принадлежит молекулам BC и AB:

$$A + BC \rightarrow ABC^{\neq} \rightarrow AB + C \qquad (XI.21)$$

В процессе реакции изменяются расстояния между A — B и B — C и соответственно потенциальная энергия системы. Указанные изменения могут быть представлены трехмерной диаграммой, на двух координатных осях которой наносят расстояния между атомами A — B и B — C (считая атомы A, B и C расположенными на одной прямой), а отвечающую им энергию E откладывают на третьей координате. Для более сложных случаев требуется многомерная диаграмма. Трехмерную диаграмму можно заменить двухмерной, если на горизонтальную плоскость, ограниченную координатами, характеризующими расстояние между атомами A — B и B — C, нанести линии равной энергии (изоэнергетические линии), которые представляют собой проекции сечения энергетической поверхности плоскостями, перпендикулярными к оси энергии.

Карта поверхности потенциальной энергии (XI.21) представлена на рис. XI.1. Цифры около горизонталей обозначают энергию в условных единицах, которой обладают системы A + BC и AB + C в зависимости от расстояния A — B или B — C. На энергетической карте можно выделить долину P_1, в которой система A + BC находилась до реакции, и долину P_2, в которой находится система AB + C, возникшая в результате реакции. Для перехода от P_1 и P_2 система должна преодолеть энергетический барьер, разделяющий обе долины. Для такого перехода существует наиболее выгодный энергетический путь, проходящий по ложбине через самую низкую точку P перевала. Точка P и соседние с ней участки отвечают области существования активированного комплекса, который отличается от стабильных молекул своей неустойчивостью вдоль пути реакции, изображенного на схеме пунктирной линией. По отношению к изменениям в других направлениях активированный комплекс устойчив, так как эти изменения энергетически невыгодны. Активированный

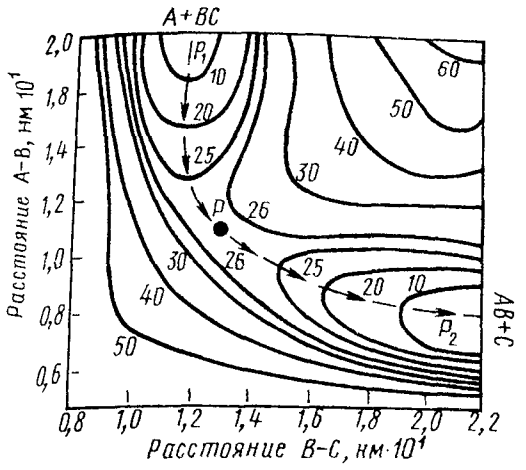


Рис. XI.1. Карта поверхности потенциальной энергии реакции A+BC=AB+C. Кривые – изоэнергетические линии

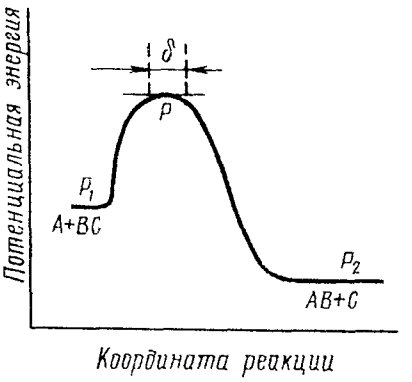


Рис. XI.2. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции A+BC=AB+C во время элементарного акта химической реакции

комплекс как бы катится в ложбине вдоль пути реакции, тогда как стабильные молекулы находятся в долинах. От обыкновенных молекул он отличается тем, что вдоль пути реакции он находится на вершине потенциального барьера и, таким образом, вместо одной колебательной степени свободы имеет дополнительную внутреннюю поступательную степень свободы вдоль пути реакции*. Эту особенность активированного комплекса можно объяснить тем, что, совершив половину колебания, он скатывается на энергетической диаграмме с перевала P в ложбину P_2, распадаясь на продукты реакции.

В реакции (XI.21) трехатомный активированный комплекс имеет всего $3n=3\times3=9$ степеней свободы; в том числе $3+1=4$ поступательных степени свободы, две вращательные степени свободы (если активированный комплекс линейный) и $9-(4+2)=3$ колебательные степени свободы.

Разность между потенциальной энергией исходных веществ в долине P_1 и потенциальной энергией активированного комплекса в перевальной точке P равна энергии активации, обладая которой, молекулы исходных веществ в состоянии преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты реакции. Энергия активации определяется из опыта и относится к одному молю активированного комплекса. Если сделать разрез потенциальной поверхности, перпендикулярный к плоскости чертежа и проходящий вдоль пути реакции, а затем развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то получим кривую, представляющую собой профиль пути реакции, так называемую координату реакции (рис. XI.2).

Качественные представления об элементарном акте как о сложном процессе перестройки химических связей при сближении молекул, а также представления о поверхности потенциальной энергии и координате реакции называют *теорией активированного комплекса* или *переходного состояния*.

Строгая количественная теория, основанная на этой физической модели

*Термины «путь реакции», «поступательное движение» и другие относятся не к перемещениям самого активированного комплекса в пространстве, а к движению его фигуративной точки по энергетической поверхности.

механизма элементарного акта, должна состоять в теоретическом расчете энергетической поверхности реакции методами квантовой механики и в теоретической оценке на этой основе энергии активации и предэкспоненциального множителя. Но сделать это пока не удается из-за математических трудностей. Поэтому пользуются приближенной математической моделью, так называемой теорией абсолютных скоростей реакций. Эта математическая модель впервые позволила приближенно оценить предэкспоненциальный множитель, если сделать некоторые упрощающие предположения о свойствах активированного комплекса. Энергию активации в этой теории не рассчитывают, а рассматривают как опытную постоянную.

Обозначим δ некоторый интервал вдоль пути реакции, включающий вершину P потенциального барьера (рис. XI.2). Система проходит участок δ за некоторое время τ, называемое средним временем жизни активированного комплекса.

Прохождение системы через переходное состояние можно рассматривать как внутреннее поступательное движение активированного комплекса вдоль координаты реакции. Среднее время жизни активированного комплекса

$$\tau = \frac{\delta}{v^{\neq}}, \tag{XI.22}$$

где $v^{\neq}$ — средняя скорость прохождения активированным комплексом вершины потенциального барьера P. Обозначим через $c^{\neq}$ концентрацию активированных комплексов в 1 м^3 объема газа. Она равна числу возникающих активированных комплексов или числу элементарных актов реакции за время τ. Скорость реакции, равная числу актов реакции в единице объема за единицу времени, определяется уравнением [с учетом (XI.22)]

$$w = \frac{c^{\neq}}{\tau} = c^{\neq} v^{\neq} \delta^{-1}, \tag{XI.23}$$

которое справедливо тогда, когда возникшие активированные комплексы полностью превращаются в конечные продукты реакции. Таким образом, скорость реакции равна числу активированных комплексов, пересекающих вершину потенциального барьера вдоль координаты реакции в единицу времени и в единице объема.

В более общем случае в уравнение (XI.23) нужно ввести добавочный множитель χ, называемый *трансмиссионным коэффициентом* или *коэффициентом прохождения*. Он равен доле активированных комплексов, скатывающихся с перевала P в долину P_2 и распадающихся при этом на конечные продукты реакции; а $(1-\chi)$ активированных комплексов скатывается обратно в долину P_1, распадаясь на исходные вещества. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице.

Для некоторых реакций, где облегчен процесс превращения активированного комплекса в исходные продукты, трансмиссионный коэффициент значительно меньше единицы. Это, например, наблюдается в реакциях, протекающих с образованием одной частицы при малых давлениях. У одной частицы имеется больше возможностей снова попасть в переходное состояние и после этого вернуться в исходное состояние. Кроме того, значительные отклонения трансмиссионного коэффициента χ от единицы наблюдаются в так называемых неадиабатических процессах. Процесс называется адиабатическим, если точка, изображающая состояние системы, плавно перемещается по поверхности потенциальной энергии. Но у молекулы (или атома) может быть несколько электронных состояний, и каждому из них соответствует своя потен-

циальная энергия. Например, если во время реакции у одного из электронов спин изменяет направление, то это означает скачкообразный переход на новую поверхность потенциальной энергии, и процесс будет неадиабатический. При этом из-за малой вероятности электронного перехода система, даже дойдя до вершины потенциального барьера, может вернуться в исходное состояние, а трансмиссионный коэффициент у такой реакции меньше единицы. Таким образом, с учетом трансмиссионного коэффициента

$$w=\chi c^{\neq} v^{\neq} \delta^{-1}. \tag{XI.24}$$

До сих пор мы рассматривали применение теории переходного состояния к активированному комплексу в любой элементарной реакции. Далее для конкретности рассмотрим элементарную бимолекулярную одностороннюю реакцию в смеси идеальных газов:

$$A+B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow \text{Продукты} \tag{XI.25}$$

Скорость этой реакции равна

$$w=kc_A c_B. \tag{XI.26}$$

Приравнивая правые части уравнений (XI.26) и (XI.24), получаем для константы скорости реакции

$$k=\chi v^{\neq} \delta^{-1} \frac{c^{\neq}}{c_A c_B}. \tag{XI.27}$$

Полученное выражение содержит ряд величин $c^{\neq}$, $v^{\neq}$, δ, которые из опыта непосредственно не определяются. Их можно выразить через определяемые на опыте (или из теоретического расчета) величины, если привлечь для расчетов математический аппарат статистической термодинамики. Но статистическая термодинамика может быть использована для равновесных процессов.

Поэтому предполагаем, что активированные комплексы во время реакции находятся с исходными веществами в состоянии, близком к равновесию, и выражение $c^{\neq}/(c_A c_B)$ можно принять равным константе равновесия

$$\bar{K}_c^{\neq}=\frac{c^{\neq}}{c_A c_B}, \tag{XI.28}$$

которую можно выразить с использованием статистической термодинамики через сумму по состояниям. Учитывая, что согласно уравнению (IV.131) через суммы по состояниям непосредственно выражается безразмерная константа равновесия $K_0^{\neq}$, которая связана с концентрационной константой равновесия K_c (в смеси идеальных газов) соотношением $K_c^{\neq}=K_p^{\neq}\,(p_i^0/RT)^{\Delta v^{\neq}}$ [см. уравнения (III.24) и (III.34)], получаем

$$K_c^{\neq}=\left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta v^{\neq}} \frac{\bar{Q}_{\bullet}^{\prime\neq}}{Q_{\bullet A}^{\prime} Q_{\bullet B}^{\prime}} e^{-\frac{\Delta H_{00}^{\neq}}{RT}}, \tag{XI.29}$$

где $\Delta v^{\neq}$ — изменение числа молей в процессе активации реакции (XI.25), т. е. при образовании активированного комплекса: $\Delta v^{\neq}=1-2=-1$; $\Delta H_{00}^{\neq}$ — энтальпия активации при абсолютном нуле, приближенно равная энергии

активации; $\bar{Q}'^{\neq}_{*}$, Q'_{*A} и Q'_{*B} — эффективные суммы по состояниям соответственно активированного комплекса и исходных веществ A и B. В эти суммы (см. § IV.4, 6 и 7) не входят сомножители, связанные с нулевой колебательной энергией (см. § IV.6) и с энергией электронов в невозбужденном состоянии (см. §IV.4); на это указывает верхний индекс штрих ('). Кроме того, значение Q_* отличается от Q в e раз ($Q_*=Q/e$). В последующих уравнениях теории абсолютных скоростей реакций индексы (') и (*) около символа суммы по состояним Q для простоты будем опускать.

Подставляя (XI.29) в (XI.27) с учетом (XI.28), получаем

$$k=\chi\nu^{\neq}\delta^{-1}\frac{\bar{Q}^{\neq}}{Q_A Q_B}e^{-\frac{\Delta H_{00}^{\neq}}{RT}}\left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}}. \qquad \text{(XI.30)}$$

Допущение о равновесии между активированными комплексами и исходными веществами содержит в себе противоречие, потому что при рассмотрении обратной реакции нужно предположить, что активированные комплексы также находятся в равновесии с продуктами реакции. А это приводит к выводу, что исходные вещества находятся в равновесии с продуктами реакции, хотя фактически мы рассматриваем неравновесную систему (XI.25), в которой реакция самопроизвольно протекает слева направо. Таким образом, допущение о наличии равновесия между активированными комплексами и исходными веществами является приближением. Поскольку строение активированного комплекса нам неизвестно, а о его строении мы делаем только определенные теоретические предположения, то расчеты имеют полуколичественный характер. Несмотря на приближенность, теория абсолютных скоростей реакций позволила полуколичественно предсказать много опытных фактов и явлений и оценить с точностью до порядка величины предэкспоненциальные множители.

Сделаем дальнейшие предположения и преобразования уравнения (XI.30), чтобы исключить из него величины $\nu^{\neq}$ и δ, не определяемые из опыта. Как уже указывалось, активированный комплекс имеет одну дополнительную внутреннюю поступательную степень свободы вдоль координаты реакции. Выделим внутреннюю поступательную сумму по состояниям $Q_п^{\neq}$, из суммы по состояниям активированного комплекса:

$$\bar{Q}^{\neq}=Q^{\neq}Q_п^{\neq}, \qquad \text{(XI.31)}$$

где $Q^{\neq}$ — сумма по состояниям активированного комплекса без одной внутренней поступательной степени свободы.

Подставляя (XI.31) в (XI.30), получаем

$$k=\chi\left(Q_п^{\neq}\nu^{\neq}\delta^{-1}\right)\frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B}e^{-\frac{\Delta H_{00}^{\neq}}{RT}}\left(\frac{p_i}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}}. \qquad \text{(XI.32)}$$

Выражение для (внутренней) поступательной суммы по состояниям для одной степени свободы активированого комплекса согласно статистической термодинамике имеет вид

$$Q_0^{\neq}=(2\pi mkT)^{\neq 1/2}\delta h^{-1}. \qquad \text{(XI.33)}$$

Средняя внутренняя скорость активированных комплексов (вдоль координаты реакции) согласно молекулярно-кинетической теории* равна

$$v_{\neq} = \left(\frac{kT}{2\pi m^{\neq}}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XI.34)}$$

где $m^{\neq}$ — масса активированного комплекса. Подставим в выражение в скобках в уравнении (XI.32) значения $Q_{п}^{\neq}$ и $v^{\neq}$ из (XI.33) и (XI.34):

$$(Q_{п}^{\neq} v^{\neq} \delta^{-1}) = (2\pi m^{\neq} kT)^{1/2} \delta h^{-1} \left(\frac{kT}{2\pi m^{\neq}}\right)^{1/2} \delta^{-1} = \frac{kT}{h}, \qquad \text{(XI.35)}$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; T — температура.

После подстановки этого выражения в уравнение (XI.32) получим одну из форм основного уравнения теории абсолютных скоростей реакции, позволяющее рассчитывать константу скорости химической реакции (точнее — ее предэкспоненциальный множитель):

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_b} e^{-\frac{\Delta H_{00}^{\neq}}{RT}} \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}}. \qquad \text{(XI.36)}$$

Основное уравнение можно представить также еще в нескольких формах. Во-первых, обозначая

$$K_0^{\neq} = \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_{00}^{\neq}}{RT}} \qquad \text{(XI.37)}$$

и учитывая соотношение $K_{00}^{\neq} = K_c^{\neq} (RT/p_i^0)^{\Delta\nu^{\neq}}$, получим вместо (XI.36)

$$k = \frac{kT}{h} K_c^{\neq}, \qquad \text{(XI.38)}$$

где $K_c^{\neq}$ — константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом без одной внутренней поступательной степени свободы, которая учитывается отдельно ($K_c^{\neq} = K_c^{\neq}/Q_{п}^{\neq}$).

Во-вторых, выражая

$$K_c^{\neq} = \frac{c^{\neq}}{c_A c_B}, \qquad \text{(XI.39)}$$

получим вместо (XI.38)

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{c^{\neq}}{c_A c_B}. \qquad \text{(XI.40)}$$

Наконец, можно выразить константу скорости через изменение термодинамических функций при образовании активированного комплекса. Из уравне-

*Предполагаем, что скорость фигуративной точки, изображающей активированный комплекс на энергетической диаграмме вдоль координаты реакции, описывается тем же выражением, что и скорость частицы в молекулярно-кинетической теории газов.

ния изотермы химической реакции образования активированного комплекса следует, что

$$\Delta G_0^{\neq} = -RT \ln K_0^{\neq}, \tag{XI.41}$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса из исходных веществ в стандартном состоянии. Величину $\Delta G_0^{\neq}$ называют стандартной энергией активации Гиббса. Отсюда

$$K_0^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}}. \tag{XI.42}$$

Учитывая общее термодинамическое сотношение

$$\Delta G_0^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} - T\Delta S_0^{\neq}, \tag{XI.43}$$

можно вместо (XI.42) написать

$$K_0^{\neq} = e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}}. \tag{XI.44}$$

Подставляя значение $K_0^{\neq}$ из (XI.42) или (XI.44) в (XI.38) и учитывая соотношение $K_c^{\neq} = K_0^{\neq} (p_i^0/RT)^{\Delta\nu^{\neq}}$, получаем еще два вида основного уравнения теории абсолютных скоростей реакций

$$k = \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}} e^{-\frac{G_0^{\neq}}{RT}}, \tag{XI.45}$$

$$k = \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}}, \tag{XI.46}$$

где $\Delta S_0^{\neq}$ — энтропия активации; $\Delta H_0^{\neq}$ — энтальпия активации. При применении теории абсолютных скоростей реакции к решению различных конкретных вопросов химической кинетики используются те или иные рассмотренные выше выражения основного уравнения теории для константы скорости.

Чтобы выяснить физический смысл энтальпии активации $\Delta H_0^{\neq}$, прологарифмируем уравнение (XI.38):

$$\ln k = \ln \chi \frac{k}{h} + \ln T + \ln K_0^{\neq} \tag{XI.47}$$

и возьмем от него производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^{\neq}}{dT}. \tag{XI.48}$$

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \tag{XI.49}$$

Напишем также уравнение изобары (учитывая, что $d \ln K_p^{\neq} = d \ln K_c^{\neq}$):

$$\frac{d \ln K_c^{\neq}}{dT} = \frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT^2}. \tag{XI.50}$$

Подставляя (XI.49) и (XI.50) в (XI.48), получаем

$$E=\Delta H_0^{\neq}+RT. \qquad \text{(XI.51)}$$

Для многих реакций энергия активации значительно больше RT ($E\approx 50-200$ кДж/моль; при 298 К $RT=2{,}5$ кДж/моль). Поэтому величиной RT в уравнении (XI.50) при практических расчетах можно пренебречь и заменить $\Delta H_0^{\neq}$ в (XI.46) энергией активации, опеределенной из уравнения Аррениуса.

Теория абсолютных скоростей реакций позволяет вычислить стерический фактор P. Приравнивая правые части уравнений (XI.20) и (XI.46) с учетом (XI.11) и полагая $\Delta H_0^{\neq}=E$, получаем

$$P=\frac{\chi n_1 n_2}{L_0 N_A}\frac{kT}{h}e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}}\left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{\Delta\nu^{\neq}}. \qquad \text{(XI.52)}$$

Стерический фактор называют также энтропийным множителем или вероятностным фактором [см. уравнение (XI.52)]. Энтропия активации может быть вычислена при помощи статистической термодинамики, если известно строение активированного комплекса. В настоящее время такие расчеты могут быть выполнены только для простейших реакций, для которых вероятное строение активированного комплекса может быть предсказано теоретически. Для более сложных молекул такие предсказания становятся мало надежными. А экспериментально получить сведения о строении активированных комплексов невозможно, так как это не промежуточное соединение, а только переходное состояние. Отсутствие экспериментальных данных о строении активированного комплекса является серьезным недостатком теории абсолютных скоростей реакций и затрудняет ее применение.

Несмотря на ряд внутренних противоречий и отсутствие экспериментальных данных о строении активированного комплекса, теория абсолютных скоростей реакций вследствие сравнительной простоты математического аппарата является в настоящее время наиболее широко используемой теорией кинетики элементарных химических реакций; она позволяет правильно объяснить или полуколичественно предсказать много закономерностей для кинетики химических реакций.

§ XI.3. Применение теории абсолютных скоростей реакций к оценке предэкспоненциального множителя в элементарных реакциях

Рассмотрим применение теории абсолютных скоростей реакций для расчета константы скорости некоторых реакций. Для мономолекулярной реакции

$$A\rightarrow A^{\neq}\rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XI.53)}$$

уравнение (XI.36) для константы скорости реакции при $\Delta\nu^{\neq}=0$ и с учетом (XI.51) примет вид

$$k=\chi\frac{kT}{h}\frac{Q_A^{\neq}}{Q_A}e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XI.54)}$$

Суммы по состояниям исходных молекул Q_A и активированного комплекса $Q_A^{\neq}$ различаются на одну колебательную степень свободы, так как

у активированного комплекса одна колебательная степень свободы заменена на внутреннюю поступательную, которая учтена отдельно [см. уравнение (IV.109)]:

$$\frac{Q_A^{\neq}}{Q_A} = Q_{кол}^{-1} = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}). \qquad (XI.55)$$

Подставляя (XI.55) в (XI.54), получаем

$$k = \chi \frac{kT}{h} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (XI.56)$$

При высоких температурах величина $h\nu/kT$ мала и $1 - e^{-h\nu/kT} \approx h\nu/kT$ (после разложения $e^{-h\nu/kT}$ в ряд). Полагая $\chi = 1$, получаем при этом из (XI.56)

$$k = \nu e^{-h\nu/kT}. \qquad (XI.57)$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель в рассматриваемом случае представляет собой частоту колебаний по линии разрываемой связи (при высоких температурах). Порядок величины предэкспоненциального множителя 10^{13} для многих мономолекулярных реакций удовлетворительно согласуется с частотой колебания атомов в молекулах для разрываемой связи (характеристическая температура $\Theta = h\nu/kT \approx 10^3 - 10^4$).

Рассчитаем константу скорости реакции между атомами:

$$A + B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow \text{Продукты} \qquad (XI.58)$$

где $AB^{\neq}$ — двухатомный активированный комплекс.

Для расчета константы скорости k по уравнению (XI.38) нужно знать константу равновесия $K_c^{\neq}$, которая для данной реакции определяется выражением ($\Delta\nu^{\neq} = 1 - 2 = -1$)

$$K_c^{\neq} = \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B} \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{-1}, \qquad (XI.59)$$

так как энергия активации при реакции между двумя атомами равна нулю. Подставляя выражение (XI.59) в (XI.38), получаем при $\chi = 1$

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B} \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{-1}. \qquad (XI.60)$$

Атомы A и B имеют только по три поступательные степени свободы. Следовательно, Q_A и Q_B — это суммы по состояниям для трех поступательных степеней свободы, которые имеют вид (при $V = 1$ м^3)

$$Q_A = Q_{Aп} = h^{-3} (2\pi m_A kT)^{3/2}; \; Q_B = Q_{Bп} = h^{-3} (2\pi m_B kT)^{3/2}. \qquad (XI.61)$$

Единственная колебательная степень свободы двухатомного активированного комплекса заменена внутренней поступательной степенью свободы вдоль пути реакции, которая учтена отдельно. Поэтому сумма по состояниям активированного комплекса $AB^{\neq}$ равна

$$Q^{\neq} = Q_{\text{п}}^{\neq} Q_{\text{пр}}^{\neq}, \tag{XI.62}$$

где

$$Q_{\text{п}}^{\neq} = h^{-3} [2\pi (m_{\text{A}} + m_{\text{B}}) \text{k} T]^{3/2} \tag{XI.63}$$

— сумма по состояниям для поступательного движения;

$$Q_{\text{вр}}^{\neq} = h^{-2} (8\pi^2 \text{k} T)\, I \tag{XI.64}$$

— сумма по состояниям для вращательного движения;

$$I = \mu r^2 \tag{XI.65}$$

— момент инерции активированного комплекса;

$$\mu = \frac{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}} \tag{XI.66}$$

— приведенная масса активированного комплекса; m_{A} и m_{B} — масса атомов A и B; r — расстояние между атомами A и B в активированноми комплексе. В связи с тем, что конфигурация активированного комплекса и расстояние r между атомами неизвестны, делается допущение

$$r = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}, \tag{XI.67}$$

где r_{A} и r_{B} — радиусы атомов A и B. С учетом соотношений (XI.65) — (XI.67) из уравнения (XI.64) получим

$$Q_{\text{вр}} = h^{-2} (8\pi^2 \text{k} T) \frac{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}} (r_{\text{A}} + r_{\text{B}})^2. \tag{XI.68}$$

В результате выражения (XI.60) для константы скорости между двумя атомами преобразуется к виду

$$k = \frac{\text{k} T}{h} \frac{Q_{\text{п}}^{\neq} Q_{\text{вр}}^{\neq}}{Q_{\text{Aп}} Q_{\text{Bп}}}, \tag{XI.69}$$

или с учетом соотношений (XI.61), (XI.63) и (XI.68) получаем

$$k = \left(8\pi \text{k} T \frac{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}}\right)^{1/2} (r_{\text{A}} + r_{\text{B}})^2 \left(\frac{p_i^0}{RT}\right)^{-1}. \tag{XI.70}$$

Константа скорости k, рассчитанная по уравнению (XI.70), выражается числом атомов, реагирующих в 1 с в объеме 1 м^3.

Вычислим теперь константу скорости для реакции между атомами A и B на основе теории активных столкновений. Общее число столкновений атомов A и B в 1 с в единице объема определяется равенством (XI.4).

Подставляя (XI.4) в (XI.11) и учитывая, что $E' = 0$ и $\sigma_{12} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}$, получаем

$$k = \left(8\pi \text{k} T \frac{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} m_{\text{B}}}\right)^{1/2} (r_{\text{A}} + r_{\text{B}})^2. \tag{XI.71}$$

Сравнение выражений (XI.70) и (XI.71) показывает, что расчеты предэкспоненциального множителя (который в реакции между атомами равен константе

скорости), выполненные на основе теории абсолютных скоростей реакций и по теории активных столкновений, дают одинаковый результат (с точностью до множителя (RT/p_i^0), который при $T=1000$ К равен около 0,1).

Если реагируют не атомы, а молекулы, такого совпадения не получается, так как предэкспоненциальные множители, которые рассчитываются на основе той и другой теории, оказываются различными*. При взаимодействии многоатомных нелинейных молекул стерический фактор, характеризующий различие предэкспоненциальных множителей, определяется на основе теории абсолютных скоростей реакций выражением (приводим его без вывода)

$$P=\left(\frac{Q_{\text{кол}}}{Q_{\text{вр}}}\right)^5, \qquad \text{(XI.72)}$$

где $Q_{\text{кол}}$ и $Q_{\text{вр}}$ — колебательная и вращательная суммы по состояниям реагирующих молекул, приходящихся на одну соответствующую степень свободы. При этом для упрощения принимаем, что все суммы по состояниям для одной степени свободы данного вида любой из двух молекул одинаковы. Сумма по состояниям для колебательной энергии близка к единице, а для вращательной находится в пределах от 10 до 100. В связи с этим стерический фактор равен от 10^{-5} до 10^{-10} в соответствии с опытными данными.

§ XI.4. Мономолекулярные реакции

В настоящее время известно большое число гомогенных мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе и удовлетворяющих кинетическим уравнениям первого порядка. К ним относятся реакции распада N_2O_5 с образованием NO_2 и O_2, реакция разложения азометана $CH_3N_2CH_3$ с образованием C_2H_6 и N_2, процесс разложения диметилового эфира с получением CH_4, H_2 и CO, гидролиз ряда углеводородов и многие другие.

Изучение многих реакций показало, что мономолекулярный распад претерпевают обычно сложные молекулы, состоящие из большого числа атомов, причем энергия активации этих реакций сравнительно велика.

Для мономолекулярных реакций при понижении давления, как правило, наблюдается переход от кинетики реакций первого порядка к кинетике реакции второго порядка. Например, для термического разложения изопропилхлорида

$$(CH_3)_2CHCl \rightarrow C_3H_6+HCl$$

при парциальных давлениях этого вещества выше 6 гПа процесс представляет собой реакцию первого порядка, а при давлениях ниже 6 гПа — реакцию второго порядка. Добавление паров HCl или водорода при постоянном объеме системы и при давлении изопропилхлорида ниже 6 гПа процесс вновь возвращается к реакции первого порядка.

Механизм протекания мономолекулярных реакций на основе теории столкновений молекул для бимолекулярных реакций можно приближенно (полуколичественно) объяснить с помощью теории Линдемана, согласно которой мономолекулярное превращение является сложным процессом, состоящим из бимолекулярной стадии активации и мономолекулярного превращения активных частиц.

---

*Энергия активации принимается в обеих теориях равной значению, определенному по уравнению Аррениуса из опытных данных.

Если молекулы, активированные при столкновениях, распадаются не сразу, то часть из них дезактивируется при соударениях и не успевает распасться. При этом доля активных молекул остается постоянной, число их оказывается пропорциональным концентрации и реакция идет по кинетическому уравнению первого порядка. Если время существования активных молекул мало, то большинство их распадается, не успев дезактивироваться. Скорость активации пропорциональна числу двойных столкновений (квадрату концентрации) и реакция идет по уравнению второго порядка.

Чем давление больше, тем чаще дезактивируются возбужденные молекулы. Поэтому при высоких давлениях наблюдается первый порядок реакции. При понижении давления уменьшается концентрация исходного вещества, возбужденные молекулы дезактивируются реже и при достаточно низком давлении реакция идет по кинетическому уравнению второго порядка. Добавление постороннего газа ведет к тому, что молекулы примеси, участвуя в дезактивирующих столкновениях, компенсируют уменьшение концентрации реагирующих газов и устраняют переход мономолекулярных реакций первого порядка в реакции второго порядка.

Рассмотрим стадии, из которых складывается мономолекулярная реакция в газовой фазе. Процессы активации и дезактивации молекул путем их соударения можно записать в виде уравнения

$$A + A \underset{k_д}{\overset{k_а}{\rightleftarrows}} A^* + A \qquad (XI.73)$$

где A — неактивная молекула; A* — активная молекула; $k_а$ — константа скорости процесса активации; $k_д$ — константа скорости процесса дезактивации. При протекании химической реакции

$$A^* \xrightarrow{k_р} \text{Продукты} \qquad (XI.74)$$

концентрация активных молекул убывает, так как они превращаются в продукты реакции. При стационарном процессе скорость активации равна сумме скоростей дезактивации и химического превращения:

$$k_а c^2 = k_д c c^* + k_р c^*, \qquad (XI.75)$$

где $k_р$ — константа скорости превращения активных молекул в продукты реакции.

Из (XI.75) находим

$$c^* = \frac{k_а c}{k_д c + k_р}. \qquad (XI.76)$$

Скорость химической реакции первого порядка определяют по уравнению

$$w = k_р c^*, \qquad (XI.77)$$

Подставляя уравнение (XI.76) в (XI .77), получаем

$$w = \frac{k_а c^2}{1 + \frac{k_д}{k_р} c}. \qquad (XI.78)$$

Если $k_р \ll k_д$ или c велика, то

$$1+\frac{k_д}{k_р}c \approx \frac{k_д}{k_р}c \tag{XI.79}$$

и

$$w=\frac{k_а k_р}{k_д}c. \tag{XI.80}$$

Процесс кинетически является реакцией первого порядка.

Если $k_р \gg k_д$ или c — малая величина, знаменатель в правой части уравнения (XI.78) приближается к единице и

$$w=k_а c^2. \tag{XI.81}$$

Реакция идет по кинетическому уравнению второго порядка.

Теория Линдемана позволяет также установить зависимость константы скорости реакции от давления. Скорость мономолекулярной реакции может быть выражена равенством

$$w=kc, \tag{XI.82}$$

где k — опытная константа скорости.

Сравнение уравнений (XI.82) и (XI.78) дает

$$k=\frac{k_а k_р}{k_д c+k_р}, \tag{XI.83}$$

откуда

$$\frac{1}{k}=\frac{k_д}{k_а k_р}+\frac{1}{k_а}c. \tag{XI.84}$$

Учитывая, что в газовой фазе

$$c=\frac{p}{RT} \tag{XI.85}$$

(где p — парциальное давление вещества А), получаем из (XI.84)

$$\frac{1}{k}=\frac{1}{k_\infty}+\frac{RT}{k_а}\frac{1}{p}, \tag{XI.86}$$

где $k_\infty = k_а k_р / k_д$.

Для некоторых мономолекулярных реакций, например для разложения диметилового эфира, уравнение (XI.86) выполняется довольно хорошо и зависимость $^1/_k$ от $^1/_p$ прямолинейная. Однако, учитывая приближенность уравнения (XI.86), оно, как правило, не позволяет количественно описать зависимость опытной константы скорости реакции в уравнении (XI.86) от парциального давления вещества. Позднее делались попытки улучшить теорию Линдемана за счет более детального рассмотрения распределения энергии между связями в молекуле, например в теории Слейтера.

§ XI.5. Кинетика реакций в растворе. Диффузионный механизм кинетики

Рассмотрим сначала механизм реакций в растворах на основе теории столкновений. Механизм реакций в растворе значительно сложнее, чем в газе, так как молекулы исходных веществ сталкиваются не только между собой, но и с молекулами растворителя. Поэтому двум реагирующим молекулам труднее встретиться. Для этого они должны продиффундировать сквозь слой растворителя. Но зато если они сблизятся и образуют так называемую пару столкновений, то им труднее разойтись, так как этому препятствуют окружающие их молекулы растворителя (так называемый клеточный эффект).

Этот сложный механизм можно заменить более простой кинетической схемой, состоящей из двух последовательных стадий. Например, для элементарной бимолекулярной реакции в растворе

$$\underset{c_1}{A}+\underset{c_2}{B}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}\underset{c_3}{(AB)}\xrightarrow{k_2}\underset{c_4}{P} \qquad \text{(XI.87)}$$

где (AB) — пара столкновения; P — продукт реакции (или один из продуктов); c_1, c_2, c_3 и c_4 — концентрации соответственно веществ A, B (AB) и P в молях в 1 м^3 раствора.

Для того чтобы образовалась *пара столкновения* (AB), нужно, чтобы вещества A и B продиффундировали навстречу друг другу через слой растворителя, который их разделяет; поэтому константа скорости k_1 имеет диффузионный характер. При стационарном протекании процесса скорость образования и распада пары столкновения одинакова и

$$k_1c_1c_2=k_{-1}c_3+k_2c_3. \qquad \text{(XI.88)}$$

Отсюда

$$c_2=\frac{k_1c_1c_2}{k_{-1}+k_2} \qquad \text{(XI.89)}$$

и скорость реакции равна

$$w=k_2c_3=\frac{k_1+k_2}{k_{-1}+k_2}\,c_1c_2. \qquad \text{(XI.90)}$$

Рассматривая эту реакцию как простую бимолекулярную (без учета пары столкновения)

$$A+B\xrightarrow{k_3}P \qquad \text{(XI.91)}$$

получаем формальное выражение для скорости реакции

$$w=k_3c_1c_2. \qquad \text{(XI.92)}$$

Сравнивая правые части в уравнениях (XI.90) и (XI.92), получаем для константы скорости

$$k_3=\frac{k_1+k_2}{k_{-1}+k_2}. \qquad \text{(XI.93)}$$

В первом предельном случае при $k_{-1}\gg k_2$

$$k_3 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 K_1, \tag{XI.94}$$

где $K_1 = c_{AB}/(c_A c_B)$ — константа равновесия. Вторая стадия реакции является лимитирующей.

Во втором предельном случае при $k_{-1} \ll k_2$

$$k_3 = k_1 \tag{XI.95}$$

и лимитирующей стадией является диффузия веществ A и B навстречу друг другу через раствор. Во втором предельном случае имеется простая связь между константой скорости k_3 и коэффициентами диффузии в растворе реагентов A и B. Предположим сначала для простоты, что молекула A неподвижна, а молекула B диффундирует к ней через сферический слой раствора (рис. XI.3). Тогда поток диффузии вещества B через поверхность сферы радиуса r к молекуле A определяется формулой (см. гл. XIII)

$$J = 4\pi r^2 D_2 \frac{dn_2}{dr} = 4\pi r^2 D_2 N_A \frac{dc_2}{dr}, \tag{XI.96}$$

где D_2 — коэффициент диффузии вещества B; $n_2 = N_A c_2$ — число молекул вещества B в 1 м^3 раствора; dc_2/dr — градиент концентрации вещества B.

Чтобы определить поток J, разделим переменные r и c_2 и проинтегрируем (XI.96) от R^* до ∞ и от 0 до c_2:

$$J \int_{R^*}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D N_A \int_0^{c_2} dc_2, \tag{XI.97}$$

где R^* — расстояние между молекулами A и B при образовании пары столкновения; полагаем, что на расстоянии меньше R $c_2 = 0$.

Для простоты полагаем, что раствор достаточно разбавленный и в процессе диффузии молекул B к молекуле A через слой раствора они не встречаются с другими молекулами A и поэтому поток J имеет постоянное значение.

В результате интегрирования (XI.87) получаем

$$J = 4\pi R^* D N_A c_2. \tag{XI.98}$$

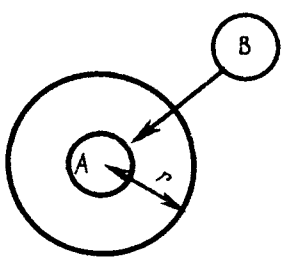


Рис. XI.3. Схематическое изображение диффузионного механизма кинетики реакции в растворе

Скорость реакции, контролируемая диффузией, определяется скоростью потока молекул B к молекуле A. При этом скорость реакции w равна числу пар столкновения, которые образуются в 1 с в 1 м^3 раствора:

$$\frac{dn_3}{dr} = N_A \frac{dc_3}{dr} = N_A w = J n_1, \tag{XI.99}$$

где $n_1 = N_A c_1$ — число молекул A в 1 м^3 раствора.

Подставляя значение J из (XI.98) в (XI.99), определяем

$$w = 4\pi R^* D N_A c_1 c_2, \tag{XI.100}$$

где $D=D_1+D_2$, так как нужно учесть, что молекулы А также диффундируют в растворе навстречу молекулам В.

Приравнивая правые части уравнений (XI.100) и (XI.92), получаем для k_3 выражение

$$k_3=4\pi R^* D N_A. \qquad \text{(XI.101)}$$

Это выражение можно преобразовать, если для D_1 и D_2 использовать соотношение Стокса — Эйнштейна

$$D_1=\frac{kT}{2\pi\eta R_1} \text{ и } D_2=\frac{kT}{6\pi\eta R_2} \qquad \text{(XI.102)}$$

и принять $R_1=R_2=\frac{1}{2}R^*$. Тогда

$$D=D_1+D_2=\frac{kT}{3\pi\eta R^*}. \qquad \text{(XI.103)}$$

где η — коэффициент вязкости раствора (или растворителя для достаточно разбавленного раствора). Подставляя (XI.103) в (XI.101), получаем

$$k_3=\frac{8RT}{3\eta};\ R=kN_A. \qquad \text{(XI.104)}$$

Таким образом, в рассмотренном предельном случае ($k_1 \ll k_2$) константа скорости реакции в растворе не зависит от природы реагирующих молекул, а только от вязкости раствора (растворителя).

§ XI.6. Применение теории абсолютных скоростей реакций к растворам

При применении теории абсолютных скоростей реакции к кинетике реакций в растворах нужно учитывать влияние растворителя на реагирующие частицы, так как при этом изменяются энергия активации, стерический фактор и трансмиссионный коэффициент. С помощью формального термодинамического подхода можно приближенно учесть влияние растворителя на скорость реакции через коэффициенты активности реагентов.

Рассмотрим сначала влияние растворителя на элементарную реакцию между молекулами. При этом учтем, что закон скорости связан с концентрациями реагирующих веществ, а константа равновесия — с активностями молекул. Поэтому основное уравнение теории абсолютных скоростей реакций (XI.40) выражаем через концентрации.

Для бимолекулярной элементарной реакции

$$A+B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XI.105)}$$

константа скорости согласно (XI.40) (при $\chi=1$) равна

$$k=\frac{kT}{h}\frac{c^{\neq}}{c_A c_B}. \qquad \text{(XI.106)}$$

Но термодинамическая константа равновесия в растворе выражается через активности

$$K_a^{\neq} = \frac{a^{\neq}}{a_A a_B} = \frac{c^{\neq}}{c_A c_B} \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A \gamma_B}, \qquad \text{(XI.107)}$$

отсюда

$$\frac{c^{\neq}}{c_A c_B} = K_a^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}}. \qquad \text{(XI.108)}$$

Подставляя уравнение (XI.108) в (XI.106), получаем

$$k = \frac{kT}{h} K_a^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}}. \qquad \text{(XI.109)}$$

При $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^{\neq} = 1$ уравнение (XI.109) преобразуется к виду

$$k_0 = \frac{kT}{h} K_a^{\neq},$$

где k_0 — константа скорости реакции, когда коэффициенты активности равны единице. Между константами k и k_0 имеется соотношение

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}}. \qquad \text{(XI.110)}$$

С этим случаем мы встречаемся, например, когда одна и та же реакция может проводиться как в газовой фазе (k_0), так и в растворе (k).

Если исходные вещества A и B являются молекулами и, кроме того, принять $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^{\neq} = \gamma$, то из выражения (XI.110) получаем, что $k = k_0\gamma$. Это означает, что для бимолекулярных реакций между молекулами константы скорости реакции при проведении ее в газовой фазе и в растворе различны.

Для мономолекулярной реакции

$$A \rightarrow A^{\neq} \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XI.111)}$$

Рассуждая аналогично, получаем выражение

$$k = k_0 \frac{\gamma_A}{\gamma^{\neq}}. \qquad \text{(XI.112)}$$

Если вещество A находится в растворе в молекулярной форме и принимая $\gamma_A = \gamma^{\neq} = \gamma$, то из уравнения (XI.112) получаем, что $k = k_0$, т. е. для мономолекулярной реакции теория абсолютных скоростей реакций предсказывает слабое влияние растворителя и его природы на кинетику реакции, если конфигурация активированного комплекса мало отличается от исходных молекул.

Опыт во многих случаях подтверждает теорию. Например, мономолекулярная реакция разложения оксида азота (N_2O_5) в газовой фазе при 293 К имеет константу скорости, равную $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. При использовании в качестве растворителя хлороформа, дихлорэтана, нитрометана, жидкого брома и тетрахлорида углерода константы скорости при той же температуре равны соответственно $3{,}7 \cdot 10^{-5}$; $4{,}2 \cdot 10^{-5}$; $3{,}1 \cdot 10^{-5}$; $4{,}1 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. В случае бимолекулярных элементарных реакций перенос реакции из газовой фазы в раствор,

а также изменение природы растворителя, как правило, заметно влияют на константу скорости реакции в соответствии с предсказанием теории абсолютных скоростей реакций.

Важное подтверждение теория абсолютных скоростей реакций получила для реакций между ионами в растворах сильных электролитов, так как в этом случае коэффициенты активности могут быть вычислены из теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля. Если раствор электролита разбавленный, то коэффициенты активности можно выразить приближенно с помощью предельного закона Дебая — Хюккеля (см. § VII.3):

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \qquad \text{(XI.113)}$$

где A — теоретический коэффициент, который для водных растворов равен 0,509; z_i — заряд i-го иона; I — ионная сила раствора.

Если в реакции (XI.105) исходные вещества A и B являются ионами с зарядами z_A и $z_Б$, то коэффициенты активности в уравнении (XI.110) можно приближенно выразить из уравнения (XI.113), принимая, что заряд активированного комплекса равен алгебраической сумме $z_A + z_B$ зарядов реагирующих ионов:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^*,$$

или

$$\lg k = \lg k_0 + A\sqrt{I}\,[-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)].$$

Отсюда

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2Az_Az_B\sqrt{I}. \qquad \text{(XI.114)}$$

Таким образом, из теории активированного комплекса следует, что если в бимолекулярной реакции в растворе участвуют два иона с одинаковыми зарядами ($z_Az_B > 0$), то $\lg(k/k_0) > 0$ и константа скорости реакции увеличивается с ростом ионной силы раствора. Если же заряды ионов противоположные ($z_Az_B < 0$), то и константа скорости реакции уменьшается с ростом ионной силы. Кроме того, согласно уравнению (XI.114) график в координатах $\lg(k/k_0) - -\sqrt{I}$ в достаточно разбавленных растворах должен изображаться прямыми линиями, выходящими из начала координат, причем чем больше произведение z_Az_B, тем больше должен быть угол наклона этих прямых. Опытные данные хорошо подтверждают предсказания теории (рис. XI.4).

Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции между ионами из-за изменения коэффициента активности ионов в растворах сильных электролитов называется *первичным* (или кинетическим) *солевым эффектом*. В реакциях с участием одного из ионов слабого электролита (например, иона водорода слабой кислоты) посторонний электролиз может влиять непосредственно на его концентрацию и, следовательно, на скорость реакции. Это — *вторичный солевой эффект*.

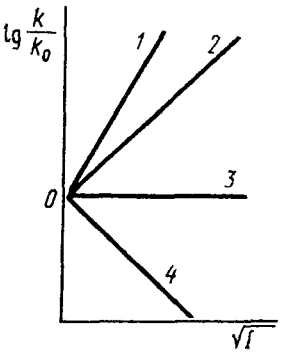


Рис. XI.4. (продолжение). Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции между ионами разной зарядности:

1 — $z_Az_B = (+2) \times (+2) = +4$;
2 — $(+2) \times (+1) = +2$;
3 — $0 \times (-1) = 0$;
4 — $(+2) \times (-1) = -2$

§ XI.7. Квантово-химический подход к оценке реакционной способности молекул

Реакционная способность молекул — это их способность вступать в химическое взаимодействие. Качественно о реакционной способности судят по числу и разнообразию превращений, в которые способно вступать вещество. Количественной мерой реакционной способности служит или величина химического сродства, т. е. изменение энергии Гиббса при протекании реакциии (термодинамический подход), или величина константы скорости реакции (кинетический подход). В рамках теории абсолютных скоростей реакции устанавливается влияние строения соединений на предэкспоненциальный множитель (в выражении для константы скорости); энергия активации в этой теории не вычисляется и рассматривается как опытная величина. Квантовая химия позволяет оценить энергию активации.

В различных превращениях электронные состояния химических систем стремятся оставаться неизменными, в частности, сохранить имеющиеся у нее признаки симметрии: суммарный спин состояния (S), орбитальный момент (Λ), а также орбитальную симметрию рвущихся и образующихся связей. Несохранение этих признаков означает «запрет» по симметрии на протекание реакции. Надо иметь в виду, что запрет по симметрии не означает невозможности протекания реакции. Однако запрещенные по симметрии реакции требуют, как правило, для их проведения высокой энергии активации.

Существует несколько правил отбора для осуществимости химических реакций. Невыполнение хотя бы одного из них означает запрет на протекание реакции.

Первое правило Вигнера — Витмера или запрет по спину. Реакция запрещена по спину, если среди спиновых состояний продуктов нет ни одного состояния, совпадающего с одним из спиновых состояний исходных веществ. Например, реакция образования молекулы кислорода из атомов разрешена по спину:

$$O(^3P)+O(^3P)\rightarrow O_2(^3\Sigma)$$

Обозначим спиновые моменты атомов кислорода S_1 и S_2. По правилу сложения моментов суммарный спин двух атомов кислорода может принимать следующие значения ($S_1 \geqslant S_2$): S_1+S_2, S_1+S_2-1, ..., S_1-S_2+1, S_1-S_2. Так как для атомов кислорода $S_1=S_2=1$, то возможные значения суммарных спинов 2, 1 и 0. Спин продукта реакции ($S_3=1$) совпадает с одним из возможных значений спина исходных веществ. Следовательно, реакция разрешена по спину. Эта реакция не имеет других запретов и, как показывает опыт, протекает без потенциального барьера.

Аналогичный вывод можно сделать для реакции

$$O(^3P)+H(^2S)\rightarrow OH(^2\Pi)$$

Так как $S_1=1$, $S_2={}^1/_2$, то их суммарный спин может принимать значения $1{}^1/_2$ и ${}^1/_2$, одно из которых совпадает с $S_3={}^1/_2$. Из экспериментальных данных следует, что эта реакция также протекает при энергии активации, равной нулю.

В противоположность этому реакция

$$N_2O(^1\Sigma)\rightarrow N_2(^1\Sigma)+O(^3P)$$

запрещена по спину. Действительно, спин исходного вещества $S_1 = 0$, сумма же спинов продуктов реакции $S_2 = 0$ и $S_3 = 1$ принимает только одно значение, равное 1. Так как спины исходных веществ и продуктов не совпадают, то реакция «запрещена». Фактически эта реакция протекает, но с большой энергией активации (около 250 кДж/моль).

Второе правило Вигнера — Витмера или запрет по орбитальному моменту. В ходе химического превращения сохраняется орбитальный момент системы, т. е. реакция запрещена по орбитальному моменту, если среди возможных орбитальных состояний продуктов реакции нет состояния, совпадающего с одним из орбитальных состояний исходных веществ. Это правило применимо для реакций, в которых сохраняется осевая (аксиальная) симметрия, т. е. атомы реагирующих молекул все время находятся на одной линии и могут образовывать только линейные молекулы.

Легко показать, что в приведенных выше примерах реакций образования O_2 и OH из атомов орбитальные моменты в реакциях сохраняются. Действительно, в первой реакции имеем для исходных веществ орбитальные моменты $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$. Следовательно, система имеет состояния с $\Lambda = 2$, 1 и 0. Продукт реакции находится в состоянии $\Sigma\Lambda = 0$. Так как это состояние имеется среди состояний исходных веществ, то реакция разрешена по орбитальному моменту.

Для удобства анализа реакций воспользуемся таблицами, построенными с помощью теории групп. Табл. XI.1 позволяет найти энергетические состояния линейной системы, состоящей из двух линейных молекул. Для этого ищем столбец, соответствующий состоянию одной молекулы, затем — строку, соответствующую состоянию другой молекулы, на пересечении находим набор состояний, характеризующий систему. Если у нас реагируют или получаются атомы, то их состояния, отвечающие симметрии относительно оси симметрии, можно определить с помощью табл. XI.2.

Таблица XI.1. **Результирующая симметрия волновой функции линейной системы, состоящей из двух линейных молекул**

Первая молекула	Вторая молекула				Первая молекула	Вторая молекула			
	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Π	Π	Π	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Delta$	Π, Φ
Σ^+	Σ^+	Σ^-	Π	Δ					
Σ^-	Σ^-	Σ^+	Π	Δ	Δ	Δ	Δ	Π, Φ	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Gamma$

Рассмотрим, например, реакцию

$$N_2O\,(^1\Sigma) + H\,(^2S) \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + OH\,(^2\Pi)$$

Нетрудно видеть, что спин в этой реакции сохраняется, а орбитальный момент — нет. Типу симметрии атомного состояния атома H (^2S) соответствует (см. табл. XI.2) тип симметрии относительно воображаемой оси связи Σ. Суммарное состояние исходных веществ (см. табл. XI.1) $\Sigma + \Sigma = \Sigma$, а продуктов $\Sigma + \Pi = \Pi$. Так как состояния исходных веществ и продуктов не совпадают, то реакция «запрещена». На самом деле эта реакция идет, но с определенной энергией активации порядка 50 — 90 кДж/моль. Изменить симметрию можно за счет различных внешних воздействий, приводящих к изменению состояния. Чаще всего желаемый эффект достигается воздействием на исследуемые молекулы фотонов, электронно возбужденных атомов или катализаторов.

Таблица XI.2. **Симметрия состояний атома относительно оси симметрии**

Тип симметрии атомного состояния	Тип симметрии относительно оси симметрии	Тип симметрии атомного состояния	Тип симметрии относительно оси симметрии
S_g	Σ^+	P_u	$\Sigma^+\Pi$
S_u	Σ^-	D_g	$\Sigma^+\Pi\Delta$
P_g	$\Sigma^-\Pi$	D_u	$\Sigma^-\Pi\Delta$

Индекс *g*, *u*, «+», «—» характеризуют определенные элементы симметрии молекул (см. § 1.6, а также табл. XI.1 — XI.2). При рассмотрении правил Вигнера — Витмера их можно не учитывать, поэтому, для простоты, они не указываются около обозначений термов молекул и атомов в приведенных примерах.

Рассмотрим, например, разложение N_2O при фотосенсибилизации ртутью. При этом используются атомы ртути в возбужденном состоянии:

$$Hg(^3P)+N_2O(^1\Sigma)\rightarrow N_2(^1\Sigma)+O(^3P)+Hg(^1S)$$

Поскольку в данном случае процесс не ограничен спиновыми и орбитальными запретами, разложение протекает без осложнений.

К сожалению, класс реакций, подчиняющихся правилам запрета Вигнера — Витмера, очень ограничен, хотя многие из них важны, например реакции в пламени, при взрывах и в фотохимии. Попытка распространить эти правила на многоатомные нелинейные молекулы оказалась неудачной.

§ XI.8. Правило сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана и корреляционные диаграммы. Оценка энергии активации

Существуют реакции, протекающие с высоким потенциальным барьером, которые нельзя описать с помощью правил Вигнера — Витмера. Реакция димериации этилена в циклобутан

$$C_2H_4+C_2H_4\rightarrow C_4H_8$$

является примером превращения в нелинейной системе, имеющей большую энергию активации, наличие которой не может быть предсказано правилами Вигнера — Витмера.

Вудворд и Хоффман показали, что этот барьер может быть связан с несохранением симметрии определенных молекулярных орбиталей в ходе реакции. Если занятые орбитали исходных веществ одинаковы по симметрии только с занятыми орбиталями продуктов реакции, то реакция по правилу Вудворда — Хоффмана считается разрешенной и протекает практически без потенциального барьера. Если же какая-либо из занятых орбиталей реагирующих веществ коррелирует с незанятыми орбиталями продуктов реакции (или наоборот), то реакция является запрещенной. При этом она может протекать, но обычно с высоким потенциальным барьером или совсем по другому механизму.

При анализе сохранения признаков симметрии, особенно в сложных случаях, пользуются корреляционными диаграммами. Различают корреляционные диаграммы (КД) орбиталей и корреляционные диаграммы состояний. *Корреляционные диаграммы орбиталей* — это схема, которая в координатах «энер-

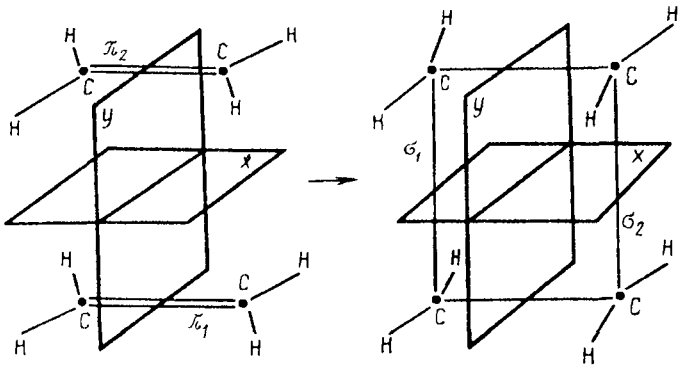


Рис. XI.5. Плоскости симметрии, относительно которых классифицируются молекулярные орбитали двух молекул этилена и циклобутана в реакции $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$

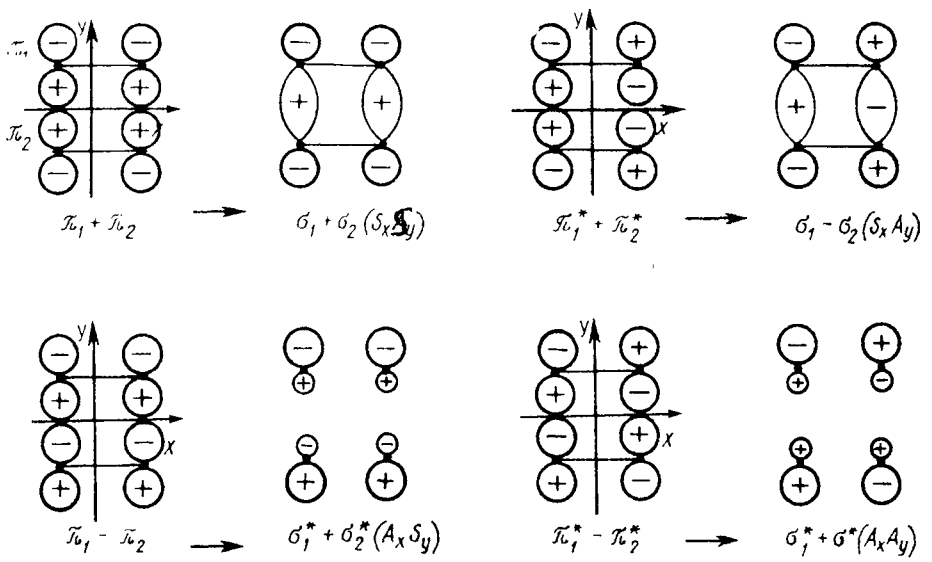


Рис. XI.6. Орбитали взаимодействующих молекул этилена и циклобутана. В скобках указаны свойства симметрии относительно плоскостей x и y на рис. XI.5

гия» — «координата реакции» показывает переход орбиталей исходных веществ в орбитали продуктов реакции той же симметрии. На *корреляционной диаграмме состояний* изображаются уровни энергий всей системы в целом и их изменение в ходе реакции. При построении корреляционных диаграмм необходимо соблюдать два правила.

Правило сохранения симметрии волновой функции (или молярных орбиталей) системы в ходе реакции (спин S, орбитальный момент λ и Λ, симметрия g и u, $+$ и $-$).

Правило непересечения, согласно которому корреляционные линии, отвечающие состояниям (орбиталям) одинаковой симметрии, не пересекаются. Если при построении КД такое пересечение выявляется, то это означает запрет на

протекание реакции, т. е. реакция протекает с высоким потенциальным барьером.

Рассмотрим корреляционные диаграммы орбиталей для реакции димеризации этилена в циклобутан (рис. XI.5). Все МО будем классифицировать как симметричные (S) или антисимметричные (A) относительно плоскостей x и y, которые пересекают рвущиеся и образующиеся связи.

Сущность рассматриваемой реакции с точки зрения локализованных МО состоит в том, что π_1- и π_2-орбитали молекул этилена превращаются в σ_1- и σ_2-орбитали циклобутана. Поскольку замена двукратно занятых МО их линейными комбинациями не меняет волновой функции (свойство детерминанта Слейтера), для удобства заменим π_1 и π_2 МО молекул этилена их линейными комбинациями $\pi_1+\pi_2$ и $\pi_1-\pi_2$. Последние обладают соответствующими свойствами симметрии относительно плоскости x. По этим же причинам заменим МО σ_1 и σ_2 циклобутана на их линейные комбинации $\sigma_1+\sigma_2$ и $\sigma_1-\sigma_2$. Эти комбинации, а также соответствующие возбужденные МО (с индексом *) показаны на рис. XI.6; здесь же указана их симметрия относительно плоскостей x и y (S_x, S_y, A_x, A_y).

Исходя из схем рис. XI.6, построим корреляционную диаграмму МО (рис. XI.7). На ней прямыми линиями соединены МО одинаковой симметрии. Главный вывод из нее состоит в том, что занятая (связывающая) орбиталь системы исходных веществ $\pi_1-\pi_2$ симметрии A_xS_y превращается (говорят — коррелирует) в незаполненную (разрыхляющую) МО продукта $\sigma_1^*+\sigma_2^*$ той же симметрии; в то же время занятая (связывающая) $\sigma_1-\sigma_2$-орбиталь продукта реакции симметрии S_xA_y получается из незанятой (разрыхляющей) МО исходного вещества $\pi_1^*+\pi_2^*$ той же симметрии. Как видно, верхняя занятая МО исходных веществ $\pi_1-\pi_2$ имеет симметрию A_xS_y, а соответствующая МО продуктов $\sigma_1-\sigma_2$ имеет другую симметрию: S_xA_y, т. е. они не коррелируют между собой. Этот факт в соответствии с правилом Вудворда — Хоффмана указывает на то, что реакция должна протекать с высоким потенциальным барьером. И действительно, энергия активации такого превращения так велика, что реакция практически не идет. Однако эта же реакция легко осуществляется после возбуждения молекул светом.

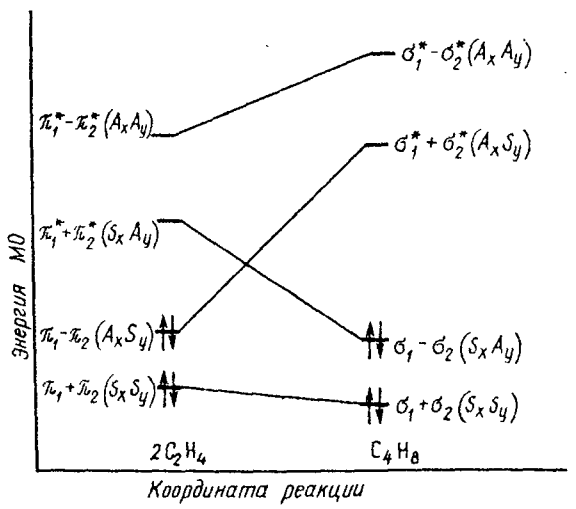


Рис. XI.7. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей для реакции $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$

На рис. XI.8 показана корреляционная диаграмма состояний той же реакции. Состояние определяется набором МО с указанием их заполнения электронами. Отличие этой диаграммы от предыдущей состоит в том, что вместо уровней МО здесь взяты уровни энергии системы в целом. Симметрия состояния определяется с учетом заполнения уровней электронами по правилу: если два электрона находятся на двух уровнях с одинаковой симметрией S или A, то результирующая симметрия двух электронов будет S ($S\times S=S$, $A\times A=S$), а если они на уровнях различной симметрии, то $S\times A=A$. Легко заметить, что при двухэлектронном

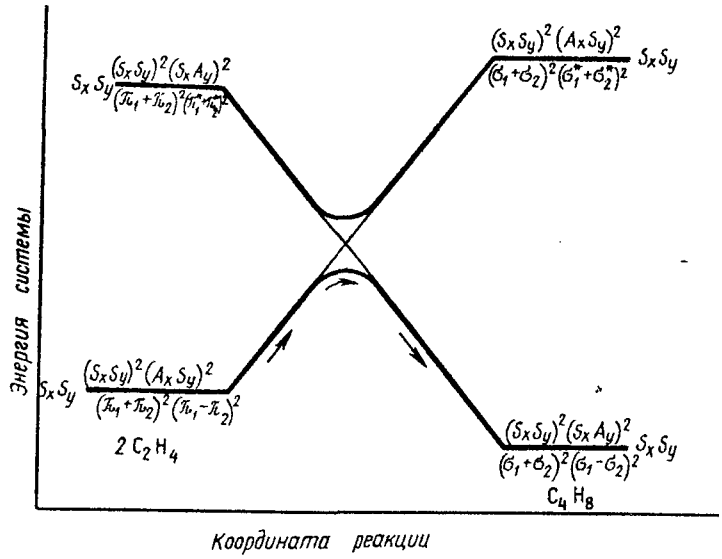


Рис. XI.8. Корреляционная диаграмма состояний для реакции $C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$

заполнении орбиталей состояние всегда будет S. Поэтому корреляционную диаграмму состояний строят по корреляционной диаграмме орбиталей способом, который виден из сравнения рис. XI.7 и XI.8.

Поясним построение КД состояний по КД орбиталям более подробно. Основное состояние исходного вещества (левый нижний уровень на КД орбиталей) состоит из двух двукратно заполненных МО: $(\pi_1+\pi_2)^2$ и $(\pi_1-\pi_2)^2$. Симметрию этого уровня получаем перемножением знаков симметрии с одинаковыми индексами (x и y): $(S_xS_y)^2(A_xS_y)^2=(S_x\times S_x)(S_y\times S_y)(A_x\times A_x)(S_y\times S_y)=$ $=S_xS_yS_xS_y=(S_x\times S_x)(S_y\times S_y)=S_xS_y$. Такая же симметрия состояния (S_xS_y) получится для трех других уровней. Таким образом, из симметрии состояний (рис. XI.8) не видно, какие уровни нужно соединить между собой для получения КД состояний. Для решения этого вопроса нужно обратиться к КД орбиталей (см. рис. XI.7). Мысленно переводим электронную пару с МО $\pi_1-\pi_2$ исходных веществ на МО $\sigma_1^*+\sigma_2^*$ продуктов, а электронную пару с МО $\sigma_1-\sigma_2$ продуктов — на МО $\pi_1^*+\pi_2^*$ исходных веществ в соответствии с корреляциями (см. рис. XI.7). В результате получаем возбужденные состояния исходных веществ $(\pi_1+\pi_2)^2(\pi_1-\pi_2)^0(\pi_1^*+\pi_2^*)^2(\pi_1^*-\pi_2^*)^0$ и продуктов $(\sigma_1+\sigma_2)^2(\sigma_1-\sigma_2)^0(\sigma_1^*+\sigma_2^*)^2(\sigma_1^*-\sigma_2^*)^0$ (пустые МО в последующем опускаем). Из сказанного выше следует, что возбужденное состояние исходных веществ $(\pi_1+\pi_2)^2(\pi_1^*+\pi_2^*)^2$ коррелирует с состоянием продуктов $(\sigma_1+\sigma_2)^2(\sigma_1-\sigma_2)^2$, а возбужденное состояние продуктов $(\sigma_1+\sigma_2)^2\times$ $\times(\sigma_1^*+\sigma_2^*)^2$ коррелирует с состоянием исходных веществ $(\pi_1+\pi_2)^2(\pi_1-\pi_2)^2$. Эти состояния и соединяются на КД состояний прямыми линиями.

На корреляционной диаграмме состояний энергетические уровни для заполненных и незаполненных МО пересекаются. Положение точки пересечения может быть использовано для приближенной количественной оценке потенциального барьера (энергии активации). Рассмотрим в качестве примера реакцию распада молекулы N_2O, которая имеет довольно высокий потенциальный барьер, но все же осуществима. Молекула оксида азота (I) сравнительно устойчивое соединение. Разложение на N_2 и O начинается только при 1100 — 1200 К. В основном состоянии разрыв связей N — O и N — N при термическом инициировании не может осуществиться из-за запрета по спину (см. § XI.7). На рис. XI.9 приведена энергетическая схема возможного пути протекания реакции

$$N_2O(^1\Sigma)\rightarrow N_2(^1\Sigma)+O(^3P)$$

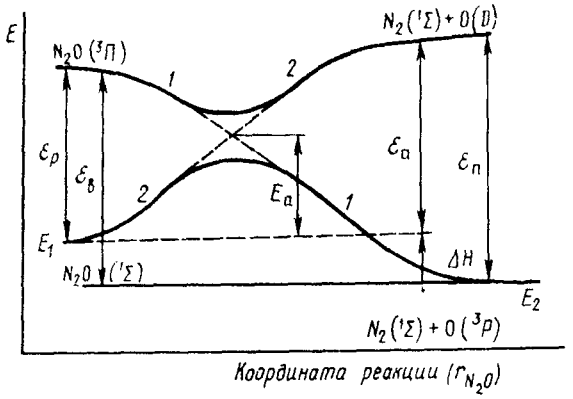


Рис. XI.9. Энергетическая схема возможного пути протекания реакции $N_2O \rightarrow N_2 + O$

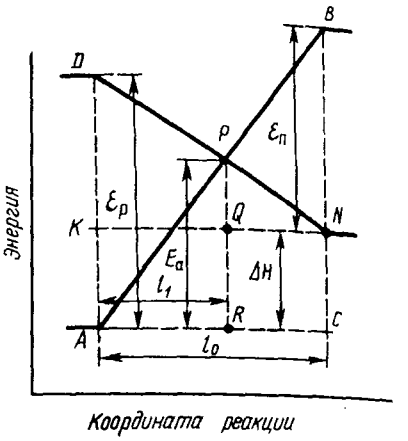


Рис. XI.10. Схематическое изображение корреляционной диаграммы с пересечением энергетических уровней

Переход в продукты может быть осуществлен путем предварительного перевода $N_2O\,(^1\Sigma)$ в другое (возбужденное) энергетическое состояние $N_2O\,(^3\Pi)$. При этом затрачивается энергия $\varepsilon_р$ и снимается «запрет» по спину на протекание реакции (рис. XI.9, кривая *1*)

$$N_2O\,(^1\Sigma) \rightarrow N_2O\,(^3\Pi) \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + O\,(^3P)$$

Второй путь протекания этой реакции возможен (см. рис. XI.9, кривая *2*), когда в результате реакции получается кислород в возбужденном состоянии:

$$N_2O\,(^1\Sigma) \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + O\,(^1D)$$

Этот переход разрешен по спину и орбитальной симметрии (см. табл. XI.1 и XI.2). Выделение энергии приводит к переходу продуктов реакции в нормальное состояние $N_2\,(^1\Sigma)$ и $O\,(^3P)$.

Получим выражение для энергии активации $E_а$ через энергетические параметры исходных веществ и продуктов реакции (рис. XI.10). Из подобия треугольников *APR* и *ABC* следует

$$\frac{E_а}{\varepsilon_п + \Delta H} = \frac{l_1}{l_0},$$

или

$$\frac{l_1}{l_0}(\varepsilon_п + \Delta H) = E_а. \qquad \text{(XI.115)}$$

Из подобия треугольников *NPQ* и *NDK* получаем

$$\frac{E_а - \Delta H}{\varepsilon_р - \Delta H} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} = 1 - \frac{l_1}{l_0},$$

или

$$\frac{l_1}{l_0}(\varepsilon_р - \Delta H) = \varepsilon_р - E_а. \qquad (XI.116)$$

Для решения системы уравнений (XI.115) и (XI.116) с двумя неизвестными l_1/l_0 и $E_а$ сначала сложим их:

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{\varepsilon_р}{\varepsilon_р + \varepsilon_п}.$$

Подставляя значение l_1/l_0 в уравнение (XI.115), получаем искомое выражение для энергии активации $E_а$:

$$E_а = \frac{\varepsilon_р}{\varepsilon_р + \varepsilon_п}(\varepsilon_п + \Delta H). \qquad (XI.117)$$

Энергии возбуждения исходных веществ $\varepsilon_р$ и продуктов реакции $\varepsilon_п$ обычно известны. Уравнение (XI.117) справедливо и для экзотермических реакций.

Оценим, например, энергию активации для реакции термического распада молекулы N_2O. Для этой реакции известны энергии возбуждения $\varepsilon_р = 394$ кДж/моль, $\varepsilon_п = 193$ кДж/моль и энтальпия реакции (тепловой эффект) $\Delta H = 168$ кДж/моль. Энергия активации $E_а$, рассчитанная по формуле (XI.117), равна 252 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии активации.

В настоящее время квантово-химический анализ реакционной способности, использующий корреляционные диаграммы, широко применяется для предсказания синтезов органических соединений, для анализа разнообразных газофазных реакций, реакций в конденсированных фазах, а также элементарных стадий каталитических процессов.

Глава XII

ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Цепные и фотохимические реакции относятся к числу сложных гомогенных реакций. В связи с рядом особенностей они рассматриваются в отдельной главе.

§ XII.1. Основные понятия кинетики цепных реакций

Цепными называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции. В ходе цепной реакции активирование одной частицы приводит к тому, что не только данная частица, но последовательно целый ряд других частиц вступает в реакцию, в результате чего кроме продуктов реакции возникают новые активные частицы. Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и поэтому обладающие ненасыщенными валентностями.

В зависимости от типа химической реакции свободная валентность у радикала или сохраняется, или исчезает. Исчезновение свободной валентности может произойти при взаимодействии свободного радикала со стенкой сосуда, молекулой примеси или растворителя, с другим свободным радикалом или с соединением переходного металла, способным отнять или передать ему один электрон. Взаимодействие свободных радикалов с насыщенными молекулами приводит к образованию новых свободных радикалов, которые в свою очередь вступают в реакцию. Этот процесс происходит до тех пор, пока существует свободный радикал.

Таким образом, в цепных реакциях превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов. К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисления молекулярным кислородом, хлорирования и бромирования, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии и др.

Цепная реакция начинается с *зарождения цепи*, т. е. с образования свободных радикалов. Например, в реакции крекинга этана образуются два одинаковых радикала: $C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3$. Реакция окисления уксусного альдегида кислородом начинается со стадии образования двух разных радикалов:

$$CH_3CHO + O_2 = CH_3\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

Иногда зарождение цепей осуществляется на стенках реакционных сосудов в результате гетерогенной реакции, а также за счет каких-либо внешних воздействий на систему, например при действии света, излучений и др. После зарождения цепи наступает ее развитие, что характеризуется *длиной цепи. Длиной цепи называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.* Длина цепи зависит от соотношения между числом цепей, возникающих и исчезающих в единицу времени, т. е. от соотношения между числом активных молекул, образующихся в единицу времени и расходуемых на получение продуктов реакции и другие процессы.

Под *обрывом цепи надо понимать процесс, в результате которого активные частицы или исчезают, или дезактивируются.* Обрыв цепи может произойти в результате столкновения активной частицы со стенкой сосуда и дезактивации в результате адсорбции на стенке или взаимодействия с другой активной частицей при тройном столкновении. Например,

$$\dot{C}l + \dot{C}l + M \rightarrow Cl_2 + M$$

где M — стенка сосуда. В объеме газа такая реакция не может произойти, так как вследствие избыточной энергии образовавшаяся молекула снова распадается на два радикала. При тройном столкновении избыточная энергия передается стенке и молекула распадается. Поэтому для течения цепных реакций, в особенности с длинными цепями, очень важное значение имеет форма реакционного сосуда. Например, в узких длинных трубках реакция может идти очень медленно, а в шарообразном сосуде интенсивнее, так как в узких трубках цепи могут чаще обрываться при столкновениях активных частиц со стенками трубки. Обрыву цепей способствует также наличие в сосуде частиц примесей; при тройном столкновении в объеме газа избыточная энергия передается частице посторонней примеси. Для цепных реакций характерна зависимость их скорости от присутствия инертных веществ и от удельной поверхности реакционного сосуда, под которой понимается отношение площади поверхности сосуда к его объему.

Примером цепной реакции может служить процесс образования хлорида водорода из газообразных водорода и хлора. Смесь этих газов при комнатной температуре и в темноте вполне стабильна, но бурно реагирует после введения в нее небольшого количества паров натрия (инициатора реакции):

$$Cl_2 + Na \rightarrow NaCl + \dot{Cl} \quad (1)$$

$$\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H} \quad (2)$$

$$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{Cl} \quad (3)$$

$$\dot{Cl} + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H} \quad (2)$$

. . . . . .

$$\dot{Cl} + \dot{Cl} + M \rightarrow Cl_2 + M \quad (4)$$

$$\dot{H} + \dot{H} + M \rightarrow H_2 + M \quad (5)$$

При взаимодействии атомов Na с молекулами Cl_2 происходит образование активных частиц $\dot{Cl}$, т. е. зарождение цепи [стадия (1)]. Затем идет развитие цепи [стадия (2), (3)]. В стадиях (4) и (5) происходит обрыв цепи в результате дезактивации атомов при ударе о стенки сосуда или об инертные частицы с образованием молекул H_2 и Cl_2. Бурному протеканию реакции образования хлорида водорода способствует довольно большая ее экзотермичность, составляющая $-92{,}3$ кДж/моль, в результате чего смесь разогревается и процесс заканчивается взрывом. Аналогичным образом протекает реакция между бромом и водородом. Образование оксида азота NO из кислорода и азота также осуществляется по цепному механизму. Зарождение цепи происходит при диссоциации O_2, так как энергия связи у O_2 в два раза меньше, чем у N_2. Цепной механизм развивается по схеме $O_2 = 2\dot{\ddot{O}}$, $O + N_2 = NO + \dot{N}$, $\dot{N} + O_2 = NO + \dot{\ddot{O}}$ и т. д.

Примером цепной реакции полимеризации может служить процесс получения поливинилхлорида из газообразного хлористого винила $CH_2 = CHCl$.

§ XII.2. Основы теории кинетики цепных реакций

Известны две разновидности цепных реакций с неразветвленными и с разветвленными цепями. Первые возникают в том случае, если одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы.

Кинетическое уравнение цепных реакций с неразветвленными цепями может быть получено при помощи метода стационарных концентраций. Например, скорость реакции образования фосгена определяется эмпирическим уравнением

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{3/2}. \quad (XII.1)$$

Эта реакция относится к реакциям с неразветвленными цепями:

1. $Cl_2 + \dot{I} \rightarrow 2\dot{Cl} + \dot{I}$
2. $CO + \dot{Cl} \rightarrow C\dot{O}Cl$
3. $C\dot{O}Cl + Cl_2 \rightarrow C\dot{O}Cl_2 + \dot{Cl}$
2. $CO + \dot{Cl} \rightarrow C\dot{O}Cl$

. . . . . .

$$4.\ \dot{C}OCl \rightarrow CO + \dot{C}l$$

$$5.\ \dot{C}l + \dot{C}l + M \rightarrow Cl_2 + M \qquad \text{(XII.2)}$$

Первоначальный процесс зарождения стадия (1) представляет собой реакцию диссоциации молекулы хлора под влиянием инициатора — атома иода. Затем идет развитие цепи [стадии (2), (3), (2) ...]. Обрыв цепи происходит в стадиях (4) и (5). При этом активные частицы — атомы хлора — рекомбинируют в результате тройных столкновений в неактивные молекулы хлора.

Если обозначить константы скоростей пяти элементарных стадий реакции соответственно через k_1, k_2, k_3, k_4 и k_5 и написать их кинетические уравнения, то на основе метода стационарных концентраций можно получить теоретическое уравнение для определения скорости образования фосгена (приводим его без вывода):

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [CO] \sqrt{\frac{k_1}{k_2}[Cl]^3}}{k_4 + k_3 [Cl_2]}. \qquad \text{(XII.3)}$$

Уравнение (XII.3) совпадает с эмпирическим уравнением (XII.1) при условии, что $k_3 \ll k_4$.

Если в результате одного элементарного акта регенерируются две или больше активных частиц, то происходит цепная реакция с разветвленными цепями. Примером процесса цепной реакции с разветвленными цепями может служить реакция окисления водорода кислородом. В этой цепной реакции наряду с образующимися радикалами $\dot{O}H$ и $\dot{H}$, обеспечивающими развитие неразветвленной цепи, возникает атом кислорода, имеющий две свободные валентности.

В простейшем виде реакцию горения водорода в кислороде можно представить в виде схемы:

Цепь I	Цепь II
$1.\ \dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$	$3.\ \ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$
$2.\ \dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	$2.\ \dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$
$1.\ \dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$	$1.\ \dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$
$2.\ \dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	$3.\ \ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

(XII.4)

Цепь I состоит из чередующихся стадий 1, 2, 1, 2 ..., цепь II — из стадий 3, 2, 1, 3, 2, 1 .... При этом только в одной стадии (второй) образуется молекула продукта (вода) и одна активная частица ($\dot{H}$); а в двух других (первой и третьей) образуются по две активные частицы ($\dot{O}H$, $\ddot{O}$ и $\dot{O}H$, $\dot{H}$), т. е. в этих стадиях происходит разветвление цепи. Образовавшиеся активные частицы в результате разветвленной цепной реакции вызывают превращение большой массы исходных веществ в конечные продукты, что может привести к взрыву или воспламенению.

Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь добавляют вещества, называемые замедлителями или ингибиторами; обрывая цепь, они уменьшают скорость процесса. Таким образом ведет себя, например, тетраэтилсвинец, прибавляемый в небольших количествах к авиационным и автомобильным бензинам. Переходя вместе с бензином в парообразное состояние в камере двигателя, тетраэтилсвинец обрывает цепь при горении топлива. При хранении мономеров часто добавляют ингибиторы, чтобы предотвратить цепную реакцию самопроизвольной полимеризации.

Рассмотрим элементарную вероятностную теорию цепных реакций. Предположим сначала, что цепная реакция — неразветвленная. Пусть τ — время между двумя последовательными стадиями. Тогда число молекул продукта, которое образуется в единицу времени из одной активной частицы, равно $1/\tau$. Если концентрации активных частиц в момент времени t равна n, то скорость цепной (неразветвленной) реакции (по продукту реакции) равна

$$w=\frac{n}{\tau}. \qquad \text{(XII.5)}$$

Таким образом, если известна зависимость от времени числа активных частиц $n=f(t)$, то можно найти временную зависимость скорости неразветвленной цепной реакции. Для этого найдем сначала скорость изменения концентрации активных частиц $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$. Пусть m_0 — скорость возникновения активных частиц в единице объема реакционной смеси, т. е. это число активных частиц, которое возникает в единицу времени и в единице объема под влиянием внешнего воздействия (например, излучения).

Рассмотрим случай, когда концентрация исходных веществ поддерживается постоянной, а продукты убираются из сферы реакции. Этот случай имеет место, например, в реакторе идеального вытеснения. Кроме того, полагаем, что реакция протекает при постоянной температуре, т. е. в изотермических условиях. Тогда скорость возникновения активных частиц под влиянием внешнего воздействия будет постоянной ($m_0=\mathrm{const}$). Скорость исчезновения активных частиц определяется выражением $n/\nu\tau$, где ν — среднее число звеньев в цепи. В самом деле, цепь существует в среднем в течение времени $\nu\tau$, следовательно, через такое время каждая возникшая частица прекратит свое существование, ибо, пока цепь развивается, активная частица все время регенерируется и имеется в реакционной смеси. Если в момент времени t имеется n активных частиц, то через время $\nu\tau$ они все исчезнут, а скорость их исчезновения равна $n/\nu\tau$.

Отсюда скорость изменения концентрации активных частиц равна

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=m_0-\frac{n}{\nu\tau}. \qquad \text{(XII.6)}$$

Обозначив $a=1/(\nu\tau)$, приведем это уравнение к виду

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}+an=m_0. \qquad \text{(XII.7)}$$

Для решения этого дифференциального уравнения с разделяющимися переменными умножим обе его части на e^{at} и преобразуем к виду

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(ne^{at})=m_0e^{at}. \qquad \text{(XII.8)}$$

Интегрируя уравнение (XII.8) от 0 до ne^{at} и от 0 до t, получаем

$$ne^{at}=\frac{m_0}{a}(e^{at}-1), \tag{XII.9}$$

или

$$n=\frac{m_0}{a}(1-e^{at}). \tag{XII.10}$$

Так как $a=1/(v\tau)$, получим зависимость скорости цепной неразветвленной реакции от времени:

$$w=\frac{n}{\tau}=m_0 v(1-e^{-\frac{t}{v\tau}}). \tag{XII.11}$$

Как видно, при достаточно большом времени ($t\to\infty$) экспонента $\exp[-t/(v\tau)]$ стремится к нулю, а скорость реакции — к постоянному значению $m_0 v$, т. е. в рассматриваемом реакторе идеального вытеснения устанавливается стационарное протекание цепной неразветвленной реакции.

Введем теперь понятие $\beta=1/v$ — *вероятность обрыва цепи.* В самом деле, если обрыв цепи рассматривать как благоприятный случай, а $v+1$ звеньев цепи как общее число случаев, то вероятность обрыва равна $1/(v+1)$; в связи с тем, что число звеньев в цепи обычно большое число, считаем $v+1\simeq v$. Тогда скорость цепной неразветвленной реакции можно выразить как

$$w=\frac{m_0}{\beta}=(1-e^{-\frac{\beta}{\tau}t}). \tag{XII.12}$$

Для разветвленной цепи вероятность обрыва цепи будет меньше и ее приближенно можно выразить как

$$\beta-\delta=1/v, \tag{XII.13}$$

где δ — *вероятность разветвления цепи*, а $\beta-\delta$ — вероятность обрыва при наличии разветвления цепи. При этом скорость цепной разветвленной реакции равна

$$w=\frac{m_0}{\beta-\delta}\left(1-e^{-\frac{\beta-\delta}{\tau}t}\right). \tag{XII.14}$$

Исследуем это уравнение. 1. Если $0<\delta<\beta$, то $\beta-\delta>0$. При $t\to\infty$ $w\to m_0/(\beta-\delta)=\text{const}$ так же, как и в случае неразветвленной цепи.

2. Если $0<\delta>\beta$, то $\delta-\beta>0$. Уравнение (XII.14) удобно преобразовать к виду

$$w=\frac{m_0}{\delta-\beta}\left(e^{-\frac{\delta-\beta}{\tau}t}-1\right). \tag{XII.15}$$

При $t\to\infty$ скорость реакции w неограниченно увеличивается по экспоненциальному закону и заканчивается взрывом даже при постоянной температуре.

Горением называют химические реакции окисления, сопровождающиеся свечением и значительным выделением теплоты; к ним относятся, например, реакции соединения углерода с кислородом, водорода с кислородом или хлором и др.

Взрывом называют процесс быстрого выделения энергии, связанного с внезапным изменением состояния вещества, в результате чего в среде образуется ударная или взрывная волна. При ядерном взрыве совершается мгновенный переход внутриядерной энергии атомных ядер в кинетическую энергию их осколков. Различают цепной и тепловой взрывы.

Цепной взрыв, или *воспламенение*, наблюдается при протекании цепных реакций с разветвленными цепями. Эти реакции характеризуются верхним и нижним пределами воспламенения, которые зависят от температуры, формы сосуда и содержания примесей в газовой смеси. Так, например, для водородно-кислородных смесей при 298 К и общем давлении 1033 гПа нижний предел воспламенения составляет около 6 об.% кислорода, верхний предел — около 95 об.% кислорода. Существуют аналогичные пределы для хлоро-водородных и других горючих смесей.

Зависимость нижнего и верхнего пределов воспламенения от температуры представлена на рис. XII.1. Кривая CAB является границей самовоспламенения горючей смеси. Ветвь AB отвечает нижнему, а ветвь AC — верхнему пределу давления. В заштрихованной области реакция достигает стадии самовоспламенения или взрыва (полуостров воспламенения); вне этой области реакция течет медленно и стационарно. Ниже температуры T_A самовоспламенение не наступает ни при каких давлениях. Температуре T' соответствует нижний предел давления p_1 и верхний p_2, ниже и выше которых самовоспламенение невозможно. Полуостров самовоспламенения характерен для реакций с разветвленными цепями. Если цепная реакция в горючей смеси протекает ниже нижнего предела давления, то цепи не развиваются из-за их обрыва на стенках сосуда. Поэтому нижний предел воспламенения зависит от состава смеси, диаметра сосуда и материала его стенок; от температуры он зависит незначительно. С ростом давления обрыв цепей затрудняется, они сильно разветвляются, реакция идет самоускоряясь и заканчивается самовоспламенением и взрывом. При достижении верхнего предела воспламенения разветвление цепей снова затрудняется из-за их обрыва в объеме в результате тройных столкновений с частицами загрязнений, концентрация которых растет с давлением. Верхний предел воспламенения зависит от температуры, природы и количества примеси и мало зависит от формы сосуда, его диаметра и состояния стенок.

Возникновение цепного воспламенения или взрыва объясняется лавинообразным нарастанием числа активных частиц (свободных радикалов) при постоянной температуре в результате протекания разветвленной цепной реакции.

Тепловой взрыв возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции, когда выделение теплоты при химической реакции становится больше теплоотдачи. При медленном протекании реакции окисления теплота отводится в окружающее пространство и температура в зоне реакции окисления лишь немного выше температуры окружающей среды.

При быстром протекании экзотермических реакций теплота не успевает отводиться в окружающую среду и температура в зоне реакции начинает повышаться. По мере нагревания реагирующих веществ скорость реакции быстро увеличивается, а вместе с этим увеличивается и скорость тепловыделения. Одновременно растет и скорость теплоотдачи, но медленнее, чем скорость тепловыделения. Скорость реакции и, следовательно, скорость

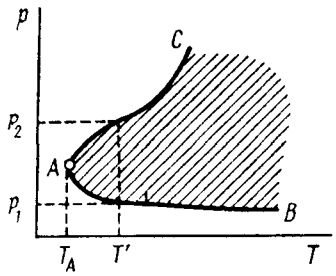


Рис. XII.1. Полуостров воспламенения. Зависимость границ воспламенения и взрываемости от температуры и давления

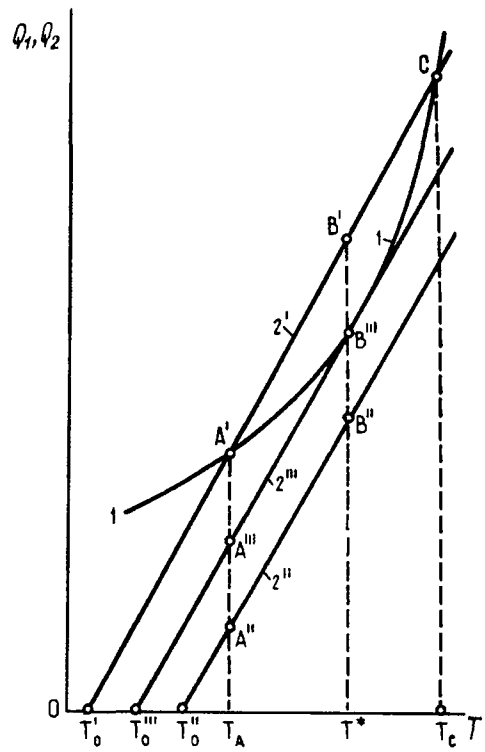


Рис. XII.2. Три случая взаимного расположения кривой тепловыделения (*1*) и прямых теплоотдачи (*2'*, *2''*, *2'''*)

тепловыделения возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону (уравнение Аррениуса). Скорость теплоотдачи растет с температурой линейно, так как тепловой поток прямо пропорционален градиенту температуры.

На рис. XII.2 представлены три случая взаимного расположения кривой тепловыделения при протекании реакции (кривая *1*) и три возможных расположения кривой теплоотдачи в зависимости от температуры наружной стенки реактора T', T'', T''' (прямые *2'*, *2''* и *2'''*). В первом случае (кривые *1* и *2*) при температуре $T < T_A$ скорость тепловыделения Q больше скорости теплоотдачи Q'_2 ($Q_1 > Q'_2$) и температура будет повышаться. В точке A', когда $Q_1 = Q'_2$ разогрев прекратится, так как при температуре $T > T_4$, как видно из графика, $Q_1 < Q'_2$, и система будет охлаждаться. Если ввести в реактор дополнительный источник теплоты (например, змеевик с паром) и поднять температуру выше T_C, то будем иметь $Q_1 > Q'_2$ и начнется самопроизвольный разогрев, который может закончиться воспламенением или взрывом. Во втором случае (*1* и *2''*) тепловыделение при протекании реакции Q_1 всегда выше теплоотдачи, и поэтому при любой температуре процесс будет идти с саморазогревом. В третьем случае (*1* и *2'''*) кривая *1* и прямая *2'''* касаются только в одной точке B'''. Температура T^*, соответствующая точке B''', называется *температурой воспламенения* данной реакционной смеси.

Получим выражение для расчета температуры воспламенения T^*. Очевидно, в точке B''' равны не только обе рассматриваемые теплоты, но и их производные по температуре:

$$Q_1 = Q'''_2 \quad \text{и} \quad \frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ'''_2}{dT}. \qquad \text{(XII.16)}$$

Найдем зависимость этих величин от температуры. Скорость тепловыделения, т. е. количество теплоты, выделяемое в единицу времени при протекании реакции, равно

$$Q_1 = \Delta H w V, \tag{XII.17}$$

где ΔH — тепловой эффект реакции (на 1 моль прореагировавшего вещества); w — скорость реакции по этому веществу, т. е. количество вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема; V — объем реактора. Если в реакторе протекает реакция второго порядка

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \text{Продукты} \tag{XII.18}$$

то скорость образования вещества A или B равна

$$w = -kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}. \tag{XII.19}$$

Учитывая зависимость константы скорости k от температуры по уравнению Аррениуса, получаем вместо (XII.19) выражение

$$w = -Ae^{-\frac{E}{RT}}c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}. \tag{XII.20}$$

Подставляя уравнение (XII.20) в (XII.17), получаем для скорости тепловыделения выражение

$$Q_1 = Le^{-\frac{E}{RT}}, \tag{XII.21}$$

где $L = -\Delta HVAc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$ и для производной (считая, что L приближенно не зависит от температуры)

$$\frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}t} = L\frac{E}{RT^2}e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{XII.22}$$

Заметим, что в рассматриваемой экзотермической реакции тепловой эффект ΔH имеет отрицательное значение, поэтому коэффициент L и соответственно Q_1 и $\mathrm{d}Q_1/\mathrm{d}T$ — положительные величины.

Скорость теплоотдачи через стенки реактора согласно законам теплопередачи равна

$$Q_2''' = s\text{æ}(T - T_2'''0), \tag{XII.23}$$

где s — площадь наружной поверхности стенки реактора; æ — коэффициент теплопередачи, равный количеству теплоты, которая передается в единицу времени от единицы поверхности стенки в окружающую среду при разности температур в один градус.

Производная от Q_2''' по температуре равна

$$\frac{\mathrm{d}Q_2'''}{dE} = s\text{æ}. \tag{XII.24}$$

Приравнивая в соответствии с (XII.16) правые части уравнений (XII.21) и (XII.23), а также (XII.22) и (XII.24) получаем два уравнения с двумя неизвестными T^* и T_0:

$$Le^{-\frac{E}{RT^*}} = s\text{æ}(T^* - T_0) \tag{XII.25}$$

и

$$L\frac{E}{RT^{*2}}e^{-\frac{E}{RT^*}} = s\text{æ}. \tag{XII.26}$$

Решая методом подбора трансцендентное уравнение (XII.26), находим T^*. Температуру стенки реактора T_0 можно найти (зная T^*) из уравнения (XII.25) или разделив уравнения (XII.25) на (XII.26).

$$T_0 = \frac{R}{E} T^{*2} - T^*. \qquad \text{(XII.27)}$$

Как видно из рис. XII.2 и уравнений (XII.25) — (XII.27), температура воспламенения T^* зависит от температуры стенки реактора T_0.

§ XII.4. Фотохимические реакции

Фотохимия изучает химические процессы, идущие при воздействии света на вещество. Фотохимические реакции называются фотолизом; они могут совершаться в твердых, жидких и газообразных телах. Фотохимические реакции возникают под влиянием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с длинами волн от 100 до 1000 нм. Энергия этих квантов равна от 120 до 1200 кДж/моль или от 1,2 до 12 эВ. Поглощение энергии электромагнитных колебаний усиливает вращательное движение молекул или колебания атомов и атомных групп, составляющих молекулу, и может приводить к возбуждению электронов наружных оболочек атомов и появлению активных частиц. Под действием света протекают многие химические процессы.

В основе фотохимии лежат два закона. Первый закон фотохимии (Гротгуса — Дрепера) гласит, что *только поглощаемое средой излучение может произвести ее химическое превращение.* Согласно второму закону фотохимии (Эйнштейна — Штарка) *каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.* На основе второго закона фотохимии количество энергии $E_м$, поглощаемой одним молем вещества, определяется по уравнению

$$E_м = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}, \qquad \text{(XII.28)}$$

где N_A — постоянная Авогадро; h — постоянная Планка; ν — частота; c — скорость света; λ — длина волны.

Если подставить в уравнение (XII.28) числовые значения постоянных N_A, h и c, то

$$E_м = \frac{1{,}196 \cdot 10^{-2}\ \text{кДж}}{\lambda\ \text{с} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}} = \frac{1{,}24 \cdot 10^4}{\lambda} \frac{\text{эВ}}{\text{с} \cdot \text{см}^3}.$$

Бóльшими энергией и химической активностью обладают колебания с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активными являются фиолетовые лучи с $\lambda = 400$ нм; для них $E = 297$ кДж/моль. Наименее активна красная часть спектра, где $\lambda = 750$ нм; для нее $E = 159$ кДж/моль.

Число молей вещества, которое в единицу времени в единице объема активируется под действием радиации и может участвовать в первичной фотохимической реакции, в соответствии с (XII.28) можно рассчитать по уравнению

$$w_0 = \frac{E}{E_м} = \frac{E}{N_A h\nu}, \qquad \text{(XII.29)}$$

где E — световая энергия, которая поглощается единицей объема системы в единицу времени.

При опытной проверке закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна — Штарка иногда обнаруживается расхождение между числом частиц, которые активируются под действием радиации (числом поглощенных кван-

тов), и числом прореагировавших молекул. Сложность общего течения фотохимических реакций зависит от последующих вторичных реакций, идущих без воздействия света, в связи с чем для характеристики фотохимических процессов введено понятие *квантового выхода* γ, *который равен отношению числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.* Таким образом, скорость фотохимической реакции определяется по уравнению

$$w=\gamma w_0=\frac{dc}{dt}=\frac{\gamma}{N_A h\nu}E. \qquad \text{(XII.30)}$$

Поглощенную энергию E можно выразить через другие величины. По закону Ламберта — Беера интенсивность I светового потока после прохождения через слой вещества толщиной l равна

$$I=I_0 e^{-\varepsilon c l}, \qquad \text{(XII.31)}$$

где I_0 — начальная интенсивность светового потока радиации; ε — молярный коэффициент поглощения; c — концентрация вещества, поглощающего свет. Отсюда поглощенная энергия E равна

$$E=I_0-I=I_0(1-e^{-\varepsilon c l}). \qquad \text{(XII.32)}$$

Подставляя уравнение (XII.32) в (XII.30), получаем выражение для скорости фотохимической реакции:

$$w=\frac{\gamma}{N_A h\nu}I_0(1-e^{-\varepsilon c l}). \qquad \text{(XII.33)}$$

Если $\varepsilon c l \ll 1$, то $1-e^{-\varepsilon c l}\approx \varepsilon c l$ и выражение (XII.33) преобразуется к виду

$$w=kc, \qquad \text{(XII.34)}$$

где

$$k=\frac{\gamma I_0 \varepsilon l}{N_A h\nu}. \qquad \text{(XII.35)}$$

Квантовый выход γ меняется от 10^{-3} до 10^{6}. При $\gamma<1$ световая энергия, поглощаемая молекулами, частично расходуется ими на какие-нибудь побочные процессы, например на соударения с молекулами другого вещества, или она поглощается молекулами других веществ, не участвующих в реакции. Квантовый выход может снижаться также вследствие самопроизвольного протекания обратного процесса. Отклонения в сторону $\gamma>1$ наблюдаются, если реакция является цепной. При этом поглощение молекулой одного кванта приводит к появлению активной частицы, вызывающей развитие цепи, и квантовый выход повышается до очень больших значений.

Кроме *полного квантового выхода* фотохимического процесса, рассмотренного выше, различают еще *квантовый выход первичной фотохимической реакции* γ_1, который равен отношению числа прореагировавших возбужденных молекул в первичной фотохимической реакции к числу поглощенных квантов. Его величину можно оценить, зная константы скорости элементарных реакций, участвующих в первичной фотохимической реакции:

$$A+h\nu \underset{k'_{-1}}{\overset{k_{-1}}{\underset{k_{+1}}{\rightleftarrows}}} A^* \xrightarrow{k_2} \text{Продукты} \qquad \text{(XII.36)}$$

Скорость изменения концентрации возбужденных частиц A* равна

$$\frac{dc}{dt} = w_{+1} - w_{-1} - w'_{-1} - w_2 = k_{+1}c - k_{-1}c^* - k'_{-1}c^* - k_2c^*, \qquad \text{(XII.37)}$$

где k_{+1} — константа скорости образования возбужденных частиц под действием квантов света; k_{-1} — константа скорости дезактивации возбужденных молекул за счет излучательных переходов, т. е. за счет обратного испускания кванта света; k'_{-1} — константа скорости дезактивации за счет безызлучательных переходов с превращением энергии в тепловые формы движения.

Скорость первичной реакции равна

$$w_2 = k_2c^*. \qquad \text{(XII.38)}$$

Неизвестную концентрацию возбужденных молекул c^* можно выразить через концентрацию исходных молекул из уравнения (XII.37), если считать процесс стационарным и $dc^*/dt = 0$:

$$c^* = \frac{k_{+1}c}{k_{-1} + k'_{-1} + k_2}. \qquad \text{(XII.39)}$$

Подставляя (XII.39) в (XII.38), получаем

$$w_2 = \frac{k_2k_{+1}c}{k_{-1} + k'_{-1} + k_2}. \qquad \text{(XII.40)}$$

Скорость превращения исходных молекул в возбужденные равна

$$w_0 = k_{+1}c. \qquad \text{(XII.41)}$$

Отсюда квантовый выход первичной фотохимической реакции равен

$$\gamma_1 = \frac{w_2}{w_0} = \frac{k_2}{k_{-1} + k'_{-1} + k_2}. \qquad \text{(XII.42)}$$

Очевидно, квантовый выход первичной фотохимической реакции всегда меньше единицы: $\gamma_1 < 1$.

Среди многочисленных фотохимических реакций особое значение имеет реакция ассимиляции углерода растениями, без которой не могла бы существовать жизнь на Земле. Эта реакция может быть записана в виде

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2,\ \Delta G^\circ = 2860\ \text{кДж}$$

Квантовый выход этой реакции близок к 0,1 на одну молекулу CO_2 или O_2. Механизм реакции ассимиляции углерода растениями до сих пор полностью не выяснен. Несмотря на положительное изменение энергии Гиббса, эта реакция протекает в листьях растений благодаря энергии, получаемой извне от солнца.

Фотография, открытая Ньепсом (1826) и впервые осуществленная Дагером (1839), представляет собой наиболее важное практическое применение фотохимических процессов. В основе фотографического процесса лежит способность галогенидов серебра разлагаться под действием света с выделением металлического серебра. Светочувствительный слой фотопленки толщиной от 0,3 до 5 нм представляет собой в основном эмульсию бромида серебра в желатине.

Фотографируемое изображение проектируется на светочувствительный слой, в освещенных местах которого идет фотохимическая реакция:

$$AgBr + h\nu \rightarrow Ag + Br$$

Образующиеся атомы брома связываются желатиной, а атомы серебра дают скрытое изображение, так как количество выделившегося серебра так мало, что внешний вид эмульсии не изменяется. Те участки, которые подвергались более сильному освещению, содержат больше выделившегося серебра. Мельчайшие частицы серебра являются зародышами новой фазы, облегчающими дальнейшее разложение бромида серебра под действием восстановителей при проявлении, при котором получается видимое (негативное) изображение предмета. Оставшийся неразложенным бромид серебра удаляется раствором гипосульфита натрия.

Галогениды серебра нечувствительны к длинноволновым участкам спектра, начиная с зеленого, и этот свет ими не поглощается. Добавление соответствующих органических красителей — сенсибилизаторов, адсорбирующихся на зернах галогенида серебра, делает светочувствительный слой восприимчивым к тем или другим длинноволновым участкам спектра.

Сенсибилизаторами называются вещества, которые сами не участвуют в фотохимической реакции, но поглощают кванты света и передают их реагентам. Примером сенсибилизированной реакции может служить фотохимическое разложение молекулярного водорода в присутствии паров ртути. Ртутная линия с длиной волны 252,7 нм в спектре ртутной лампы имеет квант достаточной величины для расщепления молекул водорода. Для моля этих квантов энергия $E = 471{,}5$ кДж, тогда как энергия связи молекул водорода равна 436 кДж/моль. Тем не менее молекулы водорода не разлагаются при освещении газа ртутной лампой, так как они не поглощают кванты света с такой длиной волны. Если прибавить к водороду пары ртути, то последние поглощают кванты с длиной волны 252,7 нм и затем передают энергию возбуждения молекулам водорода, которые распадаются на атомы. Значительное число атомов ртути из возбужденного состояния переходят обратно в нормальное состояние, отдавая квант света в виде резонансного свечения до того, как они успеют передать энергию возбуждения молекулам водорода. Квантовый выход рассмотренной сенсибилизированной реакции меньше единицы.

К фотохимическим процессам относится также люминесценция, которая подразделяется на флуоресценцию (фотолюминесценцию), фосфоресценцию и хемилюминесценцию.

§ XII.5. Радиационно-химические реакции

Радиационная химия изучает химические реакции, протекающие в веществе при воздействии на него излучений высоких энергий, т. е. при прохождении через него пучков ионизирующих частиц. Радиационно-химические реакции называют радиолизом. К ионизирующим излучениям относятся рентгеновское и γ-излучения, а также пучки электронов, протонов, нейтронов, α-частиц и др.

Радиолиз существенно отличается от фотолиза. Поглощение излучений, обладающих значительно бóльшей энергией, чем видимые, инфракрасные или ультрафиолетовые лучи, вызывает возбуждение или отрыв электронов от внутренних оболочек атомов. Первичный акт взаимодействия излучений высоких энергий с веществом вызывает ионизацию вещества, что разрушает связи между атомами в молекулах и образует химически активные частицы: свободные радикалы, валентно-ненасыщенные атомы, ионы и возбужденные

молекулы. Это может привести к образованию большого числа различных химических соединений, отличающихся по своему строению, устойчивости и свойствам.

Излучения высоких энергий обладают сильным химическим действием, однако различие и специфика их действия большей частью обусловлены вторичными процессами, так как первичными являются процессы отделения или возбуждения внутренних электронов. Например, при воздействии на вещество α-частиц последние захватывают электроны, в результате чего образуются электронейтральные атомы гелия и однозарядные ионы. При взаимодействии вещества с γ-излучением, имеющим длины волн от 0,15 до 0,001 нм и соответствующие им энергии от $0{,}8 \cdot 10^4$ до $1{,}2 \cdot 10^6$ эВ, происходит сильная ионизация вещества. Рентгеновское излучение действует аналогично γ-излучению. Нейтроны, проходя через вещество, взаимодействуют с ядрами и сливаются с ними с образованием изотопов, которые в свою очередь в результате распада могут дать новые элементы.

В качестве единицы дозы в настоящее время принята величина, называемая *грей*. Один грэй равен одному джоулю поглощенной энергии на один килограмм вещества. Для рентгеновского и гамма излучений применяется также единица рентген. 1 грэй для живой ткани приблизительно соответствует 100 рентген. Радиационно-химические процессы весьма сложны и механизм их во многих случаях неизвестен.

Рассмотрим процессы радиолиза воды и водных растворов. При действии излучений высоких энергий на воду происходит суммарная реакция

$$2H_2O = H_2O_2 + H_2;\ H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2O_2$$

Первичное химическое действие излучения на воду приводит к образованию свободного радикала гидроксида и атома водорода по схеме

$$H_2O = \dot{O}H + \dot{H}$$

Если вода облучается α-частицами или протонами и электронами малой энергии, то большое число радикалов возникает вдоль пути частиц. Реагируя друг с другом, радикалы могут образовать водород, пероксид водорода и воду:

$$\dot{H} + \dot{H} = H_2;\ \dot{O}H + \dot{O}H = H_2O_2;\ \dot{H} + \dot{O}H = H_2O$$

Если в воде содержится растворенный из воздуха кислород, то это приводит к образованию радикалов $H\dot{O}_2$ по реакции

$$\dot{H} + O_2 = H\dot{O}_2$$

Эти радикалы вступают в реакцию с пероксидом водорода и гидроксилом:

$$HO_2 + H_2O_2 = H_2O + O_2 + \dot{O}H;\ H\dot{O}_2 + \dot{O}H = H_2O + O_2$$

Многие окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водных растворах под действием излучений высоких энергий, можно объяснить образованием радикалов $\dot{H}$, $\dot{O}H$ и $H\dot{O}_2$. В присутствии, например, анионов брома происходят следующие реакции:

$$Br^- + \dot{O}H \rightarrow \dot{B}r + OH^-;\ \dot{B}r + H = \dot{B}r^- + H^+$$

При облучении раствора $Fe(HSO_4)_2$ в отсутствие кислорода воздуха протекает реакция

$$Fe^{2+} + OH = Fe^{3+} + OH^-$$

В присутствии растворенного кислорода эта реакция протекает с образованием радикалов $HO_2^{\cdot}$ по схеме

$$Fe^{2+} + \dot{O}H + {}^1/_2O_2 = Fe^{3+} + H\dot{O}_2$$

Образование свободных радикалов и атомов с ненасыщенной валентностью, происходящее при облучении, было использовано для процессов полимеризации стирола, акрилонитрила и других веществ, для получения дифенила из бензола и т. п. Под действием γ-излучения в полиэтилене и в других полимерах увеличивается число поперечных связей, что повышает прочность и стойкость полимера.

Глава XIII

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

§ XIII.1. Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии

Гетерогенные процессы протекают на границе двух фаз. Примерами могут служить процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе электрод — раствор электролита и гетерогенный катализ. Гетерогенные процессы протекают на границе между разными фазами: твердая — твердая, твердая — жидкая, твердая — газообразная, жидкая — жидкая, жидкая — газообразная. Пусть твердое вещество А (т) реагирует на поверхности с веществом в растворе В (р-р) с образованием продукта АВ (р-р) в растворе:

$$A\ (т) + B\ (р\text{-}р) \rightarrow AB\ (р\text{-}р)$$

К такого типа реакциям относится, например, реакция между твердым оксидом магния и раствором соляной кислоты:

$$MgO\ (т) + 2HCl\ (р\text{-}р) \rightarrow MgCl_2\ (р\text{-}р) + H_2O$$

Эта реакция протекает на границе фаз MgO (т) — раствор.

Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий: доставка реагента (HCl) из раствора к поверхности твердого тела, собственно химическая реакция на поверхности твердого тела и отвод продуктов реакции от поверхности в глубь раствора. Могут быть и другие стадии. Например, дополнительное химическое превращение исходного вещества в растворе: ассоциация или диссоциация молекул, изменение состава компонента и т. п.; или дополнительные химические превращения продукта реакции у поверхности твердого тела: комплексообразование, рекомбинация, димеризация, протонизация и т. п. Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, т. е. иметь самую малую константу скорости и оказывать наибольшее сопротивление процессу. Рассмотрим гетерогенный процесс, лимитируемый стадией доставки вещества к реакционной границе фаз.

Доставка вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии. Конвекцией называется перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме раствора и вблизи

поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создавать также перемещением твердого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твердого тела (вращение твердого тела, перемешивание раствора).

Диффузией называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Скорость диффузии — это количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика. Согласно первому уравнению Фика скорость диффузии $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ пропорциональна площади s поперечного сечения и градиенту концентрации $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$:

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = Ds\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}, \qquad \text{(XIII.1)}$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии, $м^2/с$. Если принять $s=1$ $м^2$ и $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x=1$ моль/$м^4$, то $D=\frac{\mathrm{d}m/\mathrm{d}t}{s(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x)}$. Таким образом, коэффициент диффузии равен скорости диффузии через сечение, равное 1 $м^2$ при градиенте концентрации равном 1 моль/$м^4$.

В уравнении (XIII.1) предполагается, что вещество диффундирует в направлении, противоположном направлению оси x, поэтому производная $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ положительна: с уменьшением x концентрация c также уменьшается.

С увеличением температуры коэффициент диффузии вещества в растворе растет, так как вязкость растворителя уменьшается. Зависимость коэффициента диффузии от температуры можно получить следующим образом. Динамическая вязкость экспоненциально зависит от температуры:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \qquad \text{(XIII.2)}$$

где η_0 — коэффициент, который приближено можно считать не зависящим от температуры; E_η — энергия активации вязкого течения жидкости. Для зависимости между коэффициентом диффузии и коэффициентом сопротивления Эйнштейн получил приближенное соотношение:

$$D=\frac{\mathrm{k}T}{\bar{r}}, \qquad \text{(XIII.3)}$$

где $\bar{r}$ — коэффициент сопротивления (т. е. коэффициент пропорциональности между силой, действующей на движущееся тело, и его скоростью). Для шара радиусом $\bar{R}$, который перемещается в непрерывной среде, Стокс получил выражение

$$\bar{r}=6\pi\bar{R}\eta. \qquad \text{(XIII.4)}$$

Подставив уравнение (XIII.4) в (XIII.3), получаем уравнение Стокса — Эйнштейна:

$$D=\frac{RT}{6\pi\bar{R}\eta N_\mathrm{A}}. \qquad \text{(XIII.5)}$$

Несмотря на то что движение молекулы в растворе довольно сильно отличается от движения шара в непрерывной среде, уравнение (XIII.5) достаточно хорошо передает зависимость коэффициента диффузии от разных

факторов, в частности от температуры. Учитывая (XIII.2), получаем из уравнения (XIII.5) (считая приближенно $E_D \approx E_\eta$):

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}, \tag{XIII.6}$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{R}\frac{1}{T}, \tag{XIII.7}$$

где

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi \bar{R} \eta_0 N_A}. \tag{XIII.8}$$

Опыт подтверждает линейную зависимость $\ln D - 1/T$. При изменении температуры на 1 К коэффициент диффузии многих веществ меняется на 3 — 4%.

Второе уравнение Фика можно вывести, если рассмотреть два поперечных сечения 1 м^2 на расстоянии dx друг от друга. Если скорость диффузии через первое сечение равна $D dc/dx$, то через второе сечение на расстоянии dx (по направлению диффузии вещества) она равна

$$D = \frac{d(c - dc)}{dx}.$$

Расстояние dx частица пройдет (продиффундирует) за время dt.

Отсюда изменение концентрации вещества в элементе объемом $1 dx$ м^3 в единицу времени равно (для линейной диффузии в направлении, противоположном x):

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D\dfrac{dc}{dx} - D\dfrac{d(c - dc)}{dx}}{dx}, \tag{XIII.9}$$

или

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}. \tag{XIII.10}$$

Выражение (XIII.10) называется вторым уравнением Фика.

Если диффузия происходит в пространстве, то второе уравнение Фика примет вид

$$\frac{dc}{dt} D\nabla^2 c; \tag{XIII.11}$$

$$\nabla^2 c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \tag{XIII.12}$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

Задавая начальные и граничные условия, можно путем интегрирования второго уравнения Фика (XIII.10) или (XIII.11) получить выражение для скорости гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии.

Различают диффузию *линейную* и *пространственную*; *бесконечную* и *ограниченную*; *стационарную* и *нестационарную*. Линейная диффузия происходит в одном направлении, пространственная — в разных направлениях. Диффузия называется бесконечной, если фронт диффузии в процессе гетерогенной реакции не успевает достигнуть границы системы; диффузия является

ограниченной, если она достигает границы системы. Под фронтом диффузии понимается граница внутри раствора, где еще не заметны (с заданной погрешностью) изменения в концентрации, вызванные процессом диффузии. При стационарной диффузии концентрация вещества в любой данной точке пространства не меняется со временем; при нестационарной — меняется.

Для нестационарной линейной полубесконечной диффузии, когда вещество диффундирует, например, вдоль длинной цилиндрической трубки, а реагирующей твердой поверхностью является дно этого цилиндра, начальные и конечные условия будут следующие. В начальный момент времени, когда реакция на поверхности еще не началась, концентрация вещества вблизи поверхности c^s равна его концентрации c_0 в объеме раствора: $t=0$ и $c^s=c_0$ (начальное условие). Если реакция на поверхности протекает очень быстро, то в любой момент времени после начала процесса концентрация у поверхности практически равна нулю: $t>0$ и $c^s=0$ (первое граничное условие). Кроме того, при полубесконечной диффузии концентрация в глубине раствора должна оставаться постоянной: $t>0$; $x=\infty$ и $c(x,\ t)=c_0$ (второе граничное условие). Решение второго уравнения Фика (XIII.10) при этих начальном и граничных условиях имеет вид (приводим его без вывода):

$$c(x,\ t)=c_0\frac{2}{\sqrt{\pi}}\operatorname{erf}z; \qquad \text{(XIII.13)}$$

$$\operatorname{erf}z=\int_0^z e^{-z^2}\,dz; \qquad \text{(XIII.14)}$$

$$z=\frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \qquad \text{(XIII.15)}$$

где $c(x,\ t)$ — концентрация вещества в данной точке на расстоянии от поверхности твердого тела в момент времени t; $\operatorname{erf}z$ — интеграл ошибок; z — переменная интегрирования, которая в рассматриваемом случае меняется от 0 до ∞. Интеграл ошибок $\operatorname{erf}z$ решается только приближенными методами интегрирования и его значения приводятся в специальных таблицах для разных значений верхнего предела интегрирования z. При

$$z=\frac{x}{2\sqrt{Dt}}=\infty$$

(т. е. при $x=\infty$ или $t=0$) $\operatorname{erf}z=\sqrt{\pi}/2$ и, следовательно, $c(x,\ t)=c_0$ в соответствии со вторым граничным и начальным условиями.

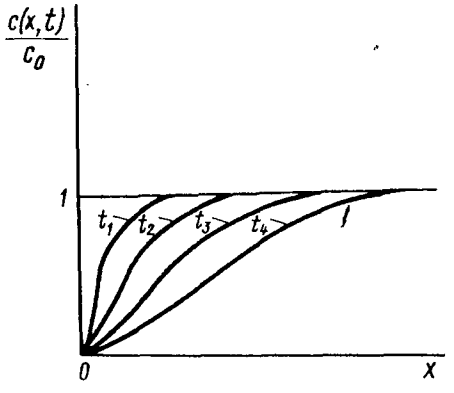


Рис. XIII.1. Изменение концентрации вещества в растворе с расстоянием от реакционной границы раствор – твердое тело при гетерогенной реакции, лимитируемой нестационарной диффузией в момент времени t_1 — t_4 ($t_4>t_3>t_2>t_1$)

На рис. XIII.1 представлено изменение относительной концентрации вещества $c(x,\ t)/c_0$ с расстоянием x от поверхности твердого тела в разные промежутки времени $t_1 \div t_4$. Процесс диффузии является нестационарным; при данном значении x концентрация $c(x,\ t)$ уменьшается со временем. При этом фронт диффузии

с течением времени удаляется от реагирующей поверхности, т. е. толщина диффузионного слоя со временем увеличивается. Диффузия считается полубесконечной, пока фронт диффузии за время гетерогенного процесса не дойдет (в рассматриваемом примере) до конца трубки с раствором.

Скорость гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии, в соответствии с первым уравнением Фика (XIII.1) описывается выражением (на единицу поверхности)

$$w=\frac{1}{(-1)s}\left(\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)_{x=0}=D\left(\frac{\partial c(x,\ t)}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad \text{(XIII.16)}$$

(начало координат $x=0$ помещаем на поверхности твердого тела, ось x направляем внутрь раствора). Находим производную от выражения (XIII.13):

$$\frac{\partial c(x,\ t)}{\partial x}=c\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\partial \mathrm{erf}\, z}{\partial x}=c\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}\frac{1}{2\sqrt{Dt}}. \qquad \text{(XIII.17)}$$

При $x=0$ уравнение преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial c(x,\ t)}{\partial t}\right)_{x=0}=\frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}. \qquad \text{(XIII.18)}$$

Подставляя (XIII.18) в (XIII.16), получаем выражение для скорости нестационарного гетерогенного процесса, контролируемого линейной полубесконечной диффузией (уравнение Коттреля):

$$w=\sqrt{\frac{D}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{t}}c_0. \qquad \text{(XIII.19)}$$

По истечении достаточно большого времени скорость диффузии падает практически до нуля. На графике в координатах $w-\frac{1}{\sqrt{t}}$ опытные точки согласно уравнению (XIII.19) должны расположиться на прямой, выходящей из начала координат.

Рассмотрим нестационарную сферическую полубесконечную диффузию, когда реагирующей твердой поверхностью является сфера и скорость процесса определяется диффузией вещества из раствора к этой поверхности. Гетерогенный процесс считаем быстрым и концентрацию вещества у поверхности принимаем равной нулю. При этом начальное и два граничных условия имеют вид:

$$\text{при } t=0 \quad c^s=c_0;$$

$$\text{при } t>0 \quad c^s=0 \quad \text{и} \quad c(\infty,\ t)=c_0.$$

При этих начальных и граничных условиях нужно решить второе уравнение Фика (XIII.10). Скорость данного гетерогенного процесса может быть представлена уравнением

$$w=D\left(\frac{\partial c(R_1 t)}{\partial R}\right)_{R=r}. \qquad \text{(XIII.20)}$$

Отсюда окончательное выражение (приводим его без вывода):

$$w=\sqrt{\frac{D}{\pi}}\left(\frac{c}{\sqrt{t}}+\frac{Dc}{r}\right), \qquad \text{(XIII.21)}$$

где r — радиус сферы.

Из уравнения (XIII.21) видно, что для нестационарной полубесконечной сферической диффузии по истечении длительного времени ($t\to\infty$) скорость гетерогенного процесса на сферической поверхности падает до некоторого постоянного значения:

$$w_{t\to\infty}=\frac{Dc}{r}.$$

Зависимость w от $1/\sqrt{t}$ линейная. При $1/\sqrt{t}=0$ эта прямая отсекает на оси отрезок, равный Dc/r. Зная зависимость количества прореагировавшего вещества от времени t, можно определить коэффициент диффузии реагирующего вещества в растворе, если известна величина поверхности твердого тела (так как $w=(1/s)\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$, а из опыта определяется $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$), или можно найти (активную) поверхность s реагирующего твердого тела, если известен коэффициент диффузии D.

§ XIII.2. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии

Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии осуществляются в перемешиваемых растворах. Согласно законам гидродинамики поток жидкости вблизи поверхности твердого тела тормозится, причем слой жидкости молекулярных размеров, непосредственно прилегающий к поверхности, прочно удерживается на ней и не перемещается относительно нее (рис. XIII.2, *в*). Если раствор перемещается относительно реагирующей поверхности твердого тела, то реагент доставляется из раствора к ней за счет конвекции и диффузии (конвективной диффузии).

Математические выражения для скорости гетерогенных процессов при стационарной конвективной диффузии получаются обычно очень сложными. Поэтому рассмотрим вначале приближенную теорию стационарной конвективной диффузии (Нернст). Предположим, что вблизи поверхности твердого тела даже при наличии конвекции в растворе имеется гипотетический неподвижный слой толщиной в несколько тысяч молекулярных размеров, так называемый *эффективный диффузионный слой* толщиной δ, через который доставка вещества к поверхности твердого тела осуществляется только за счет диффузии. Полагаем, что внутри слоя δ конвекция отсутствует (рис. XIII.2, *а*). Концентрация вещества в эффективном диффузионном слое на границе с раствором равна концентрации c_0 в объеме раствора. А внутри диффузионного слоя концентрация вещества падает вблизи поверхности твердого тела до некоторой величины c'. Эффективная толщина диффузионного слоя не имеет физического смысла и представляет собой эмпирический коэффициент. Представление об эффективной толщине диффузионного слоя позволяет считать, что вещество доставляется к реагирующей поверхности только за счет диффузии.

Установим зависимость концентрации реагирующего вещества внутри эффективного диффузионного слоя от расстояния до твердой поверхности. Условие стационарности при линейной диффузии запишется как

$$\partial c/\partial t=\mathrm{const},$$

при этом второй закон Фика (XIII.10) принимает вид

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=0$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial x}=\text{const}=$$

$$=\frac{c_0-c^s}{\delta}. \quad \text{(XIII.22)}$$

Из уравнения (XIII.22) следует, что концентрация реагирующего на поверхности вещества меняется внутри эффективного диффузионного слоя линейно с растоянием от поверхности твердого тела (рис. XIII.2, *б*). Подставляя уравнение (XIII.22) в (XIII.1), получаем для скорости стационарного гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии,

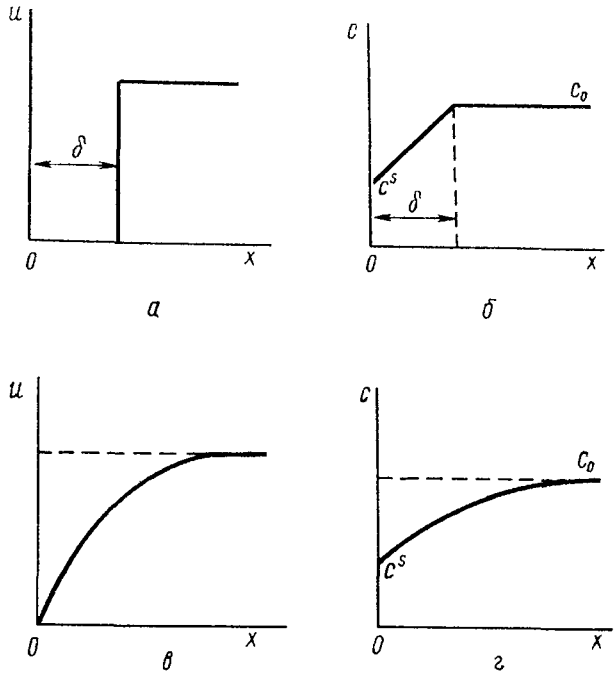


Рис. XIII.2. Изменение скорости потока раствора (*а*, *в*), текущего вдоль поверхности, и концентрации реагента в растворе (*б*, *г*) с расстоянием от реакционной поверхности твердого тела при протекании гетерогенной реакции, лимитируемой процессом стационарной конвективной диффузии

$$w=-\frac{1}{s}\left(\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)_{x=0}=\beta(c_0-c^s); \quad \text{(XIII.23)}$$

$$\beta=\frac{D}{\delta}, \quad \text{(XIII.24)}$$

где s — поверхность твердого тела, на которой протекает гетерогенная реакция; β — коэффициент массопередачи; D — коэффициент диффузии.

Если реакция на поверхности протекает очень быстро, то можно принять $c^s=0$. При этом вместо уравнения (XIII.23) получаем

$$w=\beta c_0. \quad \text{(XIII.25)}$$

Как видно, в данном случае скорость стационарного гетерогенного процесса лимитируется диффузией и подчиняется уравнению реакций первого порядка.

Подставляя

$$w=-\frac{1}{s}\left(\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)_{x=0} \text{ и } c_0=\frac{m_0}{V}$$

в (XIII.25), разделяя переменные и интегрируя в пределах от m_0 до m_t и от 0 до t, получаем

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = -\beta' t; \qquad \text{(XIII.26)}$$

$$\beta' = \frac{s\beta}{V} = \frac{sD}{V\delta}, \qquad \text{(XIII.27)}$$

где m_0 и m_t — количество вещества в растворе соответственно в начальный момент времени ($t=0$) и через время t протекания стационарного гетерогенного процесса; V — объем раствора.

По уравнению (XIII.26) можно вычислить количество вещества, прореагировавшего на границе фаз за время t:

$$m_0 - m_t = m_0(1 - e^{-\beta' t}). \qquad \text{(XIII.28)}$$

Толщина эффективного диффузионного слоя δ, вычисленная по уравнениям (XIII.28) и (XIII.27), имеет значения от 0,1 до 0,01 мм.

При растворении твердого тела в перемешиваемом растворе у поверхности твердого тела поддерживается концентрация $c_н$ насыщенного раствора, а внутри раствора концентрация равна $c_0 < c_н$. При этом для скорости растворения твердого тела вместо уравнения (XIII.23) получаем

$$w = \beta (c_н - c_0).$$

При $c_0 = 0$ это уравнение имеет вид $w = \beta c_н$. Этому уравнению подчиняется также стационарный процесс растворения газа в перемешиваемой жидкости, если доставка газа из газовой фазы к поверхности жидкости не лимитирует процесс.

В действительности, в перемешиваемой жидкости неподвижный диффузионный слой отсутствует и осуществляется процесс конвективной диффузии (см. рис. XIII.2, *в*, *г*). Поэтому для теоретического расчета количества вещества, доставляемого к реагирующей поверхности, нужно учитывать не только диффузию, но и конвекцию. Различают ламинарное и турбулентное движение потока жидкости. При турбулентном движении потока жидкости в нем появляются завихрения. Закономерности конвективной диффузии при ламинарном и турбулентном режимах движения потока жидкости различны.

Математические соотношения конвективной диффузии, как правило, достаточно сложные. Только в нескольких случаях удается получить более простые выражения. Так, например, для скорости гетерогенного процесса на поверхности вращающегося диска при конвективной диффузии и ламинарном движении потока раствора В. Г. Левичем получено выражение

$$w = -\frac{1}{s}\left(\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)_{x=0} = 3{,}90 \cdot 10^{-8} D^{2/3} \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{1/6} n^{1/2} c_0, \qquad \text{(XIII.29)}$$

где s — поверхность, м^2; m — количество вещества, моль; ρ — плотность раствора, г/м^3; η — динамическая вязкость раствора, Па·с; n — число оборотов диска, с$^{-1}$; D — коэффициент диффузии, м^2/с; c_0 — концентрация реагирующего вещества в растворе, моль/м^3; $3{,}90 \cdot 10^{-8}$ — теоретический коэффициент (при указанных размерностях величин). Диск вращается вокруг оси, проходящей через его центр и перпендикулярно ему; одна сторона (верхняя) диска изолируется от соприкосновения с раствором. Особенностью вращающегося

диска является равнодоступность его поверхности для диффузии вещества из раствора. Это означает, что количество вещества, доставляемое диффузией к любой точке поверхности вращающего диска в течение данного времени, одинаково. По уравнению (XIII.29), можно вычислить скорость гетерогенного процесса на вращающемся диске без использования каких-либо эмпирических констант, в отличие от уравнения (XIII.25).

В теории конвективной диффузии разъясняется смысл эффективной толщины диффузионного слоя. Из сравнения уравнений (XIII.29) и (XIII.25) получаем выражение для эффективной толщины диффузионного слоя δ (м) на вращающемся диске:

$$\delta = \frac{D^{1/3}}{3{,}90 \cdot 10^{-8} n^{1/2}} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{1/6}. \qquad \text{(XIII.30)}$$

Как видно, эффективная толщина диффузионного слоя согласно теории конвективной диффузии представляет собой комбинацию физико-химических величин: D, n, η, δ. Согласие теории стационарной диффузии Нернста с опытом объясняется тем, что скорость гетерогенного процесса, так же как и в теории конвективной диффузии, пропорциональна концентрации вещества в растворе, а значение эффективной толщины диффузионного слоя входит в теорию как эмпирический коэффициент. В настоящее время теоретические выражения для скорости стационарных гетерогенных процессов, лимитируемых конвективной диффузией, получены также для струи, набегающей на край тонкой пластинки, для потока жидкости внутри цилиндрической трубы и т. п.

При повышении температуры лимитирующая стадия и соответственно механизм гетерогенного процесса могут измениться. Это связано с разным характером зависимости константы скорости k химической реакции и коэффициента массопереноса β от температуры, т. е. от их температурных коэффициентов. Константа скорости химической реакции в соответствии с уравнением Аррениуса имеет вид

$$k = A_x e^{-\frac{E_x}{RT}} \qquad \text{(XIII.31)}$$

или

$$\ln k = \ln A_x - \frac{E_x}{R}\frac{1}{T}, \qquad \text{(XIII.32)}$$

где E_x — энергия активации гетерогенной реакции.

Зависимость коэффициента массопереноса от температуры определяется выражением

$$\beta = A_D e^{-\frac{\nu E_D}{RT}} \qquad \text{(XIII.33)}$$

или

$$\ln \beta = \ln A_D - \frac{\nu E_D}{R}\frac{1}{T}, \qquad \text{(XIII.34)}$$

где ν — показатель степени, с которым коэффициент диффузии входит в выражение для скорости процесса диффузии; E_D — энергия активации процесса диффузии.

Пусть при низкой температуре лимитирующей стадией гетерогенного процесса является химическая реакция (кинетическая область гетерогенного про-

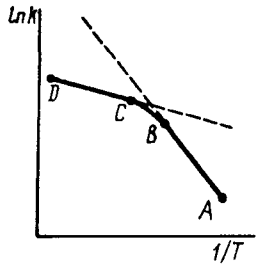


Рис. XIII.3. Влияние температуры на константу скорости гетерогенного процесса:

AB — кинетическая область; *CD* — диффузионная область; *BC* — промежуточноая область

цесса). При повышении температуры константа скорости химического процесса быстро увеличивается (в 2 — 4 раза на 10 К) и, начиная с некоторой температуры, когда константа скорости k химической реакции сделается больше коэффициента массопереноса, лимитирующей стадией становится диффузионный процесс (диффузионная область). При этом происходит постепенный переход из кинетической области гетерогенного процесса в диффузионную и изменение углового коэффициента прямой на графике $\ln k$ (или $\ln \beta$) $- 1/T$ (рис. XIII.3) от E_x/R (прямая AB) до vE_D/R (прямая CD). По величине углового коэффициента можно судить о механизме гетерогенного процесса. Если энергия активации, определенная из углового коэффициента, равна 5 — 20 кДж/моль, то процесс диффузионный (диффузионная область; прямая CD). Если энергия активации равна 50 — 200 кДж/моль, то имеем кинетическую область гетерогенного процесса (прямая AB). В промежуточной области (кривая CB) гетерогенный процесс контролируется как диффузией, так и химическим процессом на границе фаз.

§ XIII.3. Кинетика топохимических реакций

Кинетика реакций с участием твердых веществ выдвигается в настоящее время на одно из ведущих мест среди проблем химической кинетики. Твердофазные реакции лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии и др. Возможности интенсификации этих процессов в значительной мере определяются состоянием кинетических исследований твердофазных реакций, развитие которых приобретает, таким образом, практическое значение.

Большинство твердофазных реакций относятся к классу топохимических. Рассмотрим реакцию

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O\ (т) \rightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O\ (т) + 2H_2O\ (г)$$

Потеря двух молекул воды (в виде пара) при ее протекании сопровождается образованием твердого продукта реакции — тригидрата сульфата меди. Но образуется он не по всему объему реагента, а в виде отдельных островков, называемых зародышами или ядрами. Центры этих зародышей располагаются, как правило, на поверхности кристаллических частиц и связаны с какими-либо дефектами структуры, а сами зародыши прорастают в глубь кристалла, сначала независимо друг от друга (рис. XIII.4, *а*), а затем сливаясь и образуя общий реакционный фронт (рис. XIII.4, *б*). Таким образом, *топохимической реакцией называется гетерогенная реакция, в которой участвует по крайней мере одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции.* При этом топохимические реакции локализованы в так называемой зоне реакции на границе раздела между твердым исходным веществом и твердым продуктом химического пре-

Рис. XIII.4. Образование зоны реакции при топохимической реакции

вращения. Из сказанного следует, что скорость топохимической реакции будет определяться как числом зародышей, так и скоростью их роста, т. е. суммарной протяженностью реакционной зоны во всем образце в каждый данный момент времени.

В качестве примеров топохимических реакций можно привести также термическое разложение карбоната кальция

$$CaCO_3\ (т) \rightarrow CaO\ (т) + CO_2\ (г) \qquad (XIII.35)$$

и восстановление оксида железа водородом

$$FeO\ (т) + H_2\ (г) \rightarrow Fe\ (т) + H_2O\ (г) \qquad (XIII.36)$$

Для удобства вывода математических моделей кинетики топохимических реакций используем массовые (а не молярные) единицы для выражения скорости процесса. Определим скорость топохимической реакции соотношением

$$w = -\frac{dm}{dt}, \qquad (XIII.37)$$

где m — изменение массы исходного твердого вещества. Если речь идет о реакции между двумя или более твердыми веществами, то под dm следует понимать изменение массы того реагента, после полного расходования которого реакция прекратится (т. е. взятого в недостаточном количестве против стехиометрии реакции).

В топохимических реакциях теряет смысл понятие концентрации. О скорости протекания реакции судят по изменению степени превращения α исходного вещества (взятого в недостаточном количестве)

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m} = 1 - \frac{m}{m_0}, \qquad (XIII.38)$$

где m_0 — начальная масса исходного вещества. Отсюда $m = m_0(1-\alpha)$; $dm = m_0 d\alpha$. Тогда из уравнения (XIII.37) получим

$$w = -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{d\alpha}{dt}$$

или

$$w_\alpha = \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} = \frac{1}{m_0} w, \qquad (XIII.39)$$

где w_α — скорость реакции, нормированная на единицу исходной массы реагента.

Скорость топохимической реакции зависит от давления газообразных компонентов, температуры и, кроме того, является функцией времени или глубины протекания реакции (степени превращения):

$$w = w(p, T, t),\ w_\alpha = w(p, T, \alpha). \qquad (XIII.40)$$

Получение уравнения скорости (XIII.40) в явном виде является конечной целью кинетического исследования. Для достижения этой цели требуется найти зависимость скорости от температуры и объяснить экспериментально определяемую зависимость $w_\alpha = f(\alpha)$ при T, $p = \text{const}$. Зависимость скорости

топохимической реакции от давления и возможные затруднения, связанные с доставкой газообразных веществ к зоне реакции или с отводом газообразных продуктов из зоны реакции за счет диффузии через поры твердого продукта, в дальнейшем не будут приниматься во внимание.

Топохимические реакции характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. В начале топохимической реакции скорость ее мала (индукционный период), затем она возрастает, проходит через максимум и снижается практически до нуля. Степень превращения при этом обычно меняется по сигмоидной (S-образной) кривой. Такой характер кинетических закономерностей топохимических реакций можно объяснить следующим образом. По мере того как образуются зародыши фазы твердого продукта реакции, появляется реакционная поверхность раздела фаз, которая растет во времени как вследствие роста имеющихся, так и из-за образования новых зародышей. В соответствии с этим скорость реакции в начале процесса мала, а затем возрастает. По мере развития поверхности раздела фаз растущие зародыши фазы твердого продукта начинают сливаться. Из-за отсутствия свободной поверхности образования новых зародышей практически не происходит; реакционная поверхность раздела твердых фаз и соответственно скорость реакции проходят через максимум. В дальнейшем слияние отдельных зародышей приводит к уменьшению реакционной поверхности раздела твердых фаз и образованию сплошного слоя твердых продуктов, граница которого постепенно продвигается в глубь зерен исходного твердого вещества. При этом скорость реакции постепенно падает до нуля.

Для формулирования математической модели кинетики топохимической реакции будем исходить из предположения, что скорость реакции пропорциональна объему реакционной зоны. Чтобы это предположение выполнялось, необходима лишь однородность реакционной зоны по температуре и давлению. Так как плотность твердого тела меняется с температурой мало, можно записать

$$w(t) = -\frac{dm}{dt} = k\rho V, \qquad \text{(XIII.41)}$$

где k — константа скорости реакции; ρ — плотность реагента; V — объем реакционной зоны, т. е. той части образца, которая затронута реакцией в данный момент; это величина изменяется во времени.

Для дальнейших преобразований необходимо обратиться к надежно установленному экспериментальному факту, согласно которому зона реакции локализована в переходном слое δ между исходным веществом и продуктом на поверхности раздела фаз и мало меняется по ходу реакции (рис. XIII.5), поэтому

$$V(t) = \delta s(t), \qquad \text{(XIII.42)}$$

где $s(t)$ — реакционная поверхность раздела. Величина δ мала по сравнению с другими размерами, определяющими зону реакции, за исключением самых ранних стадий реакции. Таким образом, с учетом (XIII.42) соотношение (XIII.41) принимает вид

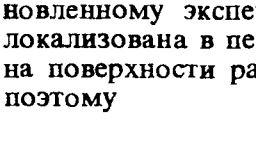


Рис. XIII.5. Скорость топохимической реакции как линейная скорость продвижения зоны реакции на границе двух твердых фаз

$$w(t)=k\rho\delta s(t). \qquad \text{(XIII.43)}$$

Величина $k\rho\delta=w_{уд}$ называется удельной скоростью реакции (при $s=1$); она остается постоянной во времени и для ее определения необходимо знать $s(t)$.

К определению $w(t)$ можно подойти и с другой стороны. Мы можем представить реакцию в твердом теле как движение поверхности $s(t)$ [или $\sigma(t)$ для отдельного зародыша] сквозь реагент с постоянной линейной скоростью v. Изменение массы исходного вещества за время dt, очевидно, равно $dm=\rho s(t)vdt$. Отсюда

$$w(t)=-\frac{dm}{dt}=\rho v s(t). \qquad \text{(XIII.44)}$$

Приравняв правые части уравнения (XIII.43) и (XIII.44), найдем, что

$$v=k\delta \qquad \text{(XIII.45)}$$

или

$$k=\frac{v}{\delta}. \qquad \text{(XIII.46)}$$

Легко видеть, что константа скорости k ($с^{-1}$) имеет ясный физический смысл. Объем исходного вещества в зоне реакции равен $V=v\bar{t}s$, где $\bar{t}$ — время пребывания вещества в зоне реакции. Учитывая, что $V/s=\delta$ — толщина реакционного слоя, получаем $v/\delta=1/\bar{t}$. Из сравнения с выражением (XIII.46) следует, что $k=1/\bar{t}$. Таким образом, константа скорости топохимической реакции — это величина, обратная времени пребывания реагента в зоне реакции толщиной δ. Для определения k необходимо знать толщину зоны и линейную скорость ее продвижения. С другой стороны, если в эксперименте определяется линейная скорость v, то тем самым мы получаем информацию и о k. Эта информация будет тем более определенной, чем более достоверны сведения о структуре реакционной зоны. Следует отметить, что в настоящее время неизвестны методы непосредственного определения величины k, и максимум, что удается достичь, — это прямое определение линейной скорости продвижения границы v.

Как видно из уравнения (XIII.44), для определения скорости реакции нужно знать зависимость реакционной поверхности раздела $s(t)$ от времени. Экспериментальные методы определения $s(t)$ отсутствуют. Поэтому все способы вычисления этой величины основаны на так называемых морфологических моделях реакции. Эти модели включают в себя представления об образовании и росте зародышей фазы твердого продукта, сохраняющих свою геометрическую форму (т. е. соотношение размеров) на протяжении всей реакции.

Сущность метода расчета $s(t)$ можно проиллюстрировать следующим примером. Пусть на поверхности полубесконечного твердого тела в начальный момент реакции образуются зародыши с плотностью N_0 $м^{-2}$, причем каждый зародыш имеет полусферическую форму (см. рис. XIII.4, *а*). При условии постоянства линейной скорости продвижения границы раздела радиус зародыша равен

$$r=vt. \qquad \text{(XIII.47)}$$

Поверхность полусферы, ограничивающей один зародыш, равна

$$\sigma(t)=2\pi r^2=2\pi v^2t^2. \qquad \text{(XIII.48)}$$

Поскольку по предположению образец полубесконечный, все расчеты ведут на единицу поверхности исходного образца. Если предположить, что все N_0 зародышей на 1 м^2 поверхности образуются в начальный момент, то из уравнения (XIII.44) с учетом соотношения $s(t)=N_0\sigma(t)$ и (XIII.48) получим

$$w(t)=\rho v N_0\sigma(t)=\rho v N_0 2\pi v^2 t^2$$

или

$$w(t)=2\pi\rho N_0 v^3 t^2. \qquad \text{(XIII.49)}$$

Однако не всегда дело обстоит так просто. Если мы мысленно проследим за развитием процесса, изображенного на рис. XIII.6, то поймем, что соотношение (XIII.49) выполняется до тех пор, пока соседние зародыши не станут «перекрываться». Как учесть этот эффект при выводе кинетических уравнений, мы увидим несколько позже.

Сейчас же отметим другую сложность. Она обусловлена тем, что зародыши не обязательно должны начинать свой рост в один и тот же момент времени. Чаще всего этот процесс растянут во времени, и если бы мы попытались учесть этот фактор в рассмотренном выше примере, то оказались бы перед необходимостью пересчитывать зародыши одинаковых размеров, чтобы найти $s(t)$. Кроме того, зародыши, как правило, образуются на разного рода дефектах, именуемых обычно «потенциальными центрами» зародышеобразования. Эти центры распределены по внешней поверхности образца и, естественно, могут поглощаться в процессе роста зародышей, не успев активироваться в растущий зародыш.

Таким образом, в общем случае картина развития топохимической реакции оказывается довольно сложной. Поэтому рассмотрим сначала более простой случай зародышеобразования в объеме твердого реагента. Если зародыши не перекрываются и образуются в разные промежутки времени после начала реакции, то нам потребуется только одно предположение: потенциальные центры распределены по объему реагента статистически и вероятность превратиться в зародыши одинакова для любого из них и не меняется на протяжении всей реакции. Будем считать, что зародыши сферические и их число изменяется во времени по закону $N=N(t)$.

Рассмотрим более детально протекание топохимической реакции. Для этого откладываем по оси ординат величину поверхности одного зародыша $\sigma(t)$ (рис. XIII.7.) Момент времени $t_0=0$ будем считать совпадающим с моментом появления в системе первого зародыша. Следующие зародыши появляются в моменты t_1, t_2, ... в последовательности и с частотой, определяемой функцией $N(t)$. Суммарная поверхность всех зародышей к моменту времени t определяется как сумма всех σ_i:

Рис. XIII.6. Перекрывание двух зародышей в процессе их роста на межфазной границе

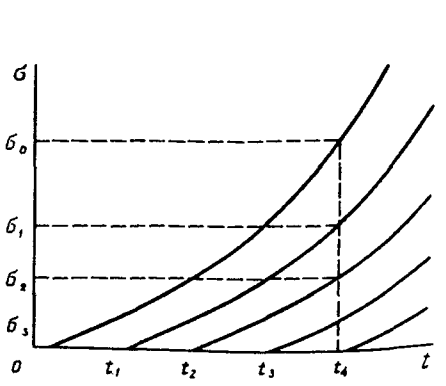


Рис. XIII.7. Рост поверхности зародышей в начальной стадии топохимической реакции при их образовании в разные моменты времени

$$s(t)=\sum_{i=0}^{n} N_i\sigma_i(t)=N_0\sigma_0+N_1\sigma_1+N_2\sigma_2+\ldots+N_n\sigma_n.$$

Но поскольку все зародыши растут одинаково,

$$\sigma_i=\sigma(t-t_i)$$

и

$$s(t)=\sum_{i=0}^{n} N_i\sigma(t-t_i)=N_0\sigma t+N_1\sigma(t-t_1)+$$

$$+N_2\sigma(t-t_2)+\ldots+N_n\sigma(t-t_n);\ (t_i\leqslant t). \qquad \text{(XIII.50)}$$

Выражение $\sigma(t-t_i)$ означает, что поверхность данного зародыша является функцией разности $t-t_i$; где t_i — момент времени появления i-го зародыша. Если зародышей образуется много, так что в интервале Δt_i в окрестности t_i попадает в среднем $\left.\frac{dN}{dt}\right|_{t=t_i}\Delta t_i$ зародышей, то суммирование в (XIII.50) можно заменить интегрированием. В результате получим (заменяя t_i на τ)

$$s(t)=\int_0^t \left.\frac{dN}{dt}\right|_{t=\tau}\sigma(t-\tau)\,d\tau, \qquad \text{(XIII.51)}$$

где τ — время появления данного зародыша.

Формула (XIII.51) является основой вывода большинства уравнений формальной топокинетики. Чтобы ею воспользоваться, необходимо вместо dN/dt и $\sigma(t)$ подставить их явные выражения. Что касается функции $\sigma(t)$, то ее явный вид определяется формой зародышей (в нашем случае сферической) и предположения о постоянстве линейной скорости продвижения границы раздела. Если это предположение выполняется, то

$$r=v(t-\tau) \text{ и } \sigma(t)=4\pi r^2=4\pi v^2(t-\tau)^2. \qquad \text{(XIII.52)}$$

Функция $N(t)$, а вместе с ней и dN/dt может быть определена, строго говоря, только из эксперимента. Однако если это невозможно сделать по каким-либо причинам, то можно попытаться определить эту зависимость из теоретических предпосылок. При кинетических топохимических расчетах используют два типа закономерностей зародышеобразования. Первый тип — экспоненциальный закон зародышеобразования, предложенный Авраами как эмпирическая формула

$$N(t)=N_0[1-\exp(-kt^n)]. \qquad \text{(XIII.53)}$$

Второй тип — степенной закон зародышеобразования

$$N(t)=K_n t^n. \qquad \text{(XIII.54)}$$

Экспоненциальный закон (XIII.53) легко обосновать, если предположить, что на поверхности (или в объеме) реагента существует N_0 потенциальных центров зародышеобразования, имеющих равную вероятность превратиться в растущий зародыш. При этих условиях за время dt образуется число dN зародышей, пропорциональное числу оставшихся потенциальных центров:

$$dN=k_1(N_0-N)dt. \qquad \text{(XIII.55)}$$

В соотношении (XIII.55) не учитывается эффект поглощения потенциальных центров растущими зародышами. Это возможно на ранних стадиях, когда зародыши имеют малые размеры и если потенциальных центров не слишком много. Разделим переменные (N и t) и проинтегрируем это уравнение от 0 до N и от 0 до t:

$$\int_0^N \frac{dN}{N_0 - N} = k_1 \int_0^t dt.$$

Отсюда

$$-\ln \frac{N_0 - N}{N_0} = k_1 t.$$

После потенцирования получаем искомый экспоненциальный закон зародышеобразования (XIII.53).

В предельных случаях, когда $k_1 t \ll 1$ или $k_1 t \gg 1$, экспоненциальный закон вырождается либо в линейный

$$N(t) = N_0 k t, \tag{XIII.56}$$

либо в постоянную

$$N(t) = N_0. \tag{XIII.57}$$

Последний случай соответствует мгновенной активации всех потенциальных центров. Само по себе это вряд ли возможно. Речь может идти лишь о более или менее быстром завершении процесса зародышеобразования по сравнению с длительностью реакции в целом.

Степенной закон зародышеобразования (XIII.54) обосновывается при помощи модели многостадийного зародышеобразования (Багдасарян, 1945). Вывод степенного закона мы приводить не будем.

Теперь, когда у нас имеются явные выражения для $NG(t)$ и $\sigma(t)$, можно попытаться подставить их в (XIII.51) и найти явный вид кинетических уравнений для реакций, протекающих по механизму объемного зародышеобразования. Начнем с экспоненциального закона. Продифференцируем уравнение (XIII.53) и найдем требуемое значение производной при $t = \tau$:

$$\left.\frac{dN}{dt}\right|_{t=\tau} = N_0 k_1 e^{-k_1 t}\Big|_{t=\tau} = N_0 k_1 e^{-k_1 t}. \tag{XIII.58}$$

Подставляя выражения (XIII.58) и (XIII.52) в (XIII.53), получаем

$$s(t) = \int_0^t k_1 N_0 e^{-k_1 \tau} 4\pi v^2 (t-\tau)^2 d\tau. \tag{XIII.59}$$

Это выражение интегрируется по частям. Для этого приведем его к виду

$$s(t) = 4\pi k_1 N_0 v^2 I_1, \tag{XIII.60}$$

где

$$I_1 = \int_0^t (t-\tau)^2 e^{-k_1 \tau} d\tau \tag{XIII.61}$$

(t в подынтегральном выражении является постоянной величиной).

Обозначим $u_1=(t-\tau)^2$ и $dv=e^{-k_1 t}d\tau$ и возьмем интеграл по частям:

$$I_1=\int_0^t u_1\,dv=u_1 v|_0^t-\int_0^t v\,du_1. \qquad \text{(XIII.62)}$$

Очевидно, что $du_1=-2(t-\tau)$ и $v=\frac{1}{k_1}e^{-k_1\tau}$. Подставляя значения u_1, du_1 и v, dv в выражение (XIII.62), получаем

$$I_1=\frac{t^2}{k_1}-\frac{2}{k_1}I_2, \qquad \text{(XIII.63)}$$

где

$$I_2=\int_0^t e^{-k_1\tau}(t-\tau)\,d\tau. \qquad \text{(XIII.64)}$$

Обозначим $u_2=t-\tau$ и $dv=e^{-k_1\tau}d\tau$ и возьмем интеграл по частям аналогичным путем. В результате находим

$$I_2=\frac{t}{k_1}+\frac{1}{k_1^2}(e^{-e_1 t}-1). \qquad \text{(XIII.65)}$$

Подставляя (XIII.65) в (XIII.63), получаем

$$I_1=\frac{t^2}{k_1}-\frac{2}{k_1}\left[\frac{t}{k_1}-\frac{1}{k_1^2}\left(1-e^{-k_1 t}\right)\right]. \qquad \text{(XIII.66)}$$

Подставляя (XIII.44) в уравнение (XIII.60), с учетом (XIII.66) находим ($2/k_1^3$ выносим за скобки)

$$w(t)=\rho v s(t)=\frac{8\pi\rho N_0 v^3}{k_1^2}\left[1-k_1 t+\frac{1}{2}\left(k_1 t\right)^2-e^{-k_1 t}\right]. \qquad \text{(XIII.67)}$$

Для получения выражения для степени превращения, воспользуемся соотношением

$$w_\alpha=\frac{d\alpha}{dt}=-\frac{1}{m_0}-w(t). \qquad \text{(XIII.68)}$$

С учетом (XIII.67) получаем вместо уравнения (XIII.68) (при этом выносим $1/k_1$ за скобки)

$$d\alpha=\frac{8\pi\rho N_0 v^3}{k_1^3 m_0}\left[k_1-k_1^2 t+\frac{k_1^3 t_2}{2}-k_1 e^{-k_1 t}\right]dt. \qquad \text{(XIII.69)}$$

Или после интегрирования

$$\alpha(t)=\frac{8\pi\rho N_0 v}{k_1^3 m_0}\left[e^{-k_1 t}-1+k_1 t-\frac{(k_1 t)^2}{2}+\frac{(k_1 t)^3}{6}\right]. \qquad \text{(XIII.70)}$$

Уравнение (XIII.70) справедливо лишь при малых значениях α, поскольку при его выводе мы не учитывали возможности перекрывания зародышей. Перекрывание зародышей приводит к тому, что часть поверхности зародышей оказывается в фазе продукта и в реакции не участвует. Величину $s(t)$ нельзя

вычислить простым суммированием поверхностей отдельных полусфер. Степень превращения, вычисленная по соотношению (XIII.70), на более поздних стадиях будет значительно превышать истинную степень превращения. Чтобы учесть перекрывание и распространить уравнение (XIII.70) на более высокие степени превращения, Авраами предположил, что отношение приращения (за один и тот же промежуток времени dt) истинной степени превращения $d\alpha$ к приращению фиктивной степени превращения $d\alpha_f$, вычисленной по уравнению (XIII.70), пропорционально количеству вещества, непрореагировавшего к данному моменту:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = 1 - \alpha. \tag{XIII.71}$$

Отсюда легко получить после интегрирования, что

$$\alpha_f = -\ln(1-\alpha). \tag{XIII.72}$$

Это выражение является приближенным, так как не учитывает ряд осложнений, которые возникают, когда значительная часть поверхности занята зародышами. Подставляя в (XIII.70) выражение $-\ln(1-\alpha)$ вместо α, получаем уравнение для более высоких значений α:

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{8\pi\rho N_0 v^3}{k_1^3 m_0}\left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6}\right]. \tag{XIII.73}$$

Очевидно, что при малых α $\ln(1-\alpha) \simeq -\alpha$ и уравнение (XIII.73) переходит в (XIII.70).

Аналогичным путем получают выражение для степени превращения α на основе степенного закона зародышеобразования. При этом вместо dN/dt в уравнение (XIII.51) следует подставить продифференцированное по времени выражение (XIII.54):

$$\left.\frac{dN}{dt}\right|_{t=\tau} = \frac{d}{dt}(K_n t^n)_{t=\tau} = K_n n \tau^{n-1}. \tag{XIII.74}$$

Отсюда

$$s = 4\pi K_n n v^2 I_1, \tag{XIII.75}$$

где

$$I_1 = \int_0^t (t-\tau)^2 \tau_{n-1}\, dt. \tag{XIII.76}$$

Этот интеграл так же, как и интеграл (XIII.61), путем двухкратного интегрирования по частям можно представить в явном виде.

Для этого полагаем $u_1 = (t-\tau)^2$ и $dv_1 = \tau^{n-1} d\tau$. Отсюда $du_1 = -2(t-\tau)d\tau$ и $v_1 = \tau^n/n$. Легко убедиться, что первое слагаемое в уравнении (XIII.62) обращается в нуль:

$$u_1 v_1 = (t-\tau)^2 \frac{\tau^n}{n}\Big|_0^t = 0$$

и, следовательно,

$$I_1 = -\int_0^t v_1\, du_1 = \frac{2}{n} I_2, \tag{XIII.77}$$

где

$$I_2=\int_0^t (t-\tau)\tau^n \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XIII.78)}$$

Интегрируем по частям второй раз и полагая в уравнении (XIII.78) $u_2=t-\tau$ и $\mathrm{d}v_2=\tau^n\mathrm{d}\tau$, получаем $\mathrm{d}u_2=-\mathrm{d}\tau$ и $v_2=\tau^{n+1}/(n+1)$. Первое слагаемое в выражении (XIII.62) также обращается в нуль

$$u_2v_2\Big|_0^\tau=(t-\tau)\frac{\tau^{n+1}}{n+1}\Big|_0^t=0,$$

и для интеграла I_2 получаем выражение

$$I_2=-\int_0^t v_2\,\mathrm{d}u_2=\int_0^t\frac{\tau^{n+1}}{n+1}\,\mathrm{d}\tau=\frac{t^{n+2}}{(n+1)(n+2)}. \qquad \text{(XIII.79)}$$

Подставляя (XIII.79) в (XIII.77), а затем в (XIII.75), находим

$$s=4\pi K_n n v^2\frac{2}{n}\frac{t^{n+2}}{(n+1)(n+2)}=\frac{8\pi K_n v^2}{(n+1)(0n+2)}t^{n+2}. \qquad \text{(XIII.80)}$$

Подстановкой выражений (XIII.44) и (XIII.80) в (XIII.39) находим уравнение для скорости

$$w_\alpha=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{\rho v}{m_0}s=\frac{8\pi K_n v^3\rho}{m_0(n+1)(n+2)}t^{n+2}.$$

Откуда после интегрирования

$$\alpha=\frac{8\pi\rho v^3K_n}{m_0(n+1)(n+2)(n+3)}t^{n+3}. \qquad \text{(XIII.81)}$$

Как и в предыдущем случае, это выражение справедливо лишь при малых α. При более высоких степенях превращения использование (XIII.72) приводит к уравнению

$$-\ln(1-\alpha)=\frac{8\pi\rho v^3K_n}{m_0(n+1)(n+2)(n+3)}t^{n+3}. \qquad \text{(XIII.82)}$$

После потенцирования получаем уравнение

$$\alpha=1-\exp(-kt^n), \qquad \text{(XIII.83)}$$

где

$$k=\frac{8\pi\rho v^3K_n}{m_0(n+1)(n+2)(n+3)};\ r=n+3.$$

Для оценки параметров k и r в уравнении (XIII.83) его удобно дважды прологарифмировать:

$$-\ln(1-\alpha)=kt^r$$

и

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln k+r\ln t. \qquad \text{(XIII.84)}$$

Если известны степени превращения вещества при протекании топохимической реакции в разные промежутки времени, то опытные точки на графике в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln t$ должны располагаться на прямой линии. Угловой коэффициент (тангенс угла) этой прямой равен параметру r, а величина отрезка на оси ординат (при $\ln t=0$) дает значение $\ln k$.

Уравнение (XIII.83) является одним из наиболее популярных уравнений при обработке кинетических данных топохимических реакций благодаря своей простоте и удобству графической оценки параметров. Однако двойное логарифмирование в уравнении (XIII.84) приводит к сглаживанию опытных точек, из-за чего на кривой, близкой к прямолинейной на графике в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln t$, могут располагаться опытные точки иногда для разных кинетических закономерностей. Поэтому для однозначного заключения о механизме рассматриваемого топохимического процесса кроме вида графика в указанных координатах нужно привлекать еще дополнительные опытные данные.

Однако нетрудно видеть, что при малых α ($\alpha \ll 1$) уравнения (XIII.70) и (XIII.81) не зависят от пространственного распределения зародышей, поскольку, по предположению, их взаимный рост не оказывает влияния на общую массу выделившегося продукта реакции. Зародыши растут как бы независимо, и это дает основание предполагать, что эти уравнения будут удовлетворительно описывать кинетику начальных стадий топохимических реакций и в том случае, если зародыши образуются на поверхности реагента.

Задачу получения кинетических закономерностей в общем виде для случая образования зародышей на поверхности реагента не удается решить из-за непреодолимых математических трудностей. Частный случай, когда зерна образца и зародыши имеют сферическую форму, был рассмотрен Мампелем и позднее более детально Дельмоном. Было показано, что последовательное рассмотрение модели даже при использовании простейших законов образования зародышей — мгновенного и линейного — не позволяет получить выражение для степени превращения $\alpha(t)$ (или скорости $d\alpha/dt$) в явном виде; задача допускает лишь численное решение. Результаты машинных расчетов для различных моделей представляют в виде таблиц и графиков, позволяющих сравнивать экспериментальные кривые $\alpha(t)$ с расчетными.

Наиболее важный результат, полученный Мампелем,— это зависимость полной скорости топохимической реакции от размера частиц, составляющих твердый образец реагента. При измельчении реагента скорость реакции проходит через максимум при некотором размере зерен, зависящем от соотношения скоростей образования и роста зародышей. Это легко понять, не прибегая к вычислениям, если предположить, что в процессе измельчения плотность потенциальных центров на поверхности зерен остается постоянной. Тогда для больших частиц будет наблюдаться образование слоя продукта у поверхности зерна уже в начале реакции, и в дальнейшем ее развитие определяется только ростом зародышей. На частицах малого размера вероятность появления зародышей значительно ниже и скорость всей реакции определяется по существу только частотой появления зародышей, так как для прорастания зерна малых размеров зародышу требуется соответственно немного времени. Оптимальный режим протекания реакции, при котором скорость максимальна, лежит посредине между этими двумя крайними случаями. Выводы теории Мампеля подтвердились на опыте.

Описание кинетики реакции, в которой зародыши образуются только на поверхности, значительно упрощается в некоторых предельных ситуациях.

1. Когда зародыши образуются медленно, так, что каждое зерно реагента успевает полностью превратиться в продукт, прежде чем на его поверхности появится второй зародыш. Рассуждения, аналогичные тем, которые излага-

лись при выводе экспоненциального закона зародышеобразования [см. уравнение (XIII.53)], приводят в этом случае к уравнению

$$\alpha = 1 - \exp(-kt), \qquad \text{(XIII.85)}$$

в котором k — константа скорости зародышеобразования, а $n = 1$.

2. Когда зародыши возникают сразу по всей поверхности и в большом количестве. Поверхности быстро покрывается слоем продукта и реакция распространяется вглубь за счет продвижения границы раздела. Для сферического зерна это эквивалентно уменьшению с постоянной скоростью радиуса сферы (рис. XIII.8), ограничивающей непрореагировавшее вещество.

Для скорости продвижения границы раздела к центру зерна можно использовать выражение (XIII.44) для скорости роста отдельного зародыша, если выразить реакционную поверхность внутри зерна в момент времени t как $s(t) = 4\pi r^2$. При этом

$$w_\alpha = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{m_0} \rho v 4\pi r^2. \qquad \text{(XIII.86)}$$

Из выражения (XIII.38) с учетом того, что зерно имеет сферическую форму, выразим радиус r реакционной поверхности раздела в момент времени t через степень превращения α:

$$\alpha = 1 - \frac{m}{m_0} = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{R^3},$$

или

$$(1-\alpha)^{1/3} = \frac{r}{R}, \qquad \text{(XIII.87)}$$

где R — реакционная поверхность раздела в момент времени $t = 0$, т. е. радиус зерна. Согласно сделанному ранее предположению реакционная поверхность раздела фаз перемещается в зерне с постоянной скоростью v, поэтому в момент времени t ее радиус будет равен: $r = R - vt$. При этом вместо выражения (XIII.87) получим уравнение сжимающейся сферы:

$$(1-\alpha)^{1/3} = 1 - \frac{vt}{R}, \text{ или } 1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{v}{R} t. \qquad \text{(XIII.88)}$$

Оно позволяет вычислить скорость продвижения границы раздела v, если реализованы условия, при которых выведено это уравнение, и если все зерна исследуемого порошка имеют одинаковый размер R. Следует подчеркнуть, что уравнение (XIII.88) можно применять только лишь в том случае, если все зерна образца вступают в реакцию одновременно. На практике это требование часто не выполняется. Во всяком случае желателен микроскопический анализ образца на какой-либо стадии реакции (обычно $\alpha = 0{,}2 \div 0{,}5$) с целью проверки однородности распространения реакции по всему объему исследуемого вещества.

Рис. XIII.8. Развитие топохимической реакции в зерне сферической формы

В некоторых случаях растущие зародыши могут индуцировать появление новых зародышей вблизи ра-

нее образовавшихся. Такой процесс называется индуцированным зародышеобразованием и его нельзя считать случайным. При этом степень перекрывания зародышей, расположенных на незначительном расстоянии друг от друга, будет больше, чем при статистическом их распределении по образцу. Процесс такого типа может быть формально уподоблен разветвленной цепной реакции.

Допустим, что зародыши могут образоваться как из потенциальных центров (первичные зародыши), так и в результате «ответвления» от них новых зародышей (вторичные, индуцированные зародыши). Кроме того, будем считать, что рост зародыша прекращается при его пересечении с любым другим растущим зародышем. Полагая вероятности ветвления и гибели зародышей пропорциональными их числу в данный момент времени, можно получить уравнение Праута — Томпкинса для скорости топохимической реакции (приводим его без вывода)

$$w_\alpha = \frac{d\alpha}{dt} = k_1 \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2\alpha_{max}}\right), \qquad \text{(XIII.89)}$$

где k_1 — вероятность «ветвления» зародышей; α_{max} — степень превращения при максимальной скорости реакции. В интегральной форме при $\alpha_{max} = 0{,}5$ уравнение (XIII.89) принимает вид

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_1 t,$$

или

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{-k_1 t}}. \qquad \text{(XIII.90)}$$

При современном уровне развития кинетики топохимических реакций часто бывает трудно решить, какой модели, а следовательно, какому уравнению отдать предпочтение при обсуждении полученных экспериментальных данных. Наиболее правильным, а подчас и единственным путем выбора кинетического уравнения является специальный анализ модели, заложенной в это кинетическое уравнение, и выяснение ее применимости к изучаемой реакции.

Глава XIV

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ XIV.1. Основные понятия

Кинетика электрохимических или электродных реакций (процессов) является разделом химической кинетики и основывается на ее законах. Электрохимический процесс является разновидностью гетерогенного процесса, так как он протекает на границе двух фаз: металл — раствор электролита.

Электрохимическая реакция проводится в электролитической ячейке, состоящей из раствора электролита (ионный проводник), в который погружены два электрода (электронные проводники). Электрод, присоединенный к положительному полюсу источника напряжения (тока), называется анодом, к отрицательному полюсу — катодом. Электролитическая ячейка — это устрой-

ство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию с увеличением энергии Гиббса (несамопроизвольный процесс) за счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения, причем процесс передачи электронов от восстановителя (1) к окислителю (2) пространственно разделен; на аноде восстановитель (1) отдает электроны и окисляется; на катоде окислитель (2) получает электроны и восстанавливается:

на аноде	$R_1 \rightarrow O_1 + ze^-$
на катоде	$O_2 + ze^- \rightarrow R_2$
суммарная реакция	$R_1 + O_2 \rightarrow O_1 + R_2$

Этот процесс называется электролизом.

В источнике тока (электрохимический элемент, аккумулятор, топливный элемент) также протекает электрохимическая реакция, но с уменьшением энергии Гиббса, т. е. самопроизвольно, и с получением электрической энергии. В этой главе будут рассмотрены закономерности электрохимической кинетики на одном электроде, как правило на катоде.

В простейшем виде электродную реакцию (на катоде) можно записать в виде

$$O + ze^- \underset{\vec{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftarrows}} R \qquad \text{(XIV.1)}$$

где O — окисленная форма вещества в растворе (oxidation — окисление); R — восстановленная форма вещества (reduction — восстановление).

В качестве реагентов электрохимической реакции могут быть ионы (простые и комплексные) и молекулы органических и неорганических соединений в водных и неводных растворах, а также металлы (чистые и сплавы) и малорастворимые соединения (оксиды, сульфиды и др.)

Полагаем вначале, что обе формы вещества — окисленная и восстановленная — представляют собой ионы в растворе, например перезарядка ионов на индифферентном платиновом катоде:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Если реакцию (XIV.1) рассматривать как двустороннюю гетерогенную реакцию первого порядка, состоящую и двух элементарных стадий, протекающих в противоположных направлениях, то выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$w = \vec{k} c_O^s - \overleftarrow{k} c_R^s, \qquad \text{(XIV.2)}$$

где c_O^s — концентрация окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода; c_R^s — концентрация восстановленной формы вблизи поверхности электрода; $\vec{k}$ — константа скорости прямой реакции электровосстановления; $\overleftarrow{k}$ — константа скорости обратной реакции электроокисления. Поверхность электрода здесь и далее считаем равной единице (1 м^2).

В электрохимических реакциях скорость процесса определяется силой тока, протекающего через электрод (если на электроде протекает одна электродная реакция). Покажем это. На основе закона Фарадея количество выделенного на электроде вещества пропорционально количеству прошедшего через электрод электричества:

$$Q = zFm, \qquad \text{(XIV.3)}$$

где z — число электронов; $F=96\,485$ Кл·моль$^{-1}$ — постоянная Фарадея. Разделим обе части уравнения на s и возьмем производную по времени (при $s=\text{const}$):

$$\frac{1}{s}\frac{dQ}{dt}=zF\frac{1}{s}\frac{dm}{dt},$$

где s — поверхность электрода.

По определению

$$i=\frac{1}{s}\frac{dQ}{dt};\ w=\frac{1}{s}\frac{dm}{dt}, \qquad \text{(XIV.4)}$$

где i — плотность тока; w — скорость реакции. Отсюда из уравнений (XIV.3) — (XIV.4)

$$i=zFw. \qquad \text{(XIV.5)}$$

Как видно, скорость электрохимической реакции пропорциональна плотности тока (коэффициент пропорциональности равен zF). Таким образом, плотность тока в электродных реакциях служит мерой скорости протекающих на них процессов.

С учетом соотношения (XIV.2) уравнение (XIV.5) можно записать в виде

$$i=zF\vec{k}c'_{\text{O}}-zF\overleftarrow{k}c'_{\text{R}}. \qquad \text{(XIV.6)}$$

Основной отличительной особенностью электрохимической кинетики от кинетики других гетерогенных процессов является зависимость скорости реакции (плотности тока) от потенциала электрода. Рассмотрим эту особенность подробнее. Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса

$$\vec{k}=\vec{A}e^{-\frac{\vec{W}}{RT}};\ \overleftarrow{k}=\overleftarrow{A}e^{-\frac{\overleftarrow{W}}{RT}}, \qquad \text{(XIV.7)}$$

где $\vec{W}$ — энергия активации прямой реакции (восстановления); $\overleftarrow{W}$ — энергия активации обратной реакции (окисления). Энергия активации электрохимической реакции зависит от потенциала. Следовательно, от потенциала зависят также обе константы скорости электрохимической реакции и, следовательно, скорость реакции, определяемая током, протекающим через электрод.

Зависимость тока от потенциала в координатах ток — потенциал ($i-E$) называют *поляризационной кривой*. При равновесном потенциале внешний ток через электрод не протекает и в реакции (XIV.1) сохраняется равновесие. При отклонении потенциала от равновесного через электрод протекает ток. Величина отклонения потенциала от равновесного называется *поляризацией* или *перенапряжением*. Перенапряжение принято считать положительной величиной. Поэтому анодное и катодное перенапряжения ($\eta_{\text{а}}$ и $\eta_{\text{к}}$) определяются выражениями

$$\begin{aligned}\eta_{\text{а}}&=E_{\text{а}}-E_{\text{р}}\ \ (E_{\text{а}}>E_{\text{р}});\\ \eta_{\text{к}}&=E_{\text{р}}-E_{\text{к}}\ \ (E_{\text{к}}<E_{\text{р}}),\end{aligned} \qquad \text{(XIV.8)}$$

где $E_{\text{р}}$ — равновесный потенциал.

Электрохимический процесс состоит из нескольких стадий. Кроме собственно электрохимической реакции, в электрохимическом процессе, как и в любом другом гетерогенном процессе, нужно учитывать стадию доставки

вещества к поверхности электрода и отвода продукта реакции от поверхности электрода (если он не выделяется на поверхности электрода в виде твердого осадка). Кроме конвекции и диффузии доставка заряженных частиц (ионов) в растворе к поверхности электрода связана также с миграцией, которая характерна только для электрохимических реакций с участием заряженных частиц. *Миграция — это движение ионов в электрическом поле, возникающем в растворе при наложении на электролитическую ячейку напряжения от внешнего источника тока.* Если в катодном процессе участвует катион, то под влиянием миграции скорость его движения и доставки к электроду увеличиваются, если анион — то уменьшаются. В анодном процессе соотношения обратные: скорость катиона уменьшается, аниона — увеличивается. Миграция практически отсутствует, если в растворе имеется избыток (по сравнению с концентрацией ионов, участвующих в электродной реакции) ионов индифферентного электролита. Это объясняется тем, что при большой концентрации ионов электролита сопротивление раствора уменьшается (электрическая проводимость увеличивается) и, следовательно, уменьшается падение потенциала (напряженность поля) в растворе электролита. С другой стороны, при избытке индифферентного электролита уменьшается число переноса иона — участника электродной реакции и, следовательно, перенос электричества внутри раствора под влиянием электрического поля существляется, в основном, за счет ионов индифферентного электролита. А это означает, что миграционный ток становится пренебрежимо малым. В качестве *индифферентного электролита* выбирают обычно соли щелочных металлов, сильные кислоты или щелочи, которые хорошо растворимы в воде, имеют высокую электрическую проводимость и не участвуют в электродном процессе. Для этого катион щелочного металла и ион гидроксония должны иметь достаточно отрицательный потенциал выделения на катоде, а анион (SO_4^{2-}, Cl^- и др.) — достаточно положительный потенциал выделения на аноде. Далее, мы будем предполагать (кроме особо оговоренных случаев), что в растворе всегда содержится избыток индифферентного электролита.

Закономерности для скорости доставки ионов (или молекул) к электроду при протекании электрохимического процесса (при отсутствии миграции) под влиянием диффузии и конвекции идентичны закономерностям обычных гетерогенных процессов, рассмотренных выше. Для того чтобы от выражений для скорости гетерогенного процесса, рассмотренных в § XIII.1 и XIII.2, перейти к выражениям для плотности тока, нужно обе части этих уравнений умножить на zF, и тогда в левой части уравнения мы получим плотность тока (для реакций первого порядка).

Кроме того, если доставка вещества к электроду не очень быстрая и концентрация исходного вещества вблизи поверхности электрода не равна нулю ($c' > 0$), нужно концентрацию c формально заменить на $(c - c')$. В результате на плоском электроде при нестационарном электродном процессе плотность тока равна [см. уравнение (XIII.19)]

$$i = zF\sqrt{\frac{D}{\pi t}}(c - c'). \qquad \text{(XIV.9)}$$

Плотность тока на сферическом электроде [см. уравнение (XIII.21)]

$$i = zF\left[\sqrt{\frac{D}{\pi t}} + \frac{D}{r}\right](c - c'). \qquad \text{(XIV.10)}$$

Плотность тока на плоском электроде при стационарном электродном процессе (в перемешиваемом растворе) [см. уравнение (XIII.23)]

$$i = zF\frac{D}{\delta}(c - c^s). \qquad \text{(XIV.11)}$$

Плотность тока на вращающемся дисковом электроде [см. уравнение (XIII.29)]

$$i = 3{,}90 \cdot FD^{2/3}\left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{1/6} n^{1/2}(c - c^s). \qquad \text{(XIV.12)}$$

Различают обратимые, квазиобратимые и необратимые электродные процессы. *Обратимыми электродными процессами* называют процессы, в которых скорость электродного процесса очень быстрая (константы скоростей достаточно больше), т. е. для электродной реакции на электроде устанавливается соотношение между концентрациями реагентов, близкое к равновесному, а потенциал электрода практически равен равновесному потенциалу; при этом электродный процесс лимитируется стадией доставки вещества к электроду. При более медленной электродной реакции кинетика электродной реакции описывается уравнением двусторонней элементарной реакции, которая контролирует скорость процесса наряду с доставкой вещества к электроду. Такой электродный процесс называется *квазиобратимым*. При еще более медленной электродной реакции, когда ее можно рассматривать как практически одностороннюю, мы имеем дело с *необратимым электродным процессом*. При квазиобратимом и необратимом электродных процессах доставка вещества к электроду (или от него), как правило, также тормозит электродный процесс, что приводит к изменению концентрации реагентов в растворе вблизи поверхности электрода.

§ XIV.2. Обратимые электродные процессы

Полагаем, что процесс лимитируется доставкой вещества к электроду, а электрохимическая реакция протекает достаточно быстро. Кроме того, считаем, что на электроде протекает стационарный электродный (катодный) процесс, т. е. раствор перемешивается и в растворе имеется избыток индифферентного электролита; следовательно, миграционный ток отсутствует, а доставка ионов к электроду осуществляется только за счет диффузии и конвекции. Изменением концентрации окисленной формы вещества в растворе за время процесса электролиза пренебрегаем.

Рассмотрим два случая. 1-й случай. Окисленная форма вещества O находится в растворе, а восстановленная форма R получается на электроде (катоде) в виде твердого осадка:

$$O + ze^- \rightleftarrows R(\text{т}) \qquad \text{(XIV.13)}$$

Примером может служить выделение иона металла Me^{z+} на электроде из того же металла:

$$Me^{z+} + ze^- \rightleftarrows Me^0(\text{т}) \qquad \text{(XIV.14)}$$

Если ток через электрод не течет, то на нем устанавливается равновесный потенциал $E_р$, термодинамическое выражение для которого имеет вид (см. § VII.9)

$$E_р = E^0 + \frac{b_0}{z}\ln c_0 f_0, \qquad \text{(XIV.15)}$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал; c_0 — концентрация окисленной формы в глубине раствора; f_0 — коэффициент активности окисленной формы вещества.

Наложим на электрод потенциал E отрицательнее равновесного потенциала. На электроде начнет протекать реакция (XIV.13) и через электрод потечет ток, пропорциональный скорости этой реакции.

Если конвективная диффузия — лимитирующая стадия, то концентрация окисленной формы вещества вблизи электрода уменьшается. Но поскольку реакция быстрая, новый потенциал также будет равновесным по отношению к новой, более низкой концентрации c'_0 окисленной формы вещества у поверхности электрода, и для него также можно написать термодинамическое выражение

$$E_к = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln c'_0 f_0. \qquad \text{(XIV.16)}$$

Коэффициенты активности окисленной формы вещества (иона металла) в глубине раствора и на поверхности электрода при протекании тока можно считать одинаковыми, так как они зависят от ионной силы раствора, а последняя в связи с большим избытком индифферентного электролита остается приблизительно постоянной, несмотря на изменение концентрации окисленной формы вблизи поверхности электрода.

Изменение потенциала ΔE равно $E_р - E_к$. Вычтем уравнение (XIV.16) из (XIV.15) и получим

$$\Delta E_к = E_р - E_к = \frac{b_0}{z} \ln \frac{c'_0}{c_0}, \qquad \text{(XIV.17)}$$

где $\Delta E_к$ — катодное концентрационное перенапряжение или катодная концентрационная поляризация. Поскольку $c'_0 < c_0$, то логарифм правильной дроби является отрицательной величиной, а следовательно, $\Delta E_к > 0$.

Плотность тока* на электроде (скорость реакции) будет иметь такое значение, которое соответствует концентрации вблизи электрода c'_0 [см. уравнение (XIV.17)].

Выразим неизвестное значение c'_0 из уравнения стационарной диффузии (XIV.11):

$$i_к = zF\beta_0 (c_0 - c'_0), \qquad \text{(XIV.18)}$$

где $\beta_0 = \frac{D_0}{\delta_0}$ — коэффициент массопередачи окисленной формы вещества; D_0 — коэффициент диффузии окисленной формы в растворе; δ_0 — эффективная толщина диффузионного слоя.

По мере уменьшения концентрации c'_0 окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода ток на электроде возрастает и при $c'_0 = 0$ достигает максимального значения $I_к$, которое называется *предельным диффузионным током*:

$$I_к = zF\beta_0 c_0. \qquad \text{(XIV.19)}$$

Разделив уравнение (XIV.18) на (XIV.19), исключим неизвестную константу β_0 и выразим отношение концентраций c'_0/c_0 через отношение токов:

*В дальнейшем вместо термина «плотность тока» будем для простоты писать «ток».

$$\frac{i_\text{к}}{I_\text{к}}=\frac{c_\text{O}-c'_\text{O}}{c_\text{O}}=1-\frac{c'_\text{O}}{c_\text{O}};\ \frac{c'_\text{O}}{c_\text{O}}=1-\frac{i_\text{к}}{I_\text{к}}. \qquad \text{(XIV.20)}$$

Подставляя уравнение (XIV.20) в (XIV.17), получаем *уравнение поляризационной кривой* для обратимого электродного процесса (XIV.13) при стационарной диффузии к плоскому электроду:

$$\Delta E_\text{к}=\frac{b_0}{z}\ln\left(1-\frac{i_\text{к}}{I_\text{к}}\right);\ i_\text{к}=I_\text{к}\left(1-e^{-\frac{\Delta E_\text{к}}{b}}\right), \qquad \text{(XIV.21)}$$

где $b_0=b/z=RT/F$.

Эта поляризационная кривая имеет вид, изображенный на рис. XIV.1. При малых значениях $\Delta E_\text{к}$ можно разложить в ряд выражение в скобках во втором уравнении (XIV.21); ограничиваясь вторым членом разложения, получим

$$e^{-\Delta E_\text{к}/b}=1-\frac{\Delta E_\text{к}}{b_0/z};\ \ i_\text{к}=I_\text{к}\frac{\Delta E_\text{к}}{b_0/z}, \qquad \text{(XIV.22)}$$

т. е. при малых концентрационных поляризациях ток пропорционален ей. При больших значениях $\Delta E_\text{к}$ экспонента уменьшается практически до нуля и ток достигает постоянного значения, равного предельному диффузионному току: $i_\text{к}=I_\text{к}=\text{const}$; концентрация окисленной формы вблизи поверхности электрода при этом практически равна нулю.

2-й случай. Окисленная форма вещества находится в растворе, а восстановленная форма получается на катоде в результате электрохимической реакции также в растворе или переходит в амальгаму:

$$\text{O}+ze^-\rightleftarrows\text{R} \qquad \text{(XIV.23)}$$

В качестве примера можно привести перезарядку ионов

$$\text{Me}^{z_1+}+z_2e^-\rightleftarrows\text{Me}^{(z_1-z_2)+} \qquad \text{(XIV.24)}$$

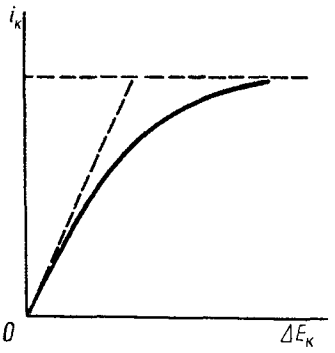


Рис. XIV.1. Поляризационная кривая электровыделения иона металла на электроде в виде твердого осадка при обратимом электродном процессе, лимитируемом диффузией в стационарных условиях (из перемешиваемого раствора)

или образование амальгамы, если электрод ртутный. Предполагается, что раствор (или амальгама) в процессе электролиза перемешивается, причем концентрация окисленной и восстановленной форм в растворе за время электролиза практически не изменяется. Этот процесс осуществляется, например, в полярографическом анализе:

$$\text{Me}^{z+}+ze^-+(\text{Hg})\rightleftarrows\text{Me}^0(\text{Hg}) \qquad \text{(XIV.25)}$$

Отличие второго случая от первого состоит в том, что продукт электрохимической реакции не остается на поверхности электрода, а процессом конвективной диффузии отводится в глубь раствора (или амальгамы).

При отсутствии тока отношение концентраций окисленной и восстановленной форм связано с равновесным потенциалом термодинамическим соотношением

$$E_p = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln \frac{c_O f_O}{c_R f_R}, \qquad \text{(XIV.26)}$$

где f_O и f_R — коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм вещества.

При протекании тока через границу раствор — электрод концентрации окисленной c'_O и восстановленной форм c'_R вещества вблизи поверхности электрода изменятся и будут соответствовать новому значению равновесного потенциала:

$$E_т = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln \frac{c'_O f_O}{c'_R f_R}. \qquad \text{(XIV.27)}$$

При вычитании уравнения (XIV.27) из (XIV.26) получим

$$\Delta E_т = E_p - E_т = \frac{b_0}{z} \ln \frac{c_O c'_R}{c'_O c_R}. \qquad \text{(XIV.28)}$$

Концентрация окисленной формы c'_O вблизи поверхности электрода определяется скоростью доставки к электроду вещества конвективной диффузией и выражается, как и в первом случае, уравнением (XIV.20).

Концентрация восстановленной формы вещества c'_R вблизи поверхности электрода определяется скоростью отвода восстановленной формы вещества (продукта реакции) посредством конвективной диффузии от электрода. Концентрация восстановленной формы c'_R вблизи поверхности электрода больше, чем ее концентрация в глубине раствора (амальгамы), и определяется выражением

$$i_т = zF\beta_R (c'_R - c_R); \ \beta_R = \frac{D_R}{\delta_R}, \qquad \text{(XIV.29)}$$

где β_R — коэффициент массопередачи восстановленной формы реагента. По аналогии с уравнением (XIV.19) введем понятие анодный предельный диффузионный ток:

$$I_а = zF\beta_R c_R. \qquad \text{(XIV.30)}$$

Предельное значение анодного тока $I_а$ достигается при изменении потенциала в положительную сторону ($I_а$ считаем положительной величиной).

Разделив уравнение (XIV.29) на (XIV.30), получаем

$$\frac{i_т}{I_а} = \frac{c'_R - c_R}{c_R} = \frac{c'_R}{c_R} - 1; \ \frac{c'_R}{c_R} = 1 + \frac{i_т}{I_а}. \qquad \text{(XIV.31)}$$

Подставляя уравнения (XIV.20) и (XIV.31) в (XIV.28), находим

$$\Delta E_т = E_p - E_т = b \ln \frac{1 - i_т/I_т}{1 + i_т/I_а},$$

или

$$E_т = E_p - \Delta E_т = E_p - \frac{b_0}{z} \ln \frac{I_а + i_т}{I_т - i_т}. \qquad \text{(XIV.32)}$$

Обозначим потенциал при $i_к = 0{,}5\,(I_к - I_а)$ через $E_{1/2обр}$ (смысл этого обозначения будет разъяснен ниже). При этом выражение под вторым логарифмом обращается в единицу

$$\frac{I_а + i_к}{I_к - i_к} = \frac{I_а + 0{,}5\,(I_к - I_а)}{I_к - 0{,}5\,(I_к - I_а)} = 1;\ \ln 1 = 0$$

и из уравнения (XIV.32) следует, что

$$E_{1/2обр} = E_р - \frac{b_0}{z} \ln (I_к / I_а). \qquad \text{(XIV.33)}$$

С учетом выражений (XIV.19), (XIV.26) и (XIV.30) получим вместо (XIV.33)

$$E_{1/2обр} = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln \frac{c_O f_O}{c_R f_R} - \frac{b_0}{z} \ln \frac{\beta_O c_O}{\beta_R c_R},$$

или

$$E_{1/2обр} = E^0 + \frac{b_0}{z} \ln \frac{f_O}{f_R} - \frac{b_0}{z} \ln \frac{\beta_O}{\beta_R}. \qquad \text{(XIV.34)}$$

Подставляя выражение (XIV.33) в (XIV.32) и отбрасывая индекс у тока ($i_к \equiv i$) и у потенциала ($E_к \equiv E$), получаем уравнение поляризационной кривой для рассматриваемого случая

$$E = E_{1/2обр} - \frac{b_0}{z} \ln \frac{I_а + i}{I_к - i}, \qquad \text{(XIV.35)}$$

или

$$i = \frac{\Theta I_к - I_а}{1 + \Theta};\ \Theta = e^{(E_{1/2обр} - E)/b} \qquad \text{(XIV.36)}$$

($I_к$ и $I_а$ — положительные величины).

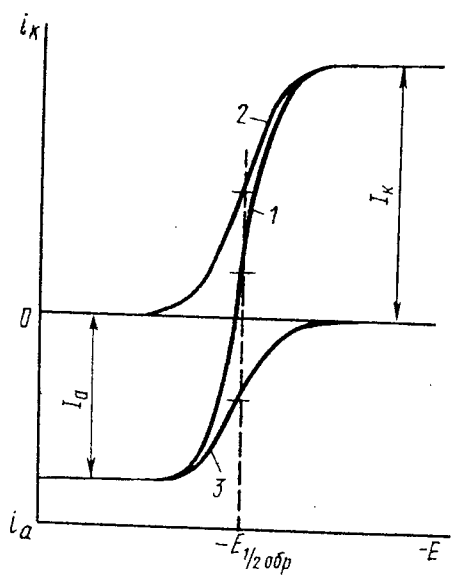


Рис. XIV.2. Поляризационная кривая разряда — ионизации иона металла на электроде с образованием растворимого продукта. В системе присутствуют обе формы вещества (*1*), только окисленная (*2*), только восстановленная (*3*)

Эта поляризационная кривая в координатах $(-E)$, i представлена на рис. XIV.2, кривая *1* и имеет форму ступеньки (волны). Верхняя часть кривой *1* описывает катодный ток ($i = i_к$); нижняя часть — анодный ток ($i = -i_а$). Потенциал $E_{1/2обр}$ при $i = {}^1/_2\,(I_к - I_а)$ соответствует середине этой волны и называется потенциалом полуволны; как видно из выражения (XIV.34), потенциал полуволны не зависит от концентрации окисленной (c_O) и восстановленной (c_R) форм вещества в растворе.

Исследуем уравнение поляризационной кривой. При $E \to \infty$ [или $(-E) \to -\infty$] $\Theta \to 0$, а ток согласно (XIV.36) стремится к постоянному значению $-i = i_а \to I_а$ — анодному предельному диффузионному току. Разделим числитель и знаменатель в уравнении (XIV.36) на Θ:

$$i=\frac{I_к-I_а\Theta^{-1}}{\Theta^{-1}+1}. \qquad \text{(XIV.37)}$$

При $E\to-\infty$ [или $(-E)\to\infty$] $\Theta^{-1}\to 0$, а ток согласно (XIV.36) стремится к постоянному значению $I_к$ (см. рис. XIV.2).

Если в начальный момент времени в растворе (амальгаме) отсутствует восстановленная форма вещества ($c_R=0$ и $I_а=zF\beta_R c_R=0$), то уравнение поляризационной кривой (XIV.35) преобразуется к виду (см. рис. XIV.2, кривая *2*)

$$E=E_{1/2обр}-\frac{b_0}{z}\ln\frac{i_к}{I_к-i_к};$$

$$i_к=\frac{I_к}{1+\Theta^{-1}}. \qquad \text{(XIV.38)}$$

Если отсутствует окисленная форма ($c_O=0$, $I_к=zF\beta_O c_O=0$, $i_к=-i_а$), то для поляризационной кривой получим выражение (см. рис. XIV.2, кривая *3*)

$$E=E_{1/2обр}+\frac{b_0}{z}\ln\frac{i}{I_а-i};\quad i_а=\frac{I_а}{1+\Theta}. \qquad \text{(XIV.39)}$$

Как видно, потенциал полуволны $E_{1/2обр}$, у всех трех поляризационных кривых один и тот же. Следует отметить, что в уравнении (XIV.33) $E_р$, $I_к$ и $I_а$ зависят от концентрации окисленной или восстановленной формы вещества в растворе (или амальгаме), но $E_{1/2обр}$ от нее не зависит.

§ XIV.3. Электрохимическая реакция как лимитирующая стадия. Теория замедленного разряда — ионизации

Полагаем, что электрохимическая реакция на электроде — лимитирующая стадия электродного процесса, а стадия отвода и доставки вещества к поверхности электрода не лимитирует процесс. Другими словами, считаем, что константы скорости разряда $\vec{k}$ и ионизации $\overleftarrow{k}$ достаточно малы и вызывают заметное торможение процесса разряда, а стадии отвода и доставки вещества к поверхности электрода протекают со сравнительно небольшим торможением. Для простоты полагаем, что на электроде (катоде) протекает электрохимическая реакция (XIV.1), причем окисленная и восстановленная формы находятся в растворе. Считаем, что эта двусторонняя реакция с передачей z электронов представляет собой одну элементарную реакцию в прямом направлении и одну элементарную реакцию в обратном. Сделанное предположение о лимитирующей стадии означает, что концентрации окисленной c'_O и восстановленной c'_R форм вблизи поверхности электрода практически не отличаются от концентраций c_O и c_R этих веществ в объеме раствора. Полагая, что на электроде протекает только одна электродная реакция и поверхность электрода равна 1 м^2, получаем вместо уравнения (XIV.7) выражение для скорости катодного тока, который лимитируется только стадией электрохимической реакции:

$$i_к=\vec{i}-\overleftarrow{i}=zF\vec{k}c_O-zF\overleftarrow{k}c_R, \qquad \text{(XIV.40)}$$

$$\vec{i} = zF\vec{k}c_O;\ \overleftarrow{i} = zF\overleftarrow{k}c_R, \qquad \text{(XIV.41)}$$

где $\vec{i}$ — скорость разряда; $\overleftarrow{i}$ — скорость ионизации. Аналогично для анодного тока

$$i_a = \overleftarrow{i} - \vec{i} = zF\overleftarrow{k}c_R - zF\vec{k}c_O. \qquad \text{(XIV.42)}$$

В соответствии с уравнением Аррениуса зависимость констант скорости $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ от температуры выражаются соотношениями (XIV.7).

Как указывалось выше, энергии активации стадий разряда $\vec{W}$ и ионизации $\overleftarrow{W}$ зависят от потенциала E. Поэтому константы скорости разряда и ионизации тоже зависят от потенциала. Зависимость энергии активации стадий разряда и ионизации от потенциала имеет вид

$$\vec{W} = \vec{W}_0 + \alpha zFE;\ \overleftarrow{W} = \overleftarrow{W}_0 - \beta zFE, \qquad \text{(XIV.43)}$$

где $\vec{W}_0$ и $\overleftarrow{W}_0$ — энергии активации разряда и ионизации при $E=0$; α и β — *коэффициенты переноса электрона* при разряде и ионизации. Эти уравнения являются частным случаем принципа линейности Бренстеда — Поляни, который устанавливает линейную зависимость между кинетическими (энергия активации) и термодинамическими (энергия Гиббса, тепловой эффект) параметрами в сходных химических реакциях (см. § XV.3). В электрохимии такое соответствие можно наблюдать для одной реакции при разных потенциалах.

Подставляя значения энергии активации $\vec{W}$ и $\overleftarrow{W}$ из (XIV.43) в (XIV.7), получаем

$$\vec{k} = \vec{k}^0 e^{-\alpha E/b};\ \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}^0 e^{\beta E/b}, \qquad \text{(XIV.44)}$$

$$\vec{k}^0 = \vec{A}e^{-\frac{\vec{W}_0}{RT}};\ \overleftarrow{k}^0 = \overleftarrow{A}e^{-\frac{\overleftarrow{W}_0}{RT}}; \qquad \text{(XIV.45)}$$

$$b = \frac{RT}{ZF}, \qquad \text{(XIV.46)}$$

где $\vec{k}^0$ и $\overleftarrow{k}^0$ — константы скорости прямой и обратной реакции при $E=0$.

С увеличением потенциала (при сдвиге его в положительную сторону) константа скорости процесса разряда $\vec{k}$ уменьшается, а константа скорости процесса ионизации $\overleftarrow{k}$ увеличивается, и наоборот.

Подстановка (XIV.44) в (XIV.41), (XIV.42) и (XIV.43) позволяет получить уравнения разряда — ионизации для катодного процесса

$$i_к = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zF\vec{k}^0 c_O e^{\alpha E/b} - zF\overleftarrow{k}^0 c_R e^{\beta E/b}, \qquad \text{(XIV.47)}$$

где

$$\vec{i} = zF\vec{k}^0 c_O e^{-\alpha E/b};\ \overleftarrow{i} = zF\overleftarrow{k}^0 c_R e^{\beta E/b}; \qquad \text{(XIV.48)}$$

для анодного процесса

$$i_a = \overleftarrow{i} - \vec{i} = zF\overleftarrow{k}^0 c_R e^{\beta E/b} - zF\vec{k}^0 c_O e^{-\alpha E/b}. \qquad \text{(XIV.49)}$$

Уравнения (XIV.47) и (XIV.49) — основные в теории замедленного разряда — ионизации, предложенной М. Фольмером и развитой в дальнейшем А. Н. Фрумкиным.

Если через электрод ток не протекает, то на нем устанавливается равновесное состояние:

$$i=0,\ E=E_{\text{р}},\ \vec{i}_{\text{р}}=\overleftarrow{i}_{\text{р}}. \qquad \text{(XIV.50)}$$

Покажем, что $\alpha+\beta=1$. В соответствии с условием (XIV.50) приравняем ток разряда и ток ионизации в уравнениях (XIV.48)

$$z\vec{F}\vec{k}^{0}c_{\text{O}}e^{-\alpha E_{\text{р}}/b}=z\overleftarrow{F}\overleftarrow{k}^{0}c_{\text{R}}e^{\beta E_{\text{р}}/b},$$

или

$$\frac{\vec{k}^{0}c_{\text{O}}}{\overleftarrow{k}^{0}c_{\text{R}}}=e^{(\alpha+\beta)E_{\text{р}}/b}.$$

После логарифмирования и небольших преобразований получим

$$E_{\text{р}}=\frac{b}{\alpha+\beta}\ln\frac{\vec{k}^{0}}{\overleftarrow{k}^{0}}+\frac{b}{\alpha+\beta}\ln\frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}. \qquad \text{(XIV.51)}$$

Сравнение уравнения (XIV.51) с термодинамическим равновесным потенциалом для реакции (XIV.1)

$$E_{\text{р}}=E^{0}+b\ln\frac{c_{\text{O}}f_{\text{O}}}{c_{\text{R}}f_{\text{R}}} \qquad \text{(XIV.52)}$$

позволяет заключить, что

$$\alpha+\beta=1;\ \beta=1-\alpha, \qquad \text{(XIV.53)}$$

при этом

$$E^{0}=b\ln\frac{\vec{k}^{0}}{\overleftarrow{k}^{0}}-b\ln\frac{f_{\text{O}}}{f_{\text{R}}}. \qquad \text{(XIV.54)}$$

Рассмотрим понятия «ток обмена» и «плотность тока обмена». При равновесном потенциале на электроде устанавливается динамическое равновесие и, хотя внешний ток равен нулю, через поверхность электрода текут два противоположных тока (катодный и анодный) одинаковой величины. Этот ток называется *током обмена*:

$$\vec{i}_{\text{р}}=\overleftarrow{i}_{\text{р}}=i_{0}. \qquad \text{(XIV.55)}$$

Ток обмена — это количество электричества, участвующего в электродной реакции в единицу времени при равновесном потенциале. Плотностью тока обмена называется ток обмена, приходящийся на 1 м^2 поверхности электрода.

Подставляя в (XIV.47) вместо потенциала E его равновесное значение $E_{\text{р}}$ и учитывая, что $\beta=1-\alpha$ и $s=1$ м^2, получаем для плотности тока обмена

$$i_{0}=\vec{i}_{\text{р}}=z\vec{F}\vec{k}^{0}c_{\text{O}}e^{-\alpha E_{\text{р}}/b}; \qquad \text{(XIV.56)}$$

$$i_{0}=\overleftarrow{i}_{\text{р}}=z\overleftarrow{F}\overleftarrow{k}^{0}c_{\text{R}}e^{(1-\alpha)E_{\text{р}}/b}. \qquad \text{(XIV.57)}$$

Введем далее понятие стандартная константа скорости k_s. Для этого возведем уравнение (XIV.56) в степень $(1-\alpha)$, а (XIV.57) в степень α и перемножим их:

$$i_0 = zF\vec{k}^{0(1-\alpha)}\overleftarrow{k}^{0\alpha}c_O^{1-\alpha}c_R^{\alpha}e^{-E_p/b}c^{E_p/b}.$$

Как видно, произведение экспонентов равно единице. Обозначая

$$k_s = \vec{k}^{0(1-\alpha)}\overleftarrow{k}^{0\alpha}, \qquad \text{(XIV.58)}$$

получаем

$$i_0 = zFk_s c_O^{\alpha} c_R^{(1-\alpha)}, \qquad \text{(XIV.59)}$$

где k_s — стандартная константа скорости электрохимической реакции.

При $c_O = c_R = 1$ моль/м^3 из уравнений (XIV.52) и (XIV.59) следует, что

$$E^* = E^0 + b\ln\frac{f_O}{f_R}; \qquad \text{(XIV.60)}$$

$$i_0^0 = zFk_s, \qquad \text{(XIV.61)}$$

где E^* — формальный потенциал окислительно-восстановительной системы; i_0^0 — стандартная плотность тока обмена. Таким образом, *стандартная константа скорости реакции k_s — это скорость электродной реакции при концентрации всех реагентов, равных единице, т. е. при формальном потенциале.* В электрохимии обычно приходится иметь дело с окислительно-восстановительными системами, для которых термодинамический потенциал можно записать в виде уравнения (XIV.52). Поэтому, считая коэффициенты активности близкими друг к другу, полагают обычно $\ln(f_O/f_R) \approx 0$, а формальный потенциал равным стандартному: $E^* \approx E^0$.

Стандартная константа скорости — важная характеристика электродного процесса. Чем она больше, тем быстрее протекает процесс разряда — ионизации. Ток обмена и стандартную константу скорости электрохимической реакции можно определять из электрохимических измерений или при помощи радиоактивных индикаторов.

Стандартная константа скорости электрохимической реакции k_s связана с константами скорости $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$ и $\vec{k}^0$, $\overleftarrow{k}^0$. Принимая во внимание соотношения (XIV.44) и учитывая, что при $E = E^0$ $\vec{k} = \vec{k}_0 e^{-\alpha E/b}$ и $\overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 e^{-\beta E/b}$, получаем

$$k_s = \vec{k}^0 e^{-\alpha E^0/b} = \vec{k}e^{-\alpha(E^0-E)/b}; \qquad \text{(XIV.62)}$$

$$k_s = \overleftarrow{k}^0 e^{(1-\alpha)E^0/b} = \overleftarrow{k}e^{(1-\alpha)(E^0-E)/b}. \qquad \text{(XIV.63)}$$

Таким образом, стандартная константа скорости электрохимической реакции равна константе скорости разряда или ионизации при стандартном электродном потенциале для данной электрохимической реакции.

Выразим скорость электродной реакции через плотность тока обмена. Разделив левую часть уравнения (XIV.47) на i_0, а первое слагаемое в правой части на выражение для i_0 из (XIV.56) и второе слагаемое на выражение i_0 из (XIV.57), получим

$$\frac{i_к}{i_0} = e^{\alpha(E_p-E_к)/b} - e^{-(1-\alpha)(E_p-E_к)/b}. \qquad \text{(XIV.64)}$$

Заменив $\eta_к = E_p - E_к$ ($\eta_к$ — катодное перенапряжение), преобразуем это уравнение к виду

$$i_к = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0 (e^{\alpha\eta_к/b} - e^{-(1-\alpha)\eta_к/b}). \qquad \text{(XIV.65)}$$

Аналогично получим уравнение для анодного тока из (XIV.49), (XIV.56) и (XIV.57)

$$i_а = \overleftarrow{i} - \vec{i} = i_0 (e^{(1-\alpha)\eta_а/b} - e^{-\alpha\eta_а/b}), \qquad \text{(XIV.66)}$$

где $\eta_а = E_а - E_р$ — анодное перенапряжение. Уравнение (XIV.66) можно также формально получить непосредственно из уравнения (XIV.65) путем замены $i_к \to -i_а$ и $\eta_к \to -\eta_а$.

Выразим скорость электродной реакции через стандартную константу скорости реакции k_s (или через стандартный ток обмена $i_o^0 = zFk_s$). Для этого в уравнениях (XIV.56) и (XIV.57) примем, что $c_O = c_R = 1$ (например, 1 моль/м^3) и соответственно $-E_р = E^0$. Тогда эти уравнения преобразуются к виду

$$i_o^0 = zFk_s = \vec{i}_р = zF\vec{k}^0 e^{-\alpha E^0/b}, \qquad \text{(XIV.67)}$$

$$i_o^0 = zFk_s = \overleftarrow{i}_р = zF\overleftarrow{k}^0 e^{(1-\alpha)E^0/b}. \qquad \text{(XIV.68)}$$

Разделим уравнение (XIV.47): левую часть на zFk_s; в правой части — первое слагаемое на (XIV.67) и второе слагаемое на (XIV.68). При этом получим для катодного тока

$$i_к = zFk_s (c_O e^{\alpha(E^0 - E_к)/b} - c_R e^{-(1-\alpha)(E^0 - E_к)/b}). \qquad \text{(XIV.69)}$$

И аналогично для анодного тока

$$i_а = zFk_s (c_R e^{(1-\alpha)(E_а - E^0)/b} - c_O e^{-\alpha(E_а - E^0)/b}). \qquad \text{(XIV.70)}$$

Уравнение (XIV.70) можно получить также формально из (XIV.69) путем замены: $i_к \to -i_а$ и $(E^0 - E_к) \to -(E^0 - E_а)$.

Уравнения (XIV.65) и (XIV.66) или (XIV.69) и (XIV.70) являются другой формой основных уравнений теории замедленного разряда — ионизации.

Проведем математический анализ уравнений (XIV.65) и (XIV.66) и установим их вид в предельных случаях. При очень большом токе обмена ($i_o \to \infty$ и $i/i_o \to 0$) уравнение (XIV.64) примет вид

$$e^{(E_р - E_к)/b} = 1,$$

или

$$(E_р - E_к)/b = 0.$$

Отсюда $E_к = E_р$, а перенапряжение $\eta_к = E_к - E_р = 0$. Это означает, что при очень большом токе обмена (очень большой стандартной константе скорости k_s) на электроде сохраняется состояние, близкое к равновесному, несмотря на протекание электродной реакции.

Если перенапряжение достаточно мало, то экспоненты в уравнении (XIV.65) можно разложить в ряд ($e^x = 1 + x + x^2/2! + \ldots$). Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим

$$i_к = i_o \left[\left(1 + \frac{\alpha\eta_к}{b} \right) - \left(1 - \frac{(1-\alpha)\eta_к}{b} \right) \right]. \qquad \text{(XIV.71)}$$

Отсюда находим для катодного (и аналогично для анодного) тока выражение

$$i_к = i_о \frac{\eta_к}{b'}; \quad i_а = i_о \frac{\eta_а}{b'}; \quad b = \frac{RT}{zF}. \tag{XIV.72}$$

Если перенапряжение велико, то второй член (скорость обратного процесса) в уравнениях (XIV.65) и (XIV.66), становится меньше первого и им можно пренебречь. При этом электрохимическая реакция — односторонняя и электродный процесс — необратимый. Выражение для скорости этого электродного процесса можно записать в виде

$$i_к = i_о e^{\alpha\eta_к/b}; \tag{XIV.73}$$

или

$$\eta_к = E_р - E_к = -\frac{b}{\alpha} \ln i_о + \frac{b}{\alpha} \ln i_к \tag{XIV.74}$$

и аналогично

$$i_а = i_о e^{(1-\alpha)\eta_а/b}, \tag{XIV.75}$$

или

$$\eta_а = E_а - E_р = -\frac{b}{1-\alpha} \ln i_о + \frac{b}{1-\alpha} \ln i_а. \tag{XIV.76}$$

Или в общем виде

$$\eta = a + b^* \lg i, \tag{XIV.77}$$

где $a = -\frac{b}{\alpha} \ln i_о$ или $-\frac{b}{1-\alpha} \ln i_о$; $b^* = \frac{b}{\alpha}$ или $\frac{b}{1-\alpha}$.

Равенство (XIV.77) называется уравнением Тафеля.

Расчет показывает, что электродный процесс можно считать полностью необратимым при перенапряжении больше $40/z$ мВ. Зависимость тока от потенциала или перенапряжения выражается поляризационной кривой. Поляризационные кривые для катодного и анодного процессов (для разряда), построенные по уравнениям (XIV.65) и (XIV.66), представлены на рис. XIV.3.

Проведем на рис. XIV.3, *а* касательную к кривой *AF* в точке *O* (между точками *C* и *D* эта касательная практически совпадает с кривой). Угловой коэффициент этой касательной в соответствии с уравнением (XIV.72) равен $i_о/b$. Отсюда можно определить ток обмена. На рис. XIV.3, *б* продолжение прямых участков *AB* и *CD* до пересечения с осью абсцисс в соответствии с уравнениями (XIV.74) и (XIV.76) дает логарифм тока обмена, а тангенс угла наклона этих прямых соответственно равен b/α и $b/(1-\alpha)$, откуда можно вычислить α и $(1-\alpha)$.

Точки пересечения кривых *EG* и *BH* с осью ординат при $\eta_к = \eta_а = 0$ на рис. XIV.3, *а* дают значение тока обмена. В точке *E* или *B* кривые *OF* и *GF* или *OA* и *HA* сливаются вместе, так как ток противоположного направления (ионизации или разряда) при достаточно большом перенапряжении становится практически равным нулю.

На кинетику электродных процессов влияет диффузный ψ_1-потенциал (пси прим потенциал). Понятие диффузного ψ_1-потенциала см. § VII.14. Рассмотрим влияние ψ_1-потенциала на скорость электрохимической реакции, когда окисленной формой вещества является z-зарядный катион, а восстановленной формой — атомы металла в амальгаме:

$$Me^{z+} + ze^- + (Hg) \rightleftarrows Me^0(Hg) \qquad (XIV.78)$$

Влияние ψ_1-потенциала сказывается, во-первых, на величине энергии активации стадии разряда — ионизации. В плотном двойном электрическом слое скачок потенциала равен $E-\psi_1$. Поскольку электрохимическая реакция протекает в непосредственной близости от поверхности электрода, на ее энергию активации влияет не весь скачок потенциала, а только его часть $E-\psi_1$.

Поэтому вместо уравнений (XIV.43) и (XIV.44) нужно написать

$$\vec{W} = \vec{W}_0 + \alpha z F(E-\psi_1);\ \overleftarrow{W} = \overleftarrow{W}_0 - (1-\alpha)zF(E-\psi_1) \qquad (XIV.79)$$

и

$$\vec{k} = \vec{k}^0 e^{-\alpha(E-\psi_1)/b};\ \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}^0 e^{(1-\alpha)(E-\psi_1)/b} \qquad (XIV.80)$$

Существование ψ_1-потенциала в диффузном двойном электрическом слое приводит к еще одному уточнению в уравнении электрохимической кинетики. Концентрация катионов металла на поверхности электрода должна отличаться от их концентрации в объеме раствора. Согласно закону Больцмана можно написать

$$c_O^* = c_O e^{-\psi_1/b}, \qquad (XIV.81)$$

где c_O^* — концентрация катионов на поверхности электрода. Это концентрация ионов непосредственно на границе между плотным и диффузным двойным электрическим слоем из-за существования электрического поля под влиянием ψ_1-потенциала. Следует различать понятия: концентрация c_O^* на поверхности электрода из-за существования ψ_1-потенциала и концентрация c_O^* вблизи поверхности электрода вследствие замедленной доставки ионов к поверхности электрода, на котором протекает электрохимическая реакция. В последнем случае имеется в виду концентрация на некотором удалении от поверхности электрода (несколько десятков атомных радиусов), где уже не проявляется влияние электрических сил в диффузном двойном электрическом слое.

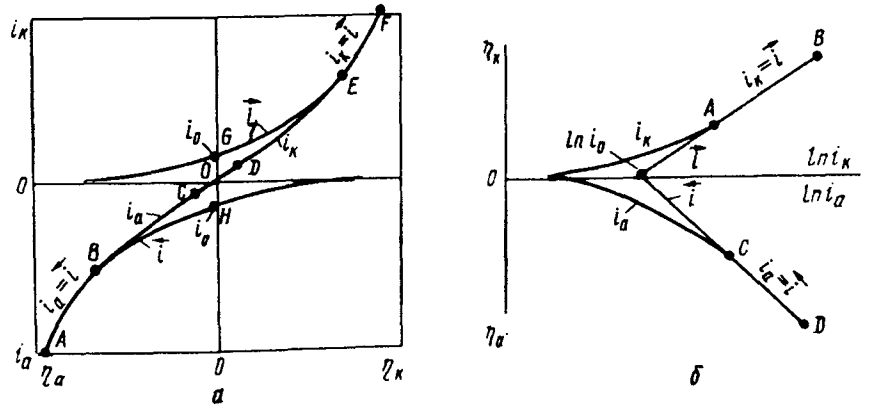


Рис. XIV.3. Поляризационная кривая, когда лимитирующей стадией является перенос электрона (замедленный разряд — ионизация)

Для рассматриваемой электродной реакции (XIV.78) уравнение поляризационной кривой (XIV.47) с учетом указанных выше двух поправок на наличие ψ_1-потенциала изменится следующим образом:

$$i_к = \vec{i} - \overleftarrow{i} = zF\vec{k}^0 c_O e^{-\psi_1/b} e^{-\alpha(E-\psi_1)} - zF\overleftarrow{k}^0 c_R e^{(1-\alpha)(E-\psi_1)/b}. \qquad \text{(XIV.82)}$$

Во второе слагаемое ψ_1-поправка в величину концентрации c_R не вносится, так как продукт реакции — восстановленная форма R представляет собой нейтральные атомы, и поэтому их концентрация на поверхности электрода не отличается от концентрации в объеме раствора.

После небольших преобразований получим

$$i_к = zFe^{-(1-\alpha)\psi_1/b}(\vec{k}^0 c_O e^{-\alpha E/b} - \overleftarrow{k}^0 c_R e^{(1-\alpha)E/b}). \qquad \text{(XIV.83)}$$

Присутствие в двойном электрическом слоем ψ_1-потенциала влияет на ток обмена. Учитывая, что при $i=0$

$$\vec{i}_p = \overleftarrow{i}_p = i_o^* \text{ и } \psi_1 = \psi_{1,\,p},$$

получим из (XIV.83)

$$i_o^* = zF\vec{k}^0 c_O e^{-\alpha E_p/b} e^{-(1-\alpha)\psi_{1,\,p}/b};$$

$$i_o^* = zF\overleftarrow{k}^0 c_R e^{(1-\alpha)E_p/b} e^{-(1-\alpha)\psi_{1,\,p}/b}, \qquad \text{(XIV.84)}$$

где i_o^* — ток обмена при наличии ψ_1-потенциала; $\psi_{1,\,p}$ — значение ψ_1-потенциала при равновесном потенциале. Сравнение (XIV.84) и (XIV.56) приводит к выражению

$$i_o^* = i_o e^{-(1-\alpha)\psi_{1,\,p}/b}, \qquad \text{(XIV.85)}$$

где i_o — ток обмена при отсутствии ψ_1-потенциала.

Если ψ_1-потенциал имеет положительное значение, например при разряде катиона, то ток обмена уменьшается; если ψ_1-потенциал отрицательный, увеличивается. Зная ψ_1-потенциал, можно определить зависимость перенапряжения и скорости электрохимической реакции (тока) от строения двойного электрического слоя и состава раствора.

§ XIV.4. Электродные процессы с двумя контролирующими стадиями

При протекании квазиобратимых или необратимых процессов наряду с электрохимической реакцией контролирующей стадией обычно является также доставка вещества к электроду или его отвод от поверхности электрода. При этом электродный процесс контролируется двумя стадиями и термин лимитирующая стадия не принято употреблять. Влияние конвективной диффузии как контролирующей процесс стадии проявляется в том, что концентрация вещества, участвующего в электрохимической реакции, вблизи поверхности электрода отличается от его концентрации в объеме раствора. Рассмотрим электродный процесс (XIV.78), в котором окисленной формой вещества является ион металла в растворе, а восстановленной — атом металла в амальгаме (электрод ртутный). Предполагаем, что процесс стационарный, т. е. раствор и амальгама перемешиваются. В качестве восстановленной формы

вещества (продукта реакции) может быть также ион металла более низкой зарядности, который процессом конвективной диффузии отводится обратно в глубь раствора. Это не меняет закономерности электродного процесса. Для простоты влияние ψ_1-потенциала не учитываем. Пусть на электроде квазиобратимая электрохимическая реакция, а доставка окисленной формы вещества к электроду и отвод восстановленной формы от поверхности электрода осуществляются за счет конвективной диффузии. Тогда для катодного процесса в отличие от уравнения (XIV.47) мы можем записать

$$i_к = zF\vec{k}^0 c_O^s e^{-\alpha E_к/b} - zF\overleftarrow{k}^0 c_R^s e^{(1-\alpha)E_к/b};\ b = \frac{RT}{zF}, \qquad \text{(XIV.86)}$$

где c_O^s — концентрация окисленной формы вещества вблизи поверхности электрода; c_R^s — концентрация восстановленной формы вещества вблизи поверхности электрода, которые отличаются от концентрации окисленной формы в глубине раствора и восстановленной формы в глубине амальгамы из-за замедленности процессов переноса вещества к поверхности электрода и от нее.

Разделив уравнение (XIV.86) на (XIV.56) или (XIV.57), получим

$$\frac{i_к}{i_0} = \frac{c_O^s}{c_R} e^{\alpha\eta_к/b} - \frac{c_R^s}{c_R} e^{-(1-\alpha)\eta_к/b}. \qquad \text{(XIV.87)}$$

В выражениях (XIV.56) и (XIV.57) для тока обмена концентрации вещества вблизи поверхности электрода и в глубине раствора одинакова, так как на электроде имеет место равновесный потенциал и процесс не идет.

Подстановка выражений (XIV.20) и (XIV.31) в (XIV.87) позволяет привести уравнение поляризационной кривой для катодного процесса к виду

$$\frac{i_к}{i_0} = \frac{I_к - i_к}{I_к} e^{\alpha\eta_к/b} = \frac{I_а + i_к}{I_а} e^{-(1-\alpha)\eta_к/b}. \qquad \text{(XIV.88)}$$

Подставляя $i_а = -i_к$ и $\eta_а = -\eta_к$, получаем для анодного процесса

$$\frac{i_а}{i_0} = \frac{I_а - i_а}{I_а} e^{(1-\alpha)\eta_а/b} - \frac{I_к + i_а}{I_к} e^{+\alpha\eta_а/b}. \qquad \text{(XIV.89)}$$

Целесообразно выразить поляризационную кривую через стандартную константу скорости электродной реакции k_s [см. вывод уравнений (XIV.69) и (XIV.70)]. С оговорками, которые мы формулировали ранее, разделим уравнение (XIV.86) на (XIV.67) или (XIV.68):

$$\frac{i_к}{zFk_s} = c_O^s e^{\alpha(E^0 - E_к)/b} - c_R^s e^{-(1-\alpha)(E^0 - E_к)/b}. \qquad \text{(XIV.90)}$$

Выразим неизвестные концентрации вблизи поверхности c_O^s и c_R^s через известные из опыта величины. Из уравнений (XIV.20) и (XIV.29) получаем

$$c_O^s = c_O \frac{I_к - i_к}{I_к} = \frac{I_к - i_к}{zF\beta_O}. \qquad \text{(XIV.91)}$$

Аналогично из (XIV.31) и (XIV.30)

$$c_R^s = c_R \frac{I_а + i_к}{I_а} = \frac{I_а + i_к}{zF\beta_R}. \qquad \text{(XIV.92)}$$

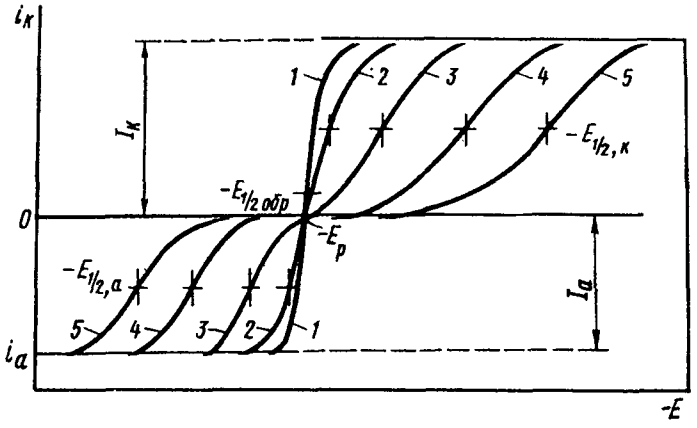


Рис. XIV.4. Поляризационная кривая для стационарного электродного процесса, контролируемого двумя стадиями:

1 — обратимый процесс; *2, 3* — квазиобратимый; *4, 5* —необратимый

Подставляя (XIV.91) и (XIV.92) в (XIV.90), находим

$$i_к = k_s \left(\frac{I_к - i_к}{\beta_O} e^{\alpha(E^\circ - E_к)/b} - \frac{I_а - i_к}{\beta_R} e^{-(1-\alpha)(E^\circ - E_к)/b} \right). \qquad \text{(XIV.93)}$$

Аналогично для анодного тока

$$i_а = k_s \left(\frac{I_а - i_а}{\beta_R} e^{(1-\alpha)(E^\circ - E_к)/b} - \frac{I_к + i_а}{\alpha_O} e^{-\alpha(E^\circ - E_а)/b} \right). \qquad \text{(XIV.94)}$$

Поляризационная кривая квазиобратимого электрохимического процесса с замедленной стадией доставки и отвода реагента от поверхности электрода изображена на рис. XIV.4. В отличие от обратимой волны (рис. XIV.4, кривая *1*) квазиобратимые волны имеют вид двух ветвей — катодной и анодной — с разными потенциалами полуволн (кривые *2* и *3*).

При достаточно малом токе обмена перенапряжение становится настолько большим, что вторым членом (скоростью обратного процесса) в уравнениях (XIV.88) и (XIV.89) можно пренебречь и электродный процесс из квазиобратимого переходит в (полностью) необратимый. При этом из (XIV.88) получаем

$$\frac{i_к}{i_o} = \frac{I_к - i_к}{I_к} e^{\alpha n_к/b} \text{ или } e^{-\alpha(E_p - E_к)/b} = \frac{i_o}{I_к} \frac{I_к - i_к}{i_к}.$$

После логарифмирования это выражение преобразуется к виду

$$E_к = E_p + \frac{b}{\alpha} \ln \frac{i_o}{I_к} - \frac{b}{\alpha} \ln \frac{i_к}{I_к - i_к}. \qquad \text{(XIV.95)}$$

Обозначая потенциал при токе $i_к = 0{,}5 I_к$ через $E_{1/2,\,к}$, получаем для катодного потенциала полуволны выражение

$$E_{1/2,\,к} = E_p + \frac{b}{\alpha} \ln \frac{i_o}{I_к}, \qquad \text{(XIV.96)}$$

и уравнение необратимой катодной поляризационной кривой примет вид

$$E_{\text{к}} = E_{1/2,\text{к}} - \frac{b}{\alpha} \ln \frac{i_{\text{к}}}{I_{\text{к}} - i_{\text{к}}}. \qquad \text{(XIV.97)}$$

Пренебрегая вторым слагаемым в уравнении (XIV.93), получаем для потенциала катодной полуволны другое выражение:

$$E_{1/2,\ \text{к}} = E^0 + \frac{}{\alpha} \ln \frac{k_s}{\beta_{\text{O}}}. \qquad \text{(XIV.98)}$$

Аналогичные преобразования для необратимого процесса при протекании через электрод анодного тока после пренебрежения вторым слагаемым в уравнении (XIV.89) или (XIV.94) приводят к выражению

$$E_{\text{а}} = E_{1/2,\ \text{а}} + \frac{b}{1-\alpha} \ln \frac{i_{\text{а}}}{I_{\text{а}} - i_{\text{а}}}, \qquad \text{(XIV.99)}$$

где анодный потенциал полуволн равен

$$E_{1/2,\ \text{а}} = E_{\text{р}} - \frac{b}{1-\alpha} \ln \frac{i_{\text{O}}}{i_{\text{а}}} = E^0 - \frac{b}{1-\alpha} \ln \frac{k_s}{\beta_{\text{R}}}. \qquad \text{(XIV.100)}$$

Как видно из уравнений (XIV.98) и (XIV.100), потенциалы полуволн необратимой катодной волны и необратимой анодной волны на поляризационной кривой (см. рис. XIV.4) не зависят от концентрации реагентов.

Найдем связь между разницей анодного и катодного потенциалов полуволны и стандартной константой скорости реакции. Умножим обе части уравнений (XIV.98) и (XIV.100) на $\alpha(1-\alpha)/b$

$$\frac{\alpha(1-\alpha)}{b} E_{1/2,\ \text{а}} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{b} E^0 - \alpha \ln k_s + \alpha \ln \beta_{\text{R}},$$

$$\frac{\alpha(1-\alpha)}{b} E_{1/2,\text{к}} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{b} E^0 + (1-\alpha) \ln k_s - (1-\alpha) \ln \beta_{\text{O}}$$

и вычтем второе уравнение из первого:

$$\frac{\alpha(1-\alpha)}{b} (E_{1/2,\ \text{а}} - E_{1/2,\ \text{к}}) = \ln k_s + \alpha \ln \beta_{\text{R}} + (1-\alpha) \ln \beta_{\text{O}}.$$

Отсюда получим соотношение

$$\ln k_s = \ln \beta_{\text{O}}^{(1-\alpha)} \beta_{\text{R}}^{\alpha} - \frac{\alpha(1-\alpha)}{b} (E_{1/2,\text{а}} - E_{1/2,\text{к}}). \qquad \text{(XIV.101)}$$

Из этого уравнения видно, что чем меньше стандартная константа скорости реакции, тем больше разница анодной и катодной полуволн. И наоборот, чем больше разница анодной и катодной полуволн на поляризационной кривой (см. рис. XIV.4), тем меньше стандартная константа скорости реакции и ток обмена. Уравнение (XIV.101) позволяет рассчитывать k_s необратимого электродного процесса по поляризационной кривой. Из поляризационной кривой можно определять также коэффициент переноса электрона α. Как видно из уравнения (XIV.97), график в координатах $-E_{\text{к}} - \ln \frac{i_{\text{к}}}{I_{\text{к}} - i_{\text{к}}}$ ($-E_{\text{к}}$ — абсцисса)

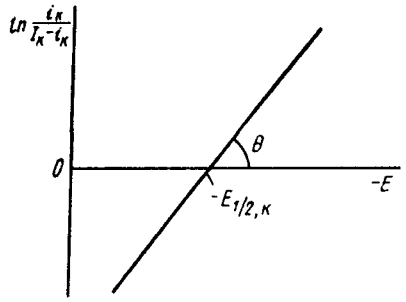


Рис. XIV.5. Графическое определение потенциала полуволны и коэффициента переноса электрона для необратимого электродного процесса по опытным данным для поляризационной кривой

должен изображаться прямой линией, с угловым коэффициентом $\operatorname{ctg}\Theta = b/\alpha$, откуда определяется α (рис. XIV.5). Аналогично, опытные данные для анодной ветви поляризационной кривой (см. рис. XIV.4), согласно уравнению (XIV.99), должны расположиться на прямой линии на графике в координатах $E_а - \ln\frac{i_а}{I_а - i_а}$ с угловым коэффициентом $\operatorname{ctg}\Theta = b/(1-\alpha)$, откуда находим $(1-\alpha)$. Нужно помнить, конечно, что все соотношения, приведенные в этом параграфе, относятся к частному случаю электродной реакции (XIV.24) ии (XIV.25).

§ XIV.5. Электродные процессы, осложненные дополнительными стадиями

Кроме стадий собственно электрохимической реакции и доставки (отвода) электроактивного вещества к поверхности электрода электродный процесс может быть осложнен другими дополнительными контролирующими стадиями.

Электрохимическая реакция с участием многозарядных ионов может состоять из нескольких электрохимических стадий с участием одного электрона, причем только одна из них может быть лимитирующей. Так, например, суммарная электрохимическая реакция процесса анодного растворения индия из амальгамы

$$\mathrm{In\,(Hg)} = \mathrm{In^{3+}} + 3e^-$$

состоит из трех одноэлектронных стадий, причем лимитирующей стадией является отщепление последнего электрона:

$$\mathrm{In\,(Hg)} \rightleftarrows \mathrm{In^{+}} + e^- \text{ (равновесная стадия)}$$

$$\mathrm{In^{+}} \rightleftarrows \mathrm{In^{2+}} + 2e^- \text{ (равновесная стадия)}$$

$$\mathrm{In^{2+}} \rightleftarrows \mathrm{In^{3+}} + e^- \text{ (лимитирующая стадия)}$$

При участии в электродном процессе комплексных ионов их диссоциация в растворе имеет обычно ступенчатый характер. Процесс ступенчатой диссоциации можно записать следующим образом:

$$\mathrm{MeL_p^{(py-z)-}} \rightleftarrows \mathrm{MeL_{q_1}^{(q_1y-z)-}} \rightleftarrows \mathrm{MeL_{q_2}^{(q_2y-z)-}} \rightleftarrows \mathrm{MeL_{q_3}^{(q_3y-z)-}} \rightleftarrows \mathrm{Me^{z+}}$$
$$+ \qquad + \qquad +$$
$$(p-q_1)\mathrm{L}^{y-} \quad (q_1-q_2)\mathrm{L}^{y-} \quad (q_2-q_3)\mathrm{L}^{y-}$$

где p, q_1, q_2, q_3 — составы комплексных ионов. Суммарный электродный процесс имеет вид

$$\mathrm{MeL}p^{(py-z)-} + ze^- = \mathrm{Me^0} + p\mathrm{L}^{y-}$$

Если электродный процесс обратим, то полярографически можно определить составы p, q_1, q_2, ... и константы устойчивости K_p, K_{q_1}, K_{q_2}, ... всех промежуточных равновесных комплексных ионов (метод Де-Форда и Юма).

Непосредственно в электродном процессе обычно участвует один из промежуточных комплексов, для которого энергия активации наименьшая, а константа скорости электрохимической реакции наибольшая. Например, комплекс состава q_1

$$\mathrm{MeL}_{q_1}^{(q_1 y - z)-} + ze^- = \mathrm{Me}^0 + q_1 \mathrm{L}^{y-}$$

Если электродный процесс необратим, то можно определить состав комплекса, принимающего непосредственное участие в электродном процессе, и стандартную плотность тока обмена этого электродного процесса.

Лимитирующими стадиями электродного процесса могут быть предшествующие или последующие химические реакции. Пусть, например, вещество А диссоциирует в растворе по реакции

$$\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{O} + \mathrm{B}$$

а в электродной реакции участвует продукт диссоциации О:

$$\mathrm{O} + ze^- \rightleftarrows \mathrm{R}$$

Если электродный процесс стационарный обратимый и контролируется процессом линейной полубесконечной диффузии вещества А к поверхности электрода и скоростью его диссоциации вблизи поверхности электрода, то для предельного катодного тока $I_\text{к}$ можно написать

$$I_\text{к} = \beta_\text{A} (c_\text{A} - c_\text{A}^s), \qquad \text{(XIV.102)}$$

$$I_\text{к} = k_\text{д} c_\text{A}^s, \qquad \text{(XIV.103)}$$

где β_A — коэффициент массопередачи вещества А; $k_\text{д}$ — константа скорости диссоциации; c_A — концентрация вещества А в объеме раствора; c_A^s — концентрация вещества А вблизи поверхности электрода. При достижении предельного тока концентрация продукта диссоциации вещества О вблизи поверхности электрода упадет до нуля, но концентрация c_A^s вещества А вблизи поверхности будет отличаться от нуля. Это объясняется тем, что стадия диссоциации вещества А контролирует, тормозит процесс. Поэтому равновесие процесса диссоциации вблизи поверхности электрода не успевает установиться.

Исключая концентрацию c_A^s из уравнений (XIV.102) и (XIV.103), получаем

$$I_\text{к} = \frac{\beta_\text{A} k_\text{д}}{\beta_\text{A} + k_\text{д}} c_\text{A}. \qquad \text{(IV.104)}$$

Если $\beta_\text{A} \gg k_\text{д}$ и $\beta_\text{A} + k_\text{д} \approx \beta_\text{A}$, то предельный ток полностью лимитируется стадией диссоциации:

$$I_\text{к} = k_\text{д} c_\text{A}.$$

Такой предельный ток называется *кинетическим*. Стадия диссоциации может быть лимитирующей, например, при разряде комплексных ионов на электроде. Кинетические токи часто встречаются при электрохимических процессах с участием органических веществ.

При разряде некоторых веществ лимитирующей стадией электродного процесса может оказаться последующая химическая реакция после разряда

вещества на электроде. Так, например, при разряде ионов водорода на многих металлах лимитирующей стадией является рекомбинация адсорбированных атомов водорода в молекулу. При электрохимическом восстановлении некоторых органических молекул на электроде лимитирующей стадией после стадии разряда может быть димеризация продуктов восстановления.

Электродный процесс осложняется, если в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности электрода, образуют адсорбционную пленку. Адсорбционная пленка поверхностно-активного вещества может влиять на кинетику собственно электрохимической реакции и на стадию доставки вещества к поверхности электрода. Это объясняется тем, что пленка поверхностно-активного вещества изменяет ток обмена электродного процесса, а также затрудняет подход вещества к электроду. Поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности металла, затрудняют их растворение в кислотах, называются *ингибиторами*. Адсорбция электроактивных веществ (исходных веществ или продуктов электрохимической реакции) на поверхности электрода также влияет на кинетику электродных реакций.

Электродный процесс на твердых электродах может осложняться рядом дополнительных процессов. При выделении металлов на твердом электроде лимитирующей стадией может быть замедленная кристаллизация металла, связанная с построением кристаллической решетки на поверхности электрода.

Если материал электрода не участвует в электрохимической реакции, то осложнения могут возникнуть из-за влияния различных факторов на состояние повехности электрода (окисление растворенным кислородом воздуха и др.).

При анодном процессе растворения электрода может возникнуть его пассивация. При достижении определенного потенциала скорость растворения электрода резко уменьшается. Пассивация объясняется образованием на поверхности электрода плотной адсорбционной или фазовой пленки, например пленки оксида металла.

6 Часть

Катализ

Глава XV

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

§ XV.1. Основные понятия. Причины каталитического действия

Катализ является основным средством осуществления химических превращений в природе и в практической деятельности человека. Современные процессы производства аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений основываются на использовании каталитических реакций. Ежегодное производство этих продуктов достигает нескольких десятков миллионов тонн. В области нефтепереработки каталитические процессы за последние 50 лет привели к техническому перевороту в этой области, существенно повысив выход моторного топлива и других ценных продуктов из нефти и резко улучшив их качество. Мощность основных каталитических процессов нефтепереработки — крекинга, гидроочистки, риформинга, гидрокрекинга, изомеризации — достигает сотен миллионов тонн. На применении катализаторов основаны все процессы нефтехимии, в том числе получение всех мономеров для производства синтетического каучука и других эластомеров, синтетических волокон и многих других полимерных материалов. В последние годы катализаторы нашли применение и для осуществления полимеризации, особенно стереоспецифичной. Катализ получил широкое применение и в других отраслях промышленности для осуществления химических превращений. Каталитическое действие является основой жизнедеятельности в природе. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами — ферментами.

Катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав. Влияние катализатора на скорость химической реакции объясняется участием катализатора в образовании активированного комплекса, по крайней мере на одной из стадий реакции. Это позволяет дать более глубокое определение понятия катализатор. *Катализатором называют вещество, изменяющее скорость химической реакции участием в образовании активированного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения и не входящее в состав конечных продуктов* (Г. К. Боресков).

Если катализатором служит твердое вещество, то обычно наблюдается постепенное изменение структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже с основными компонентами реакционной смеси. Характерно для катализа то, что все эти изменения представляют собой побочные процессы, не обусловливающие каталитического действия.

Катализатор не влияет на константу равновесия химической реакции. Для доказательства этого утверждения рассмотрим реакцию, в которой исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии. Проведем реакцию без катализатора и с катализатором. Стандартное изменение энергии Гиббса в обоих случаях будет одинаковым, так как она является функцией состояния. Поэтому и константа равновесия, которая связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0, \qquad \text{(XV.1)}$$

в присутствии катализатора не изменится. (K^0 — относительная константа равновесия; см. § III.2.)

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (в растворе или в смеси газов). В гомогенном катализе выделяют еще ферментативный катализ. Ферменты — это вещества белковой природы, которые каталитически регулируют процессы жизнедеятельности в живой природе.

При гетерогенном катализе катализатор находится в другой фазе и химическая реакция протекает на границе фаз. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагенты — в жидкой или газообразной.

В присутствии катализатора реакции ускоряются, т. е. увеличивается константа скорости реакции:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XV.2)}$$

Согласно теории абсолютных скоростей реакций (см. § XI.2) предэкспоненциальный множитель A связан с энтропией активации $\Delta S^{\neq}$ соотношением

$$A = \frac{RT}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}, \qquad \text{(XV.3)}$$

а энергия активации E практически равна энтальпии активации $\Delta H^{\neq}$ при образовании активированного комплекса. Таким образом, катализатор ускоряет реакцию за счет уменьшения энергии активации или увеличения энтропии активации.

Для оценки влияния катализатора на энергию активации реакции введем понятие *степень компенсации*. При химических реакциях образование новых химических связей требует разрыва определенных связей в исходных соединениях, для чего должна затрачиваться энергия. Энергия активации обычно значительно меньше энергии, затрачиваемой на разрыв химических связей, так как при движении по пути реакции (через переходное состояние) часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобожденной при образовании новых. Степень компенсации χ определяет реакционную способность веществ в рассматриваемой реакции

$$\chi = \frac{\Sigma D_i - E}{\Sigma D_i}, \qquad \text{(XV.4)}$$

где ΣD_i — сумма энергий разрываемых связей; E — энергия активации. При $E=0$ получаем $\chi=1$ и степень компенсации полная. При $E=\Sigma d_i$ $\chi=0$, т. е. компенсация отсутствует. Для реакций между стабильными молекулами (без участия свободных радикалов или атомов) степень компенсации обычно не превышает 70%. Взаимодействуя с реагирующими веществами, входя в состав активированного комплекса, катализатор увеличивает степень компенсации, снижает энергию активации и тем самым увеличивает скорость химического превращения.

Промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором может протекать слитно и раздельно. При слитном каталитическом процессе в состав активированного комплекса входят наряду с катализатором все реагирующие вещества. Например, элементарная реакция $A+B \rightarrow D+E$ без катализатора протекает через активированный комплекс $AB^{\neq}$

$$A+B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow D+E \qquad \text{(XV.5)}$$

а в присутствии катализатора — через активированный комплекс $ABK^{\neq}$ (см. рис. XV.1, *а*)

$$A+B+K \rightarrow ABK^{\neq} \rightarrow D+E+K \qquad \text{(XV.6)}$$

Увеличение скорости реакции при слитном механизме достигается в результате уменьшения энергии активации и соответственно повышения степени компенсации при химическом взаимодействии реагентов с катализатором. Оно может осуществляться путем вхождения реагентов в качестве лигандов в комплексные соединения металлов (металлокомплексный катализ), хемосорбции реагентов на поверхности твердых соединений и наиболее полно при взаимодействии с активными центрами ферментов. Уменьшение энергии активации для каталитических реакций по слитному механизму может быть также связано со снятием «запретов» по правилам сохранения симметрии молекул Вигнера — Витмера и Вудворда — Хофмана (см. § XI.7, XI.8) вследствие участия катализатора в образовании активированного комплекса. С дру-

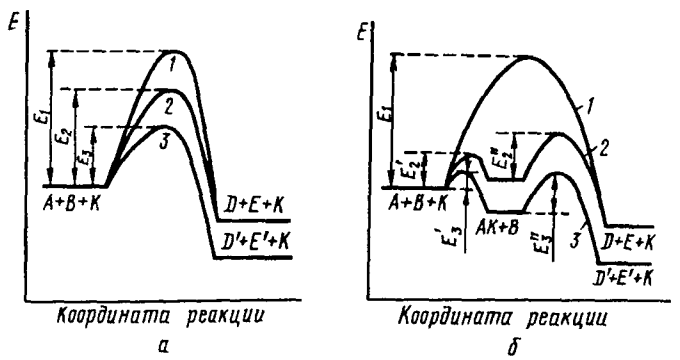


Рис. XV.1. Влияние катализатора на энергию активации реакции $A+B \rightarrow D+E$:

а — слитный механизм; *б* — раздельный механизм; *1* — без катализатора; *2* — с катализатором; *3* — с катализатором, другое направление реакции

гой стороны, в реакциях с участием двух и более реагентов прямое образование активированного комплекса с участием катализатора сравнительно мало вероятно, и поэтому в каталитической реакции по слитному механизму энтропия активации $\Delta S^{\neq}$ уменьшается и соответственно уменьшаются предэкспоненциальный множитель [см. уравнение (XV.3)] и константа скорости реакции.

При раздельном механизме каталитический процесс осуществляется поэтапно, в виде нескольких стадий. Энергетический рельеф реакционного пути характеризуется при этом несколькими максимумами (активированные комплексы отдельных стадий) и минимумами (продукты промежуточного взаимодействия), как это изображено на рис. XV.1, *б*, кривая *2*:

$$A + K \rightarrow AK^{\neq} \rightarrow AK \qquad \text{(XV.7)}$$

$$AK + B \rightarrow AKB^{\neq} \rightarrow D + E + K \qquad \text{(XV.8)}$$

Разделение реакции на несколько стадий уменьшает число и суммарную энергию разрыва старых связей в каждой стадии. Однако суммарная энергия активации реакции при этом не обязательно должна уменьшаться, так как степень компенсации в одной из стадий может быть недостаточно полной, а энергия активации достаточно большой. С другой стороны, вследствие уменьшения молекулярности стадий и простоте строения активированных комплексов всех стадий их энтропия велика и соответственно велики значения предэкспоненциальных множителей.

Каталитические реакции по раздельному и слитному механизмам осуществляются преимущественно в разных температурных областях. Реакции с раздельным взаимодействием происходят главным образом гетеролитически при 600 — 800 К. По слитному механизму протекают многие реакции гомогенного и ферментативного катализа в области 300 — 400 К.

В присутствии катализатора может протекать термодинамически возможная реакция по новому пути с образованием других продуктов D′ и *E*′, которые без катализатора практически не получались (см. рис. XV.1 кривая *3*):

$$A + B + K \rightarrow ABK^{\neq} \rightarrow D' + E' + K' \qquad \text{(XV.9)}$$

или

$$A + K \rightarrow AK^{\neq} \rightarrow AK \qquad \text{(XV.10)}$$

$$AK + B \rightarrow ABK'^{\neq} \rightarrow D' + E' + K' \qquad \text{(XV.11)}$$

Например, при термическом разложении в газовой фазе диэтилового эфира без катализатора идет реакция

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5^{\neq} \rightarrow 2CH_4 + {}^1/_2C_2H_4 + CO \qquad \text{(XV.12)}$$

В присутствии катализатора (паров иода) реакция значительно быстрее идет в другом направлении:

$$C_2H_5OC_2H_5 + I_2 \rightarrow [C_2H_5OC_2H_5,\ I_2]^{\neq} \rightarrow C_2H_6 + CH_3COCHO + I_2 \qquad \text{(XV.13)}$$

Если каталитическая реакция с достаточной скоростью идет при более низкой температуре, то понижение температуры может настолько замедлить некаталитическую реакцию, что ее скоростью по сравнению с каталитической можно пренебречь; тогда в присутствии катализатора будут получаться практически

только новые продукты. Однако важно помнить, что если согласно термодинамическим критериям ($\Delta G > 0$) реакция запрещена, то и в присутствии катализатора она не может быть осуществлена.

Катализатор, как правило, снижает энергию активации реакции и ускоряет одно из ее направлений. Замедлить обычную (не цепную) реакцию катализатор не может. Легко видеть, что если с участием катализатора в активированном комплексе энергия активации увеличится, то практически реакция по этому пути не пойдет, а будет происходить по прежнему пути, без катализатора, т. е. скорость реакции в присутствии такого катализатора не изменится. Замедляющее действие катализатор может оказать на цепную реакцию, если он принимает участие в стадии обрыва цепи (отрицательный катализ в цепных реакциях).

§ XV.2. Каталитическая активность и селективность

Мерой каталитической активности A является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора:

$$A = w_к - w_0(1-\varphi), \qquad \text{(XV.14)}$$

где $w_к$ и w_0 — скорость реакции в присутствии катализатора и без него соответственно; φ — доля объема системы, занимаемая катализатором и не доступная для реагирующих веществ (в случае гетерогенного катализа). Часто второй член $w_0(1-\varphi)$ в уравнении (XV.14) настолько мал по сравнению с первым, что им можно пренебречь. Поэтому

$$A = w_к. \qquad \text{(XV.15)}$$

Если реакция протекает вблизи состояния равновесия и является двусторонней, то за меру каталитической активности принимают скорость протекания реакции в прямом направлении.

Удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице массы катализатора. В гомогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к количеству (числу молей) катализатора в единице объема:

$$a = \frac{A}{c_к} \approx \frac{w_к}{c_к}, \qquad \text{(XV.16)}$$

где $c_к$ — концентрация катализатора в системе. В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. При этом удельная каталитическая активность не зависит от концентрации катализатора и равна количеству одного из исходных веществ, испытывающих превращение в единицу времени на один моль катализатора. В некоторых случаях скорость реакции более сложным образом зависит от концентрации катализатора. Это может быть связано с тем, что собственно катализатором является ассоциированная или диссоциированная форма катализатора или продукт его взаимодействия с одним из компонентов реакционной смеси. Поэтому нужно указывать, для концентрации какой формы катализатора справедливо найденное значение удельной каталитической активности.

В гетерогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесенную к единице поверхности s твердого катализатора:

$$a=\frac{A}{s}\approx\frac{w_x}{s}. \qquad \text{(XV.17)}$$

Отношение удельных активностей катализаторов данной реакции можно приближенно охарактеризовать отношением констант скоростей реакции (для сходных по типу катализаторов). Отношения констант скорости реакции на двух разных катализаторах согласно уравнению (XI.46) можно представить в виде

$$\frac{k_1}{k_2}=e^{\frac{\Delta s_1-\Delta s_2}{R}}e^{\frac{E_2-E_1}{RT}}. \qquad \text{(XV.18)}$$

Для однотипных катализаторов вероятность образования активного комплекса, а следовательно, и энтропии активации с участием катализатора приблизительно одинакова: $\Delta s_1\simeq\Delta s_2$. Из уравнения (XV.18) получаем

$$\frac{k_1}{k_2}\simeq e^{\frac{E_2-E_1}{RT}}. \qquad \text{(XV.19)}$$

Уравнениями (XV.18) и (XV.19) можно пользоваться для сравнения каталитической активности только в тех случаях, когда для обоих катализаторов механизм реакции одинаков.

Строго говоря, нельзя выражать активность гетерогенного катализатора независимо от состава реакционной смеси, например по изменению константы скорости реакции или энергии активации, так как катализатор в зависимости от состава реакционной смеси существенно меняет свой состав и свойства. А кинетические зависимости в значительной степени определяются свойствами катализатора. Поэтому правильнее говорить о каталитической активности, характерной для всей системы, включающей катализатор и реакционную смесь данного состава (Г. К. Боресков).

Селективностью (избирательностью) катализатора называется его способность ускорять один из возможных путей реакции, если она может протекать по разным направлениям с образованием различных продуктов. Различают дифференциальную и интегральную селективность.

Дифференциальная селективность катализатора равна скорости образования соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Например, если исходное вещество А испытывает превращения по различным параллельным и последовательным направлениям, по одному из этих направлений образуется требуемый продукт В, то дифференциальная селективность катализатора в отношении продукта В равна

$$\sigma=\frac{\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt}}{\frac{1}{a}\left(-\frac{dn_A}{dt}\right)}=\frac{dn_B}{\frac{b}{a}\left(-dn_A\right)}, \qquad \text{(XV.20)}$$

где n_B — количество продукта; n_A — количество исходного вещества; b/a — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта В из исходного вещества А.

В параллельных реакциях количество требуемого продукта В, образующегося в единицу времени, равно скорости соответствующей реакции:

$$\frac{dn}{dt} = \bar{w}_B. \qquad \text{(XV.21)}$$

Для последовательных реакций скорость образования промежуточного продукта В равна разности скоростей его образования w_B и последующего превращения w'_B:

$$\frac{dn_B}{dt} = w_B - w'_B. \qquad \text{(XV.22)}$$

Интегральной селективностью называется отношение общего количества соответствующего продукта, образовавшегося при конечном изменении степени превращения исходного вещества, к теоретически возможному (когда образуется только данный продукт). Интегральная селективность полезна для характеристики всего каталитического процесса. Ее величина зависит от начального состава реакционной смеси, температуры и конечной степени превращения. Селективность катализаторов имеет большое практическое значение, так как путем подбора подходящего катализатора можно увеличить выход нужного продукта.

§ XV.3. Соотношение Бренстеда — Поляни

Важное значение имеет проблема предвидения каталитического действия по отношению к данной реакции. Предсказать активность катализатора можно было бы путем оценки энтальпии и энтропии образования активированных комплексов всех стадий каталитического процесса и на основании сведений о структуре реагирующих веществ и катализатора. Однако расчет активированного комплекса из этих данных с использованием методов квантовой химии пока не позволяет получить нужные количественные результаты даже в случае простейших каталитических реакций. Поэтому в настоящее время научные основы предвидения каталитического действия строят на приближенных оценках энергии активации, справедливых лишь для ограниченных групп катализаторов и реакций. Основой для таких приближенных оценок служит энергия отдельных связей, разрывающихся или образующихся при превращении активированного комплекса с участием катализатора. Энергии этих связей входят в значения теплот промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором. Поэтому должна быть корреляция между изменением энергии активации и теплоты химических превращений в пределах ограниченных групп химических реакций или катализаторов.

Связь между энергией активации E и тепловым эффектом реакции ΔH (или энергией разрыва отдельной связи в этой реакции) описывается эмпирическим соотношением Бренстеда — Поляни, называемом также соотношением линейности:

$$E = E_0 + \alpha \Delta H, \qquad \text{(XV.23)}$$

где N_0, α — постоянные коэффициенты в ряду сходных катализаторов для данной реакции или в ряду однотипных реакций для данного катализатора. Если мы имеем, например, два сходных катализатора, то изменение энергии активации для данной реакции будет пропорционально изменению теплового эффекта:

$$E_2 - E_1 = \alpha (\Delta H_2 - \Delta H_1),$$

или

$$\Delta E = \alpha \Delta (\Delta H). \qquad \text{(XV.24)}$$

Соотношение (XV.23) можно представить в различных формах. Из уравнения Аррениуса следует, что константа скорости реакции k связана с энергией активации E соотношением

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}. \qquad \text{(XV.25)}$$

При постоянных концентрациях реагентов скорость реакции w пропорциональна константе скорости, поэтому

$$\ln w = \ln B' - \frac{E}{RT}. \qquad \text{(XV.26)}$$

Уравнение изобары для константы равновесия реакции K легко преобразовать к виду (см. § III.7).

$$\ln K = \ln B'' - \frac{\Delta H}{RT}. \qquad \text{(XV.27)}$$

Из выражения (XV.23) с учетом уравнений (XV.25) — (XV.27) легко получить еще ряд соотношений линейности. Например, подставляя выражение (XV.23) в (XV.25), получаем

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\alpha}{RT} \Delta H, \qquad \text{(XV.28)}$$

где $\ln k_0 = \ln B - E_0/RT$. Аналогичным образом из (XV.23) и (XV.26) находим

$$\ln w = \ln w_0 - \frac{\alpha}{RT} \Delta H, \qquad \text{(XV.29)}$$

где $\ln w_0 = \ln B' - E_0/RT$. Чтобы получить взаимосвязь величин $\ln k$ и $\ln K$, умножим уравнение (XV.27) на α и вычтем из (XV.28); при этом сокращается слагаемое $\alpha \Delta H/RT$:

$$\ln k - \ln K = \ln k_0 - \alpha \ln B'',$$

откуда

$$\ln k = \ln G + \alpha \ln K, \qquad \text{(XV.30)}$$

где $\ln G = \ln k_0 - \alpha \ln B''$; $\ln k_0$, $\ln w_0$ и $\ln G$ — постоянные коэффициенты в ряду сходных катализаторов или реакций.

Принципиальное значение соотношений линейности (XV.23), (XV.28), (XV.29) и (XV.30) состоит в том, что они устанавливают связь между кинетическими (E, k, w) и термодинамическими (ΔH, K) величинами. Строго теоретического обоснования соотношений линейности до сих пор нет. Однако широкий экспериментальный материал показывает справедливость соотношений линейности в пределах отдельных групп реакций или катализаторов, когда изменение природы компонента изменяет теплоту реакции, но не влияет заметно на характер взаимодействия.

Смысл соотношения линейности и условия, при которых оно приближенно выполняется, могут быть пояснены путем рассмотрения кривых потенциальной энергии при переходе протона катализатора (кислоты) AH (рис. XV.2, кривая *1* или *2*) к одному из реагирующих веществ S в кислотном катализе (кривая *3*):

$$AH + S \rightarrow AHS^{\neq} \rightarrow A^- + SH^+ \qquad \text{(XV.31)}$$

Если энергия колебаний протона в катализаторе AH_1 (кривая *1*) вдоль линии по направлению к атому реагента, которому передается протон, достигнет значения энергии, которая соответству-

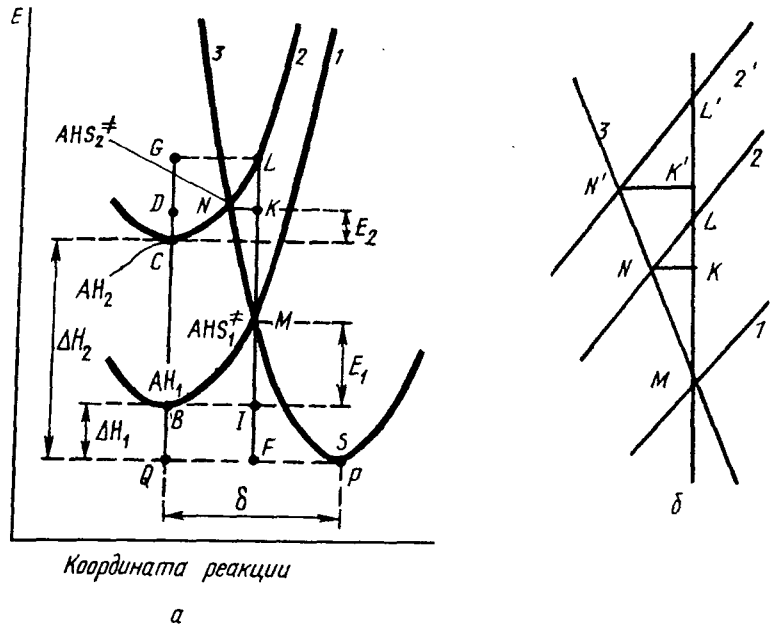


Рис. XV.2. Пояснение физического смысла и ограниченности соотношения линейности Бренстеда — Поляни на примере стадии протонизации в общем кислотном катализе:

а — потенциальные кривые колебательной энергии протона; *1* — в катализаторе 1; *2* — в катализаторе 2; *3* — в химическом соединении; *б* — участок *MNL*

ет энергии активированного комплекса AHS$^{\neq}$ (рис. XV.2, точка *M*), то он перейдет на реагент S (кривая *3*). То же можно сказать о катализаторе AH_2 (кривые *2* и *3*, точка их пересечения *N*). Поскольку мы рассматриваем два однотипных катализатора, то кривую *2* можно рассматривать как кривую *1*, перемещенную вверх на графике на величину *BC*. При этом, очевидно, расстояние $PQ=\delta$ вдоль оси абсцисс между минимумами потенциальных кривых *1*, *3* и *2*, *3* не должно заметно измениться, а расстояния между двумя любыми точками по вертикали на кривых *1* и *2* вдоль оси ординат должны быть одинаковыми. Геометрический смысл энергий активации E_1 и E_2 и тепловых эффектов реакции ΔH_1 и ΔH_2 реакций с обоими катализаторами ясен из графика.

Для того чтобы установить соотношение линейности (XV.23) между величинами E и ΔH, рассмотрим прямоугольник *QGLF* на рис. XV.2, *а*. Из геометрии очевидно, что

$$OC+CD+DG=FI+IM+ML.$$

Учитывая, что $FI=OB$, $DG=LK$ и $ML=BC=QC-QB$, перепишем это равенство в виде

$$QC+CD+LK+QB+IM+OC-QB.$$

После сокращения одинаковых слагаемых получаем

$$LK=IM-CD=E_1-E_2. \qquad \text{(XV.32)}$$

Учтем еще следующее геометрическое соотношение*:

$$BC=QC-QB=|\Delta H_2|-|\Delta H_1|=-\Delta H_2-(-\Delta H_1)=ML$$

*Как видно из рис. XV.2, тепловые эффекты рассматриваемых промежуточных реакций (XV.31) с обоими катализаторами имеют отрицательную величину, т. е. эти реакции экзотермические.

или

$$ML = \Delta H_1 - \Delta H_2. \qquad \text{(XV.33)}$$

Обозначим

$$\alpha = \frac{LK}{ML} = \frac{E_1 - E_2}{\Delta H_1 - \Delta H_2}. \qquad \text{(XV.34)}$$

Отсюда получаем соотношение линейности

$$E_1 = \alpha \Delta H_1 = E_2 - \alpha \Delta H_2 = E_0 \qquad \text{(XV.35)}$$

или в общем виде

$$E = E_0 + \alpha \Delta H. \qquad \text{(XV.36)}$$

Из рассмотренного становятся ясными ограниченность и приближенность соотношения линейности и условия для его выполнения.

1. Оба катализатора должны иметь одинаковый по строению активированный комплекс, т. е. механизм реакции должен быть одинаковым.

2. Равновесные расстояния между положениями двух атомов, между которыми происходит передача протона, и форма потенциальных кривых колебания протона в этих атомах должны быть для обоих катализаторов одинаковыми.

3. В рассматриваемом интервале пересечения потенциальных кривых (рис. XV.2, *б*), точки *M*, *N*, *N'*, их ветви должны быть приближенно прямолинейными, чтобы коэффициент α (и, следовательно, E_0) оставался постоянным. Действительно, из подобия треугольников *MNL* и MN'L' следует:

$$\frac{KL}{ML} = \frac{KL'}{ML'} = \alpha = \text{const}.$$

Очевидно, перечисленные условия будут выполняться тем лучше, чем ближе по своим свойствам данные катализаторы и чем ближе ветви потенциальных кривых на рассматриваемом участке к прямым линиям.

Несмотря на некоторую ограниченность, соотношение линейности очень важно и служит пока основным средством предвидения изменения скорости реакции на однотипных катализаторах. Это соотношение позволяет найти связь между скоростью каталитической реакции и энергией промежуточного взаимодействия при катализе. На основании данных о зависимости энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора можно предвидеть каталитическое действие.

Соотношение линейности Бренстеда — Поляни справедливо, если механизм каталитической реакции и характер связей при промежуточном взаимодействии реагирующих веществ с катализатором для рассматриваемой группы катализаторов или реакций одинаков.

Несмотря на эти ограничения, существуют многочисленные случаи линейной корреляции между изменением энергии активации и энергии связей, определяющих энергии взаимодействия реагирующих веществ с катализатором. При этом имеют значение энергии тех связей, которые образуются или разрываются при возникновении или разрушении активированного комплекса. Термодинамические свойства служат лишь средством приближенной характеристики энергии этих связей. Чем точнее термодинамические свойства передают изменение энергии связей активного комплекса с катализатором, тем отчетливее проявляется корреляция термодинамических характеристик с ката-

литическими свойствами и более надежным становится использование соответствующих корреляционных зависимостей для предвидения каталитических свойств.

§ XV.4. Металлокомплексный и ферментативный катализ

В последнее десятилетие все более широкое значение получает гомогенный металлокомплексный катализ. Комплексообразователем является атом или ион переходного металла. Химические соединения, входящие в координационную сферу комплекса переходного металла, называются *лигандами*. Число лигандов, входящих в координационную сферу комплекса,— *координационным числом*.

По характеру химической связи металла с лигандами в комплексах переходных металлов, имеющих значение для катализа, лиганды можно подразделить на четыре группы.

1-я группа. Лиганды, имеющие только одну молекулярную орбиталь (МО) с неподеленной парой электронов, способную взаимодействовать с атомом или ионом переходного металла (например, NH_3, H_2O). Они образуют связь посредством комбинации с вакантными *d*-, *s*- или *p*-орбиталями металла. При этом образуется донорная σ-связь.

2-я группа. Лиганды, имеющие одну орбиталь с одним электроном на ней (H, CH_3, C_2H_5 и другие алкилы), способную взаимодействовать с переходным металлом. При этом также образуется σ-связь, но для образования двухэлектронной связи нужна орбиталь металла с одним электроном на ней. Для образования такой связи требуется перенос электрона металла с несвязывающей на связывающую орбиталь, т. е. окисление металла.

3-я группа. Лиганды с двумя заполненными орбиталями (Cl^-, Br^-, I^-, OH^-), которые могут взаимодействовать с двумя вакантными валентными орбиталями металла. Образуются две связи: σ-связь между $d_{x^2-y^2}$-орбиталью металла и p_x-орбиталью лиганда; π-связь между d_{xy}-орбиталью металла и p_y-орбиталью лиганда. При этом обе связи являются донорными, т. е. обе пары электронов принадлежат лиганду и при образовании ковалентной связи с металлом плотность электронов на металле увеличивается. Поэтому эти лиганды очень прочно удерживаются в координационной сфере металла и редко принимают непосредственное участие в металлокомплексном катализе.

4-я группа. Лиганды, имеющие наряду с заполненными также вакантные орбитали, которые могут взаимодействовать с металлом (монооксид углерода, олефины, фосфины и др.). Эта группа лигандов имеет наиболее важное значение для реакций гомогенного металлокомплексного катализа, используемых на практике.

При координации монооксида углерода атомом переходного металла происходит образование двойной связи (рис. XV.3). С одной стороны, в результате передачи электронов с заполненной связывающей σ-орбитали молекулы монооксида углерода на вакантную $d_{x^2-y^2}$-орбиталь металла образуется донорная связь (прямое связывание) (рис. XV.3, *а*); с другой стороны, электроны с заполненной d_{xy}-орбитали металла передаются на разрыхляющую π^*-орбиталь монооксида углерода, образуя акцепторную π-связь (обратное связывание) (рис. XV.3, *б*). Такой характер двойной связи в комплексе переходного металла называется *дативным*.

При координации этилена атомом переходного металла происходит образование двойной связи (рис. XV.4). Содержащая два электрона связывающая π-МО этилена образует с вакантной $d_{x^2-y^2}$-орбиталью металла

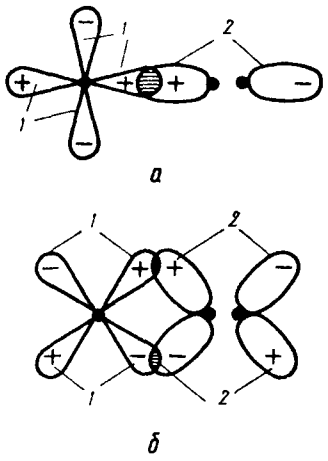


Рис. XV.3. Дативная связь переходного металла с лигандом CO:

а — σ-связь; *1* — вакантная $d_{x^2-y^2}$-орбиталь переходного металла; *2* — заполненная связывающая σ-орбиталь CO; *б* — π-связь: *1* — заполненная d_{xy}-орбиталь переходного металла; *2* — вакантная разрыхляющая π^*-орбиталь CO

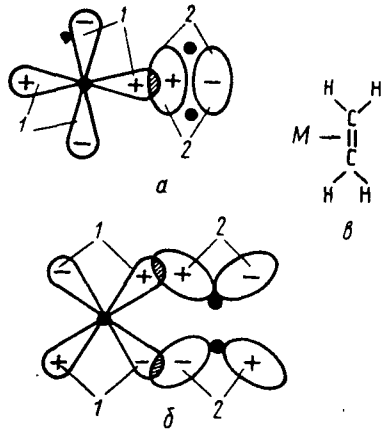


Рис. XV.4. Дативная связь переходного металла с этиленом:

а — σ-связь: *1* — вакантная $d_{x^2-y^2}$-орбиталь переходного металла; *2* — заполненная связывающая π-орбиталь этилена; *б* — π-связь: *1* — заполненная d_{xy}-орбиталь переходного металла; *2* — вакантная разрыхляющая π-орбиталь этилена; *в* — взаимное расположение атома металла M и молекулы этилена при образовании дативной связи

донорную σ-связь (рис. XV.4, *а*). Свободная разрыхляющая π-МО этилена перекрывается с d_{xy} переходного металла и образует акцепторную π-связь (рис. XV.4, *б*). В результате также образуется дативная связь. Заметим, что при более строгом рассмотрении вместо *d*-орбиталей нужно рассматривать гибридные орбитали. Так, например, из-за близости энергий орбиталей *ns*, np_x, $(n-1)d_{z^2}$ и $(n-1)d_{x^2-y^2}$ образуется общая гибридная орбиталь вместо $(n-1)d_{x^2-y^2}$-орбитали. Однако качественные выводы от этого не изменяются.

Следует подчеркнуть, что для правильного выбора орбиталей, участвующих в образовании σ- и π-связей между переходным металлом и лигандами, требуется знать симметрию орбиталей и симметрию окружения металла лигандами, т. е. точечную группу симметрии. Математический аппарат, устанавливающий связь между симметрией орбиталей и точечной группой симметрии, называется *теорией групп*.

Рассмотрим основные следствия, которые вытекают из этих теоретических соображений в случае монооксида углерода и этилена (см. рис. XV.3 и XV.4). Для образования σ-связи соответствующие орбитали металла и лиганда должны иметь σ-симметрию, т. е. знак волновой функции (орбитали) не должен меняться при повороте на 180° вокруг оси металл — лиганд (см. рис. XV.3, *а* и XV.4, *а*). Для образования π-связи орбитали металла и лиганда, за счет перекрывания которых образуется эта связь, должны иметь π-симметрию, т. е. волновая функция должна менять свой знак при повороте вокруг оси металл — лиганд (см. рис. XV.3, *б* и XV.4, *б*).

Кроме того, чтобы указанные орбитали могли перекрываться, должно быть вполне определенное расположение монооксида углерода и этилена около металла. А именно, в случае монооксида атомы металла, углерода и кислорода должны быть расположены на одной прямой (см. рис. XV.3).

А в случае этилена ось углерод — углерод (двойная связь этилена) должна быть расположена перпендикулярно к оси металл — этилен (рис. XV.4, *в*).

При образовании донорной σ-связи между переходным металлом и лигандом атом (или ион) соответствующего металла должен иметь нужное число вакантных *d*-орбиталей, и это определяет координационное число лигандов и их пространственное расположение вокруг атома переходного металла. Мы сообщим здесь только результат, который вытекает из теории групп. Число *n* занятых *d*-орбиталей будем обозначать d^n. Электронная конфигурация d^6 соответствует октаэдрической пространственной конфигурации (например, $Cr(CO)_6$). Конфигурация d^8 соответствует либо плоской квадратной ($PtCl_4$), либо квадратной пирамидальной, либо тригональной бипирамидальной ($Fe(CO)_5$); конфигурация d^{10} может иметь только тетраэдрическую пространственную кофигурацию ($Ni(CO)_4$). Число электронов, участвующих в образовании всех связей в этих комплексах, равно 18, что соответствует стабильной электронной конфигурации инертного газа — аргона. Комплексы с таким числом (18) электронов весьма прочны.

Координация лигандов в комплексе переходного металла с образованием дативной связи приводит к ослаблению связи между атомами внутри лиганда и, следовательно, к увеличению расстояния между атомами и к повышению реакционной способности этих лигандов. Так, например, если расстояние между атомами C — C в молекуле этилена равно 0,134 нм, то при координации ее в комплексе $Ni(CH_2{=}CH_2)(PPh_3)_2$ это расстояние увеличивается до 0,143 нм ($Ph = C_6H_5$). Аналогично увеличивается расстояние между атомами C — O при координации молекулы монооксида в комплексе переходного металла. Эти изменения можно обнаружить, например, по ИК-спектрам; частота колебания атомов в карбонильных группах в комплексе меньше, чем в свободном монооксиде углерода.

Прочность связи определяется, в частности, относительным расположением энергетических уровней взаимодействующих орбиталей. Если эти уровни одинаковы ($E_A = E_B$), то энергия связывающей орбитали C меньше на величину β обменного интеграла (рис. XV.4, *а*). Если указанные выше уровни различаются ($E_A \neq E_B$), то прочность связи уменьшается.

В образовании двойной дативной связи участвуют граничные орбитали металла и лиганда: высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная (свободная) молекулярная орбиталь (НСМО) (см. рис. XV.5, *б*). При образовании донорной σ-связи электроны переносятся с ВЗМО лиганда на НСМО металла; при образовании акцепторной π-связи электроны переносятся с ВЗМО металла на НСМО лиганда. Прочность этих связей зависит от относительного расположения указанных двух пар молекулярных орбиталей, т. е. от природы лиганды и от природы или степени окисления металла.

При наличии в координационной сфере металла нескольких лигандов и замене одного из них из-за делокализации электронов происходит изменение электронной

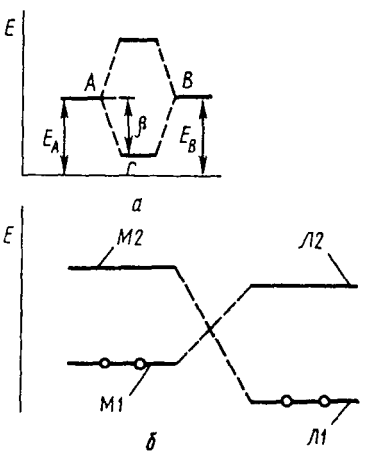


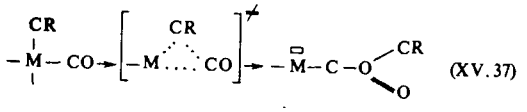
Рис. XV.5. Энергетические уровни взаимодействующих орбиталей:

а — энергии связывающей орбитали C и взаимодействующих орбиталей A и B; *б* — образование двойной связи в случае донорной σ-связи и акцепторной π-связи. M1 — ВЗМО металла; M2 — НСМО металла; Л1 — ВЗМО лиганда; Л2 — НСМО лиганда

плотности также и на других лигандах и соответственно меняется прочность их связей с металлом. Таким образом, за счет изменения числа и природы лигандов в координационной сфере можно влиять на прочность связи (реакционную способность) лиганда-реагента в комплексе металла.

Наиболее важными элементарными процессами, которые протекают при осуществлении процессов промышленного металлокомплексного катализа, являются обмен лигандов, окислительное присоединение и реакция внедрения. Об окислительном присоединении говорилось ранее при рассмотрении второй группы лигандов.

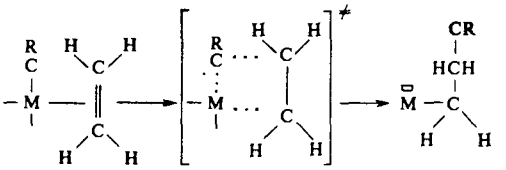
Важнейшей элементарной реакцией, протекающей в координационной сфере при гомогенном металлокомплексном катализе, является реакция внедрения. Это реакция, происходящая в координационной сфере переходного атома или иона, в результате которой один лиганд внедряется между металлом и другим лигандом. Внедрение CO можно описать с помощью элементарной стадии с трехцентровым переходным состоянием:


(XV.37)

(XV.37)

где □ — вакантное место в координационной сфере. Другие лиганды, кроме CR и CO, для простоты не указываются.

Внедрение C_2H_4 описывается с помощью четырехцентрового переходного состояния


(XV.38)

(XV.38)

Эти элементарные стадии называются реакциями *цис*-внедрения.

Рассмотрим вероятный механизм нескольких наиболее важных промышленных процессов, в которых используется гомогенный металлокомплексный катализ.

1. Вакер-процесс. Вакер-процессом называется окисление этилена в ацетальдегид кислородом воздуха по суммарной реакции

$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad (XV.39)$$

В промышленном вакер-процессе этилен и кислород подаются в реактор, в котором помимо других ионов в растворе находятся Cl^-, H_3O^+, $PdCl_4^{2-}$, Cu^{2+}. Процесс проводится при 390 — — 400 К и 0,3 МПа. При этом протекают следующие процессы:

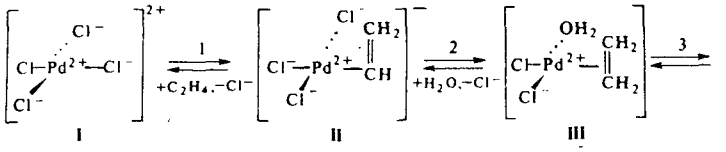
$$C_2H_4 + 3H_2O + [PdCl_4]^{2-} \rightarrow CH_3CHO + Pd^0\,(тв) + 4Cl^- + 2H_3O^+ \qquad (XV.40)$$

$$2CuCl + {}^1/_2O_2 + 2HCl \xrightarrow{?} 2CuCl_2 + H_2O \qquad (XV.41)$$

$$Pd^0 + 2CuCl_2 + 2Cl^- \xrightarrow{6} [PdCl_4]^{2-} + 2CuCl \qquad (XV.42)$$

Стадии 1 — 5 см. ниже; отношение концентраций Cu^{2+} : Pd^{2+} составляет около 100 : 1. При этом $[PdCl_4]^{2-}$ и $CuCl_2$ рассматриваются как катализаторы, а последовательность реакций как каталитическая в широком смысле, хотя здесь нет ни одной каталитической реакции в традиционном понимании.

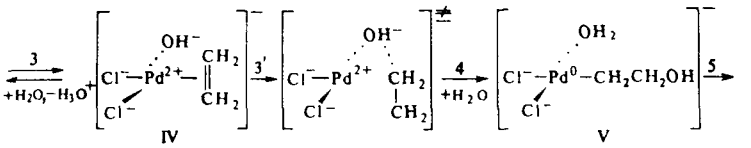
Вероятный механизм вакер-процесса можно описать последовательностью следующих элементарных стадий:



I

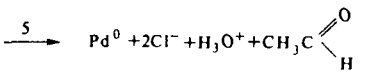
II

III



IV

V



(XV.43)

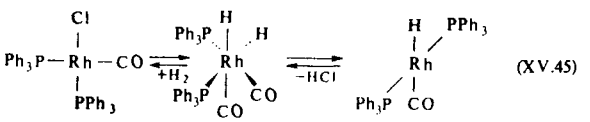
Элементарные стадии 1, 2 и 3 — обмен лигандои; 4 — *цис*-инедрение; 5 - распад комплекса V с получением ацетальдегида и атомов Pd^0. В стадиях 6 и 7 [см. уравнения (XV.41) и (XV.42)] Pd^0 окисляется растворенным газообразным кислородом до Pd^{2+}. Иоиы Cu^{2+}, которые ускоряют этот процесс, могут рассматриваться как второй катализатор процесса. Комплекс II $[PdCl_3C_2H_4]^-$ — анион соли Цейзе; стадии 2, 3, 4 — гидролиз этого аниона. Кинетика процесса будет рассмотрена в следующем параграфе.

2. Оксосинтез или гидроформилироиание олефинов. В процессе гидроформилирования при воздействии монооксида углерода и иодорода на олефин получается смесь альдегидов неразветвленного и разветвленного строения по суммарной реакции

$$RCH=CH_2 + CO - \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH_2CHO \\ \rightarrow RCHCH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CHO \end{cases} \qquad (XV.44)$$

Реакцию оксосинтеза проводят в жидкой органической фазе, содержащей катализатор, реагенты и продукты. В качестве катализатора используют карбонил кобальта, комплексы родия и др. Наиболее подробно изучено гидроформилирование для комплекса $Ph(CO)Cl(PPh_3)_2$ (комплекс Уилкинсона; Ph — фенил; PPh_3 — фосфиновая группа).

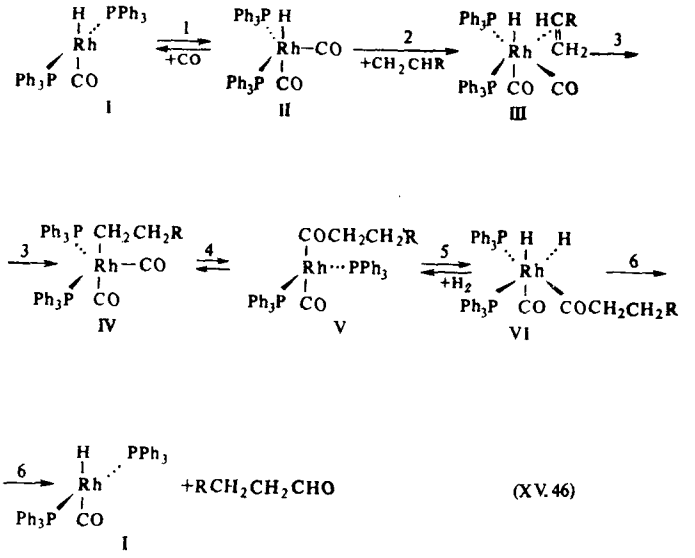
Вероятный механизм оксосинтеза с использоианием этого комплекса при получении неразветвленного альдегида можно представить следующей схемой:



(XV.45)

В результате двух стадий из исходиой формы получается рабочая форма (I) катализатора. Для простоты заряды переходного металла (Rh) и координационной сферы не указываются.

Затем в шести последовательных элементарных стадиях получается альдегид



В стадиях 1 и 2 происходит присоединение лигандов CO и CH_2CHR с получением комплекса III с координационным числом 6. В результате *цис*-внедрения (стадии 3, 4) внутри комплекса V синтезируется лиганд RCH_2CH_2CO. После окислительиого присоединения H_2 (комплекс VI) отщепляется альдегид RCH_2CH_2CHO и регенерируется катализатор (комплекс I).

Кинетика гидроформилирования пропилена, катализируемого металлокомплексом $HRh(CO)(PPh_3)_2$ при 350 — 380 К и 0,6 — 1,2 МПа, описывается уравнением

$$w = kc_{\text{к}}c_{\text{пр}}p_{H_2}, \qquad \text{(XV.47)}$$

где $c_{\text{к}}$ — концентрация катализатора; $c_{\text{пр}}$ — концентрация пропилена; p_{H_2} — парциальное давление водорода. Суммарная скорость реакции в этих условиях не зависит от парциального давления CO, что указывает на то, что в первой стадии реакции (XV.46) константа скорости достаточно велика. Лимитирующей является стадия 5 окислительного присоединения водорода.

Гомогенный металлокомплексный катализ имеет ряд преимуществ перед обычным гетерогенным катализом — хорошую селективность, высокую общую активность. Однако применение гомогенного катализа требует введения в технологический процесс стадии разделения продуктов и катализатора, что увеличивает трудоемкость, металлоемкость и не позволяет проводить процесс непрерывно. Низка стабильность гомогенных металлокомплексных катализаторов и продолжительность их работы. Это связано с их большой чувствительностью к кислороду и влаге, с их склонностью к агломерации, что приводит к их постепенной дезактивации. Большие сложности вызывает регенерация гомогенных металлокомплексных катализаторов. Она требует включения в технологический процесс специальных дополнительных операций и аппаратов. Для изготовления гомогенных металлокомплексных катализаторов, как правило, требуются благородные металлы, что повышает их стоимость по сравнению с гетерогенными катализаторами.

Очень высокой специфичностью (селективностью) обладают природные гомогенные катализаторы — *ферменты*. Это специальные белковые молекулы, в которых имеются полости и несколько активных центров, благодаря чему взаимодействующие молекулы строго ориентируются в пространстве относительно друг друга и активных центров фермента. В состав большинства ферментов входят металлы переменной валентности. Поэтому ферменты можно формально относить к гомогенным металлокомплексным катализаторам.

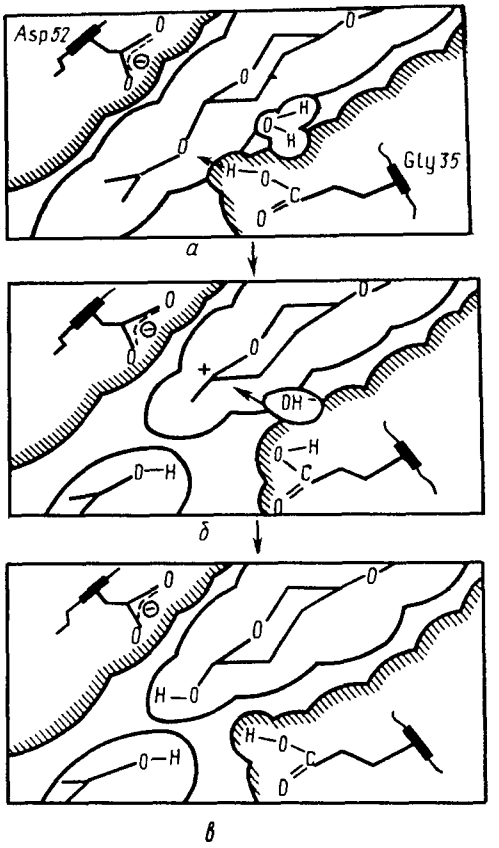


Рис. XV.6. Гидролиз ацетальной связи в тетраполисахариде, катализируемый фермоентом лизоцимом

В качестве примера на рис. XV.6 показан гидролиз ацетальной связи тетраполисахарида, катализируемый ферментом лизоцимом (молекула тетраполисахарида изображена не полностью). Молекулы тетраполисахарида и воды располагаются определенным образом в полости фермента лизоцима благодаря форме этой полости и под действием нескольких пространственно ориентированных водородных связей (рис. XV.6, *а*). Вода, проникающая в активный центр этого фермента, взаимодействует с карбонильной группой глутаминовой кислоты (Glu 35) и облегчает протонирование ацетального кислорода протоном Glu 35. В ходе этого процесса образующаяся группа CO_2 — Glu 35 ионизирует воду до иона гидроксила. В то же время на ацетальном углероде образуется положительный заряд, который стабилизируется за счет взаимодействия с карбоксильной группой аспарагиновой кислоты (Asp 52) (рис. XV.6, *б*). Завершает гидролиз присоединение гидроксила воды к иону карбония (рис. XV.6, *в*). Затем фермент возвращается в исходное состояние и высвобождается гидролизованный субстрат.

Благодаря такому согласованному механизму ферменты осуществляют многие реакции в очень «мягких» условиях, которые недоступны для синтетических катализаторов. Например, белки быстро гидролизуются при pH 7 под действием гидролитических ферментов (называемых протеазами). Под действием других ферментов азот соединяется с водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении (0,1 МПа), в то время как на синтетических неорганических (гетерогенных) катализаторах для этого требуются высокие температуры (700 — 800 К) и высокие давления (несколько десятков мегапаскалей). Все процессы жизнедеятельности в живой природе регулируются специальными ферментами.

§ XV.5. Кинетика металлокомплексного и ферментативного катализа

Гомогенно-каталитические реакции являются, как правило, сложными, многостадийными. При этом лимитирующими могут быть разные стадии. В связи с этим математические модели также могут быть разными. Рассмотрим несколько типичных случаев для закрытых систем в квазистационарном приближении.

Первый случай. Гомогенно-каталитическая реакция состоит из двух элементарных односторонних реакций, причем продукт E взаимодействия катализатора K с первым реагентом A во второй стадии реагирует со вторым реагентом B с образованием второго продукта P, а катализатор K регенерируется:

$$A + K \xrightarrow{k_1} D + E \qquad (XV.48)$$

$$E + B \xrightarrow{k_2} P + K \qquad (XV.49)$$

где D — первый продукт, который получается в первой стадии. При квазистационарном протекании реакции скорость получения промежуточного вещества E равна нулю:

$$w_E = \frac{dc_E}{dt} = k_1 c_A c_K - k_2 c_B c_E = 0. \qquad (XV.50)$$

Общая концентрация c_K^0 катализатора в системе остается постоянной и слагается из концентрации c_E катализатора, связанного в промежуточное соединение (или перешедшего в промежуточную форму), и из концентрации c_K свободного катализатора в исходной форме: $c_K^0 = c_E + c_K$ или $c_K = c_K^0 - c_E$. Из уравнения (XV.50) получаем

$$k_1 c_A (c_K^0 - c_E) = k_2 c_B c_E \qquad (XV.51)$$

и

$$c_E = \frac{k_1 c_A c_K^0}{k_1 c_A + k_2 c_B}. \qquad (XV.52)$$

Скорость реакции равна скорости образования продукта P: $w_P = k_2 c_B c_E$. С учетом выражения (XV.52) находим отсюда искомое кинетическое уравнение

$$w = w_P = \frac{k_1 k_2 c_A c_B c_K^0}{k_1 c_A + k_2 c_B}. \qquad (XV.53)$$

Это выражение упрощается, если одним из слагаемых в знаменателе можно пренебречь, например, если $k_2 c_B \gg k_1 c_A$ (или $k_2 \gg k_1$), т. е. когда первая стадия является лимитирующей. При этом $k_1 c_A + k_2 c_B \simeq k_2 c_B$ и уравнение (XV.53) преобразуется к виду

$$w_P = k_1 c_A c_K^0. \qquad (XV.54)$$

Эта модель кинетического уравнения встречается в окислительно-восстановительных реакциях между ионами. Так, например, реакция окисления ионов

ванадия (III) ионами железа (III) протекает медленно. В присутствии гомогенного катализатора ионов меди (II) она ускоряется и протекает в две стадии:

$$V^{3+} + Cu^{2+} \xrightarrow{k_1} V^{4+} + Cu^{+}$$

$$Cu^{+} + Fe^{3+} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

Первая стадия является лимитирующей и кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{Fe^{2+}} = k_2 c_{V^{3+}} c_{Cu^{2+}}. \qquad \text{(XV.55)}$$

Второй случай. Гомогенно-каталитическая реакция состоит из трех элементарных реакций. В первых двух взаимно противоположных элементарных реакциях (двусторонняя стадия) получается промежуточный продукт присоединения исходного вещества A к катализатору K (промежуточный комплекс AK), который далее распадается на продукты P, R, ..., а катализатор K регенерируется:

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK \qquad \text{(XV.56)}$$

$$AK \xrightarrow{k_2} P + R + K \qquad \text{(XV.57)}$$

Подобная кинетическая модель часть встречается в металлокомплексном и ферментативном катализе. В квазистационарном приближении концентрация промежуточного комплекса определяется из соотношения

$$w_{AK} = \frac{dc_{AK}}{dt} = k_1 c_A c_K - k_{-1} c_A c_{AK} - k_2 c_{AK} = 0. \qquad \text{(XV.58)}$$

Учитывая, что общая концентрация катализатора постоянна и равна $c_K^0 = c_K + c_{AK}$, получаем из (XV.58)

$$k_1 c_A (c_K^0 - c_{AK}) = (k_{-1} + k_2) c_{AK},$$

откуда

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_A}. \qquad \text{(XV.59)}$$

При этом считаем, что концентрация исходного вещества значительно больше концентрации катализатора и поэтому можно пренебречь тем количеством вещества A, которое вошло в состав комплекса.

Скорость образования целевого продукта P равна

$$w_P = k_2 c_{AK} = \frac{k_2 k_1 c_K^0 c_A}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_A}.$$

Разделив числитель и знаменатель на k_1, получим искомое уравнение

$$w_P = \frac{k_2 c_K^0 c_A}{K_M + c_A}, \qquad \text{(XV.60)}$$

где $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ — константа Михаэлиса.

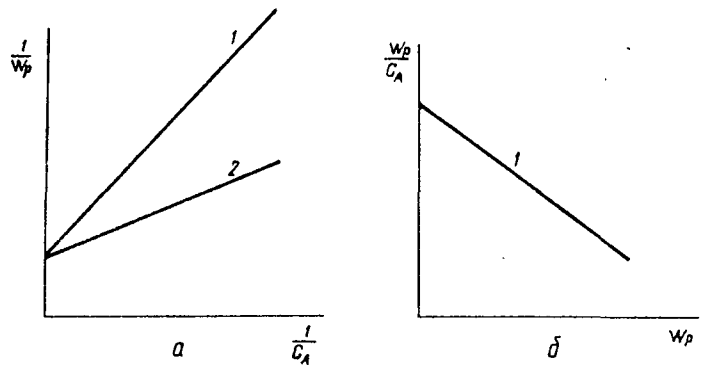


Рис. XV.7. Подтверждение справедливости вероятного механизма гомогенного металлокомплексиого катализа, описываемого стадийиой реакцией (XV.56) — (XV.57) и кинетическим уравнением (XV.62). Прямые *1* на двух графиках (*а*, *б*) в разных координатах, без иигибитора; прямая *2* иа графике (*а*) с ингибитором

При достаточно большой концентрации исходного вещества $c_A \gg K_M$ и $K_M + c_A \simeq c_A$. При этом

$$w_P = k_2 c_K^0 = w_{max} = \text{const}, \qquad \text{(XV.61)}$$

т. е. скорость реакции при увеличении концентрации исходного вещества стремится к некоторому предельному значению w_{max}.

Подставляя значение w_{max} из уравнения (XV.61) в (XV.60), получаем так называемое уравнение Михаэлиса, которое первоначально использовалось для описания только ферментативных реакций:

$$w_P = \frac{w_{max} c_A}{K_M + c_A}. \qquad \text{(XV.62)}$$

Для проверки справедливости этого уравнения и оценки постоянных w_{max} и K_M его удобно представить на графике в виде прямой линии. Для этого применяют два способа линеаризации. Во-первых, его можно представить в виде

$$\frac{1}{w_P} = \frac{1}{w_{max}} + \frac{K_M}{w_{max}} \frac{1}{c_A}. \qquad \text{(XV.63)}$$

Если опытные точки отложить на графике в координатах $1/w_P - 1/c_A$, то в случае справедливости рассматриваемого механизма и его математической модели, описываемой уравнением (XV.63), должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом $p = \operatorname{tg}\Theta = K_M/w_{max}$ и отрезком на оси ординат $q = 1/w_{max}$ (рис. VX.7, *а*). Зная из графика, построенного по опытным данным, w_P при разных начальных c_A, а также q и p, вычисляем коэффициенты K_M и w_{max} и далее k_2 по уравнению (XV.61), если известно c_K^0.

Во-вторых, уравнение (XV.62) можно переписать в виде

$$w_P K_M + w_P c_A = w_{max} c_A$$

и помножить обе его части на $1/(c_A K_M)$:

$$\frac{w_P}{c_A} = \frac{w_{max}}{K_M} - \frac{w_P}{K_M}. \qquad (XI.64)$$

При этом в случае адекватности данной математической модели реальному механизму процесса опытные точки должны расположиться на прямой линии на графике в координатах $w_P/c_A - w_P$ (рис. XV.7, *б*). Угловой коэффициент этой прямой равен $p' = \operatorname{tg}\Theta' = 1/K_M$ и отрезок на оси ординат $q' = w_{max}/K_M$. Найдя из графика p' и q', можно вычислить параметры w_{max} и K_M. Второй график считается более надежным для проверки механизма и оценки кинетических параметров, так как опытные точки располагаются на нем более равномерно.

Если в растворе, где протекает реакция, описываемая уравнениями (XV.56) и (XV.57), присутствует кроме вещества А еще ингибитор i, способный образовывать устойчивый комплекс с катализатором по реакции

$$i + K \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} iK \qquad (XV.65)$$

то активность катализатора понижается, так как часть его молекул оказывается связанной с ингибитором. Влияние ингибитора имеет особенно важное значение для ферментативного катализа, так как ферменты легко ингибируются. Если считать приближенно, что равновесие в реакции (XV.65) устанавливается быстро и не нарушается практически во время протекания реакций (XV.56) — (XV.57), то можно записать

$$K_i = \frac{c_i c_K}{c_{iK}}$$

и

$$c_{iK} = \frac{c_i c_K}{K_i}, \qquad (XV.66)$$

где K_i — константа диссоциации комплекса катализатора с ингибитором; c_i — концентрация свободного ингибитора, не связанного в комплекс. Полагая, что концентрация ингибитора значительно больше концентрации катализатора, можно с хорошим приближением принять, что c_i — это полная концентрация ингибитора в растворе. При этом полная концентрация катализатора во время реакции слагается из трех частей:

$$c_K^0 = c_K + c_{AK} + c_{iK} = c_K + c_{AK} + \frac{c_i c_K}{K_i}.$$

Отсюда

$$c_K = \frac{c_K^0 - c_{AK}}{1 + \dfrac{c_i}{K_i}}. \qquad (XV.67)$$

Повторяя далее математические выкладки, с учетом уравнения (XV.67) получаем вместо выражения (XV.62)

$$w_P = \frac{w_{max} c_A}{K_M \left(1 + \dfrac{c_i}{K_i}\right) + c_A}. \qquad (XV.68)$$

Для определения константы диссоциации K_i преобразуем уравнение (XV.67) к виду

$$\frac{1}{w_P}=\frac{1}{w_{max}}+\frac{K_M}{w_{max}}\left(1+\frac{c_i}{K_M}\right)\cdot\frac{1}{c_A}. \qquad (XV.69)$$

Как видно, в координатах $\frac{1}{w_P}-\frac{1}{c_A}$ график должен изображаться прямой линией, но угловой коэффициент этой прямой по сравнению с графиком без ингибитора должен быть больше и равен $p_2=\mathrm{tg}\,\Theta=\frac{K_M}{w_{max}}\left(1+\frac{c_i}{K_i}\right)$ (рис. XV.7, *а*, кривая *2*). Проведя опыты без ингибитора и с ингибитором, находим из отношения опытных угловых коэффициентов прямых $p_2/p_1=1+c_i/K_i$, откуда

$$K_i=\frac{c_i}{(p_2/p_1-1)}. \qquad (XV.70)$$

В некоторых металлокомплексных каталитических реакциях число элементарных стадий превышает две и кинетическое уравнение процесса усложняется. Однако если одна стадия является лимитирующей, то и в этом случае кинетическое уравнение при определенных упрощающих предположениях оказывается достаточно простым.

Так, например, рассмотренный в предыдущем параграфе вакер-процесс состоит из пяти стадий (не считая двух стадий регенерации катализатора, которые протекают быстро) [см. уравнение (XI.43)]. Лимитирующей стадией этого процесса является четвертая односторонняя стадия, состоящая из одной элементарной стадии превращения комплекса IV в комплекс V в результате реакции *цис*-внедрения внутри комплекса, которая протекает через четырехцентровое переходное состояние (отмечено $\neq$). Скорость этой стадии определяется уравнением

$$w=w_4=k_4c_{IV}, \qquad (XV.71)$$

где IV — концентрация промежуточного комплекса IV; концентрация растворителя (H_2O), который принимает участие в этой стадии, находится в избытке, поэтому его концентрация практически постоянна и включена в значение константы k_4.

Считая, что в предшествующих трех стадиях равновесие практически не нарушается [см. уравнение (XV.43)], т. е. константы скорости k_1, k_2 и k_3 (и обратные константы скорости k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}) значительно больше константы скорости k_4, можно записать

$$K_{III}=\frac{c_{IV}c_{H_2O}}{c_{III}};\quad K_{II}=\frac{c_{III}c_{Cl^-}}{c_{II}};\quad K_I=\frac{c_{II}c_{Cl^-}}{c_{I}c_{C_2H_4}}, \qquad (XV.72)$$

где c_I, c_{II}, c_{III} — концентрации комплексов I, II и III; K_I, K_{II}, K_{III} — константы равновесий стадий 1, 2 и 3; $c_{C_2H_4}$, c_{Cl^-}, $c_{H_3O^+}$ — концентрации C_2H_4, Cl^- и H_3O^+ соответственно.

Из уравнения (XV.72) находим

$$c_{IV}=\frac{K_{III}c_{III}}{c_{H_3O^+}};\quad c_{III}=\frac{K_{II}c_{II}}{c_{Cl^-}};\quad c_{II}=\frac{K_Ic_Ic_{C_2H_4}}{c_{Cl^-}}. \qquad (XV.73)$$

Выражая концентрацию c_{IV} последовательно через c_{III}, c_{II} и c_I, получаем вместо уравнения (XV.71)

$$w = k_4 \frac{K_{III}}{c_{H_3O^+}} \frac{K_{II}}{c_{Cl^-}} \frac{K_I c_1 c_{C_2H_4}}{c_{Cl^-}},$$

откуда суммарная скорость реакции, равная скорости лимитирующей стадии, имеет значение

$$w = \frac{k_4 K_I K_{II} K_{III} c_1 c_{C_2H_4}}{c_{Cl^-}^2 c_{H_3O^+}}. \qquad \text{(XV.74)}$$

Уравнение (XV.74) хорошо согласуется с опытом при $c_1 < 0{,}04$ моль/л.

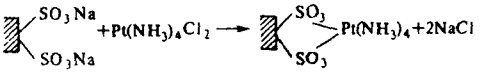
В ферментативных реакциях могут наблюдаться колебания концентраций и другие явления самоорганизации (см. Приложение I).

Перспективным направлением в развитии катализа является *гетерогенизированный металлокомплексный катализ*. Гетерогенизация металлокомплексных катализаторов заключается в том, что они закрепляются на твердом носителе (матрице). Это позволяет устранить один из основных недостатков гомогенного металлокомплексного катализа — необходимость отделения катализатора от реагентов после проведения процесса. Таким образом, гетерогенизированный металлокомплексный катализ занимает промежуточное положение между гомогенным и традиционным гетерогенным катализом. Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы называют также закрепленными, нанесенными, иммобилизованными, привитыми, гибридными.

Влияние носителя на каталитическую активность и селективность комплексов нельзя предсказать заранее. Носитель увеличивает стерические затруднения для координируемых молекул реактантов. Результатом закрепления катализатора на носителе может быть как повышение специфичности, так и понижение общей активности. Носитель можно рассматривать как макролиганд. При этом для каждого конкретного случая необходимо учитывать его электронное влияние на свойства гетерогенизируемого комплекса.

Носитель должен удовлетворять ряду требований. Связь комплекса с носителем должна быть максимально прочной, чтобы предотвращать его переход в реакционную среду при проведении каталитического процесса. Он должен быть химически и термически стабильным; иметь достаточно однородную поверхность; удельная поверхность носителя должна быть достаточно велика. К числу таких носителей относятся различные кремнеземы и полистирол или его сополимеры.

Существует несколько способов приготовления гетерогенизированных катализаторов. В качестве примера рассмотрим гетерогенизацию аммиачного комплекса платины (гомогенный катализатор) на катионите по ионообменному способу:



Основным недостатком гетерогенизированных (закрепленных) металлокомплексных катализаторов является их сравнительная (с традиционными гетерогенными катализаторами) нестабильность.

Причиной нестабильности может быть постепенное смывание в раствор, которое связано, например, с установлением различных равновесий в растворе с участием комплекса переходного металла или протекание химической реакции между компонентами реакционной смеси и фиксирующим комплекс

лигандом. Например, закрепленный на поверхности фосфин может окисляться в фосфиноксид в процессе приготовления катализатора. Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы более чувствительны (по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами) к отравлению молекулами продуктов и примесей.

Еще одно специфическое ограничение применимости этих катализаторов обусловлено недостаточным отводом теплоты от поверхности катализатора при проведении экзотермических реакций, так как носители, как правило, являются теплоизоляторами, а скорости реакций велики; может произойти перегрев катализатора и его деструкция.

Недостатком является также довольно сложная их регенерация, которая в каждом конкретном случае должна решаться особым способом.

Несмотря на некоторые недостатки, этот вид катализа в последние годы успешно развивается.

Ферменты также могут быть гетерогенизированы, т. е. химически связаны с полимерным носителем. Такие катализаторы называют *иммобилизованными ферментами*. Так, гексокиназа и глюкозо-6-фосфатизомераза были иммобилизованы на одном и том же полистирольном полимере для каталитического превращения глюкозы сначала в глюкозо-1-фосфат, а потом в глюкозо-6-фосфат. Изучение иммобилизации ферментов стимулируется их большой практической важностью. Широко используются такие методы иммобилизации, как образование химической ковалентной связи, ионное взаимодействие, солеобразование, внедрение в полимер. Можно ожидать дальнейшего усовершенствования этих методов с целью создания новых ценных катализаторов.

§ XV.6. Кислотно-основной катализ. Другие виды гомогенного катализа

Различают общий и специфический кислотно-основной катализ. Согласно общей (протонной) теории кислот и оснований кислотой является вещество, способное отщеплять протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон (Бренстед). В дальнейшем для конкретности будем рассматривать водные растворы.

Общий кислотно-основной катализ. Диссоциацию кислоты HA и основания B можно представить в виде следующих протолитических реакций с участием растворителя (H_2O):

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$
$$B + H_2O = BH^+ + OH^-$$

В общем кислотном катализе каталитическим действием кроме иона гидроксония (протона) обладают также недиссоциированная молекула кислоты (HA) и молекула растворителя (H_2O). Поэтому скорость лимитирующей стадии при общем кислотном гомогенном катализе состоит из трех слагаемых:

$$w = k_{эфф} c_S;\ k_{эфф} = k_{H_2O} c_{H_2O} + k_{HA} c_{HA} + k_{H_3O^+} c_{H_3O^+}. \qquad (XV.75)$$

Аналогично, в общем основном катализе получаем

$$w = k_{эфф} c_S;\ k_{эфф} = k_{H_2O} c_{H_2O} + k_B c_B + k_{OH^-} c_{OH^-}, \qquad (XV.76)$$

где c_S — исходное вещество. Общий кислотно-основной катализ имеет место в том случае, когда переход протона является замедленной стадией и сам катализатор (кислота или основание) участвует в лимитирующей стадии.

Рассмотрим двустадийную реакцию

$$S + HA \rightleftarrows SH^+ + A^- \qquad \text{(XV.77)}$$

$$SH^+ + A^- \xrightarrow{k_2} P + HA \text{ (лимитирующая стадия)} \qquad \text{(XV.78)}$$

Если 2-я стадия реакции (XV.78) является лимитирующей, то

$$w = k_2 c_{A^-} c_{SH^+}. \qquad \text{(XV.79)}$$

При этом первая стадия практически равновесна:

$$K = \frac{c_{SH^+} c_{A^+}}{c_S c_{HA}}; \; c_{A^-} c_{SH^+} = K c_{HA} c_S. \qquad \text{(XV.80)}$$

С учетом (XV.80) получим из (XV.79)

$$w = w_2 = k_2 K c_{HA} c_S = k_{HA} c_{HA} c_S = k_{эфф} c_S, \qquad \text{(XV.81)}$$

где $k_{эфф} = k_{HA} c_{HA}$; $k_{HA} = k_2 K$. В данном случае в выражение для общего кислотного катализа входит только одно слагаемое из трех, входящих в общее выражение (XV.75). Из уравнения (XV.81) следует, что в общем кислотном катализе имеет значение не только pH раствора, но и природа кислоты — катализатора.

Рассмотрим способ определения k_{HA} в уравнении (XV.75), которое перепишем в таком виде:

$$k_{эфф} = L + k_{HA} c_{HA}; \; L = k_{H_2O} c_{H_2O} + k_{H_3O^+} c_{H_3O^+}. \qquad \text{(XV.82)}$$

Если провести серию опытов при разной концентрации кислоты — катализатора HA и при постоянном pH раствора (буферный раствор), то величина L в уравнении (XV.82) будет постоянной и на графике в координатах $k_{эфф}$ — c_{HA} согласно (XI.82) получится прямая линия с угловым коэффициентом, равным k_{HA}. (Раствор предполагается разбавленным, поэтому c_{H_2O} — практически постоянная величина.) Для разных кислот — катализаторов угловой коэффициент и, следовательно, величина k_{HA} будут иметь разное значение. Имеются способы определения также k_{H_2O} и $k_{H_3O^+}$, входящих в уравнение (XV.75). В частном случае выражения для скорости реакции (XV.81) величина L из графика $k_{эфф}$ — c_{HA} будет равна нулю, так как $k_{эфф} = k_{HA} c_{HA}$ и слагаемые $k_{H_2O} c_{H_2O}$ и $k_{H_3O^+} c_{H_3O^+}$ равны нулю.

Для общего кислотно-основного катализа между константой скорости k каталитической реакции и константой ионизации K_a кислоты — катализатора (в случае общего кислотного катализа) или константой основности K_b основания — катализатора (в случае общего основного катализа) выполняется соотношение линейности, так называемое корреляционное соотношение Бренстеда [см. также уравнение (XV.30)]:

$$k = G_a K_a^{\alpha}; \; k = G_b K_b^{\beta}, \qquad \text{(XV.83)}$$

или в логарифмической форме

$$\ln k = \ln G_a + \alpha \ln K_a; \; \ln k = \ln G_b + \beta \ln K_b. \qquad \text{(XV.84)}$$

Эти соотношения хорошо подтверждаются опытом. Например, если для данной гомогенно-каталитической реакции использовать разные однотипные

кислоты — катализаторы, то на графике в координатах $\ln k - \ln K_a$, опытные точки располагаются на прямой линии в соответствии с уравнением (XV.84). Аналогичное соотношение наблюдается для оснований — катализаторов на графике $\ln k - \ln K_b$.

Специфический кислотно-основной катализ. Если катализатором-кислотой является только ион гидроксония H_3O^+, а катализатором-основанием — только ион гидроксила OH^-, катализ называют специфическим кислотно-основным. Он имеет место, когда в лимитирующей стадии реакции не принимают участие другие формы катализатора, кроме H_3O^+ и OH^-. Например, специфический кислотный катализ (S — субстрат)

$$S + H_3O^+ \rightleftarrows SH^+ + H_2O \qquad \text{(XV.85)}$$

$$SH^+ \xrightarrow{k_2} P + H_3O^+ \text{ (лимитирующая стадия)} \qquad \text{(XV.86)}$$

и специфический основной катализ

$$SH^+ + OH^- \rightleftarrows S + H_2O \qquad \text{(XV.87)}$$

$$S \xrightarrow{k_2} P + OH^- \qquad \text{(XV.88)}$$

Иногда механизм кислотно-основного катализа включает несколько стадий, например содержит стадию дегидратации

$$SOH + H_3O^+ \rightleftarrows SOH_2^+ + H_2O \qquad \text{(XV.89)}$$

$$SOH_2 \rightleftarrows S^+ + H_2O \qquad \text{(XV.90)}$$

$$S^+ \xrightarrow{k_3} P + H_3O^+ \text{ (лимитирующая стадия)} \qquad \text{(XV.91)}$$

Рассмотрим сначала специфический кислотный катализ по схеме (XV.85) и (XV.86) в разбавленном водном растворе. Если вторая стадия (XV.86) лимитирующая, то

$$w = w_P = k_2 c_{SH^+}. \qquad \text{(XV.92)}$$

Активная форма SH составляет некоторую долю $\chi = c_{SH^+}/c_S$ от общей концентрации исходного вещества (субстрата) в растворе. Если равновесие в первой стадии (XV.85) устанавливается быстро, то соотношение активностей практически не отличается от равновесного и определяется константой основности

$$K = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a'_S a_{H_3O^+}}. \qquad \text{(XV.93)}$$

Если раствор разбавленный, то активности a_{SH^+} и a'_S можно заменить концентрациями, а активность воды принять равной единице. Кроме того, если концентрация исходного вещества (S) значительно больше концентрации катализатора (H_3O^+), то равновесную концентрацию исходного вещества можно считать практически равной его общей концентрации:

$$c'_S = c_S - c_{SH} \simeq c_S.$$

С учетом этих упрощений выражение (XV.93) примет вид

$$K_b = \frac{c_{SH^+}}{c_S a_{H_3O^+}} \approx 1;\ c_{SH^+} = K_b a_{H_3O^+} c_S. \qquad \text{(XV.94)}$$

Подставляя уравнение (XV.94) в (XV.92), получаем для кинетического уравнения специфического кислотного катализа выражение

$$w = k_{эфф} c_S; \qquad \text{(XV.95)}$$

$$k_{эфф} = k_2 K_b a_{H_3O^+};\ \ln k_{эфф} = \ln k_2 K_b - \text{pH}, \qquad \text{(XV.96)}$$

где $k_{эфф}$ — эффективная константа специфического кислотного катализа.

Аналогичные математические преобразования для специфического основного катализа (в разбавленном растворе) приведут к кинетическому уравнению $w = k_{эфф} c_S$;

$$k_{эфф} = k_2 K_я a_{OH^-};\ \ln k_{эфф} = \lg k_2 K_я K_W + \text{pH}, \qquad \text{(XV.97)}$$

где $K_я = c_S/(c_{SH^+} c_{OH^-})$ — константа ионизации в первой равновесной стадии [см. уравнение (XV.87)].

Гидролиз уксусноэтилового эфира подчиняется закономерностям специфического как кислотного, так и основного катализа. Поэтому график в координатах $\lg k_{эфф} - \text{pH}$ согласно уравнениям (XV.96) и (XV.97) будет иметь вид двух прямых с угловыми коэффициентами -1 и $+1$ (рис. XV.8).

Если специфический кислотный катализ происходит в концентрированной кислоте, ряд упрощений, которые упоминались ранее, делать нельзя и расчеты усложняются. Константы основности нужно представить в виде уравнения (XV.93), откуда

$$\frac{c_{SH^+}}{c'_S} = K_b \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_b h_0, \qquad \text{(XV.98)}$$

$$h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}, \qquad \text{(XV.99)}$$

где $c'_S = c_S - c_{SH^+}$ — концентрация непротонированной (неактивной) формы исходного вещества в равновесной стадии [см. уравнение реакции (XV.85) γ_S, γ_{SH^+} — коэффициенты активности; a_{H_2O} — активность воды (растворителя), которая в концентрированном растворе отличается от единицы; h_0 — кислотность среды. Величину $H_0 = -\lg h_0$ называют *функцией кислотности*; в концентрированных растворах она заменяет pH раствора. С учетом уравнения (XV.98) для степени диссоциации получаем

$$\alpha = \frac{c_{SH^+}}{c_S} = \frac{c_{SH^+}}{c'_S + c_{SH^+}} = \frac{K_b h_0}{1 + K_b h_0} \qquad \text{(XV.100)}$$

и

$$c_{SH^+} = \frac{K_b h_0}{1 + K_b h_0} c_S. \qquad \text{(XV.101)}$$

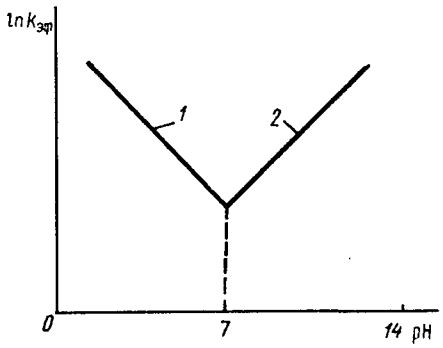


Рис. XV.8. Влияние pH водного раствора на эффективную константу скорости специфического кислотно-основного катализа гидролиза уксусно-этилового эфира:

1 — кислотный катализ; *2* — основной катализ

Подстановка уравнения (XV.101) в (XV.92) дает

$$w=\frac{k_2K_bh_0}{1+K_bh_0}c_S=k_{эфф}c_S; \qquad \text{(XV.102)}$$

$$k_{эфф}=\frac{k_2K_bh_0}{1+K_bh_0}. \qquad \text{(XV.103)}$$

Для того чтобы определить k_2 и K_b, преобразуем уравнение (XV.103) к виду

$$\frac{1}{k_{эфф}}=\frac{1}{k_2}+\frac{1}{k_2K_b}\frac{1}{h_0}. \qquad \text{(XV.104)}$$

График, построенный по опытным данным в координатах $1/k_{эфф}-1/h_0$, в случае соответствия этой модели реальной кинетике процесса должен изображаться прямой линией. Зная угловой коэффициент прямой и отрезок на оси ординат, можно вычислить k_2 и K_b.

§ XV.7. Гомогенный катализ в газовой фазе

Гомогенно-каталитические реакции в газовой фазе протекают обычно по механизму цепных реакций. Примером может служить гомогенный катализ цепной реакции окисления монооксида углерода в диоксид углерода в присутствии следов водяного пара. Реакция начинается с образования атома кислорода (активного центра):

$$CO+O_2 \rightarrow CO_2+\dot{O}$$

При отсутствии паров воды цепная реакция не развивается, так как активный центр $\dot{O}$ не регенерируется:

$$\dot{O}+CO+M \rightarrow CO_2+M$$

где M — инертная частица (например, стенка сосуда или примесь в газе), которой передается избыточная энергия. Могут быть и другие реакции с участием активного центра $\dot{O}$, приводящие к обрыву цепи.

В присутствии следов водяного пара в газовой смеси активный центр $\dot{O}$ вступает в реакцию с молекулой H_2O, в связи с чем протекает разветвленная цепная реакция с регенерацией активных центров $\dot{O}H$, $\dot{H}$ и $\dot{O}$:

$$CO+O_2 \rightarrow CO_2+\ddot{O} \qquad \text{(а)}$$

$$\ddot{O}+H_2O \rightarrow 2\dot{O}H \qquad \text{(б)}$$

$$CO+\dot{O}H \rightarrow CO_2+\dot{H} \qquad \text{(в)}$$

$$O_2+\dot{H} \rightarrow \dot{O}H+\dot{H} \qquad \text{(г)}$$

$$H_2+\ddot{O} \rightarrow \dot{O}H+\dot{H} \qquad \text{(д)}$$

$$CO+\dot{O}H \rightarrow CO_2+H \qquad \text{(в)}$$

. . . . . .

$$\dot{H}+\dot{H}+M \rightarrow H_2+M \quad (е)$$

$$\ddot{O}+\ddot{O}+M \rightarrow O_2+M \quad (ж)$$

$$CO+\ddot{O}+M \rightarrow CO_2+M \quad (з)$$

$$H+\dot{O}H+M \rightarrow H_2O+M \quad (и)$$

В стадиях (а) и (б) возникают частицы $\ddot{O}$ и $\dot{O}H$, которые участвуют в разветвленной цепной реакции [стадии (в), (г), (д), (в)...]. В стадиях (е), (ж), (з), (и) происходит обрыв цепи. В стадии (и) регенерируются молекулы катализатора H_2O, который, таким образом, к концу реакции остается без изменения. Механизм гомогенного катализа рассматриваемой цепной реакции можно считать в основных чертах доказанным, так как промежуточные активные частицы $\dot{O}H$, $\dot{H}$, $\dot{O}$ обнаружены при помощи новых физических методов (ЭПР, ИК-спектроскопия).

Глава XVI

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гетерогенном катализе катализатор представляет собой твердое тело, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или в растворе.

Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного. Атомы или группы атомов на поверхности твердого катализатора образуют с реагирующими веществами активированные комплексы или неустойчивые промежуточные соединения. Вследствие этого снижается энергия активации и реакция ускоряется в том или в другом термодинамически возможном направлении. Нужно учитывать также изменение энтропии активации активированного комплекса с участием катализатора. Однако механизм процесса в гетерогенном катализе сложнее, чем в гомогенном. Это объясняется, в частности, адсорбцией реагирующих веществ на поверхности твердого тела и десорбцией продуктов с его поверхности при гетерогенно-каталитическом процессе.

§ XVI.1. Гетерогенные катализаторы

По способу осуществления различают гетерогенно-каталитические процессы с неподвижным катализатором, когда его используют в виде достаточно крупных гранул (0,3 — 1,0 см), и с подвижным (плавающим, диспергированным или псевдоожиженным), когда его применяют в измельченном виде, причем катализатор способен перемещаться под влиянием потока реагентов.

Рассмотрим некоторые особенности гетерогенных катализаторов.

Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недеятельным, может иногда сильно повысить активность катализатора. Такие вещества называют *промоторами* или *модификаторами*. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества: максимальная активность катализатора наблюдается при определенном составе промотированных катализаторов. Промоторы влияют на состояние поверхности катализатора — они способствуют сохранению активных мест на поверхности и изменяют их распределение по энергиям адсорбции.

Промоторы добавляют к катализатору на соответствующей стадии его приготовления. Например, железный катализатор, применяющийся при получении водорода по реакции

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

промотируют введением добавок хрома и тория. Для этого в раствор нитрата железа (II) вводят соответствующее количество дихромата аммония и нитрата тория. В результате их совместной кристаллизации при выпаривании раствора, разложения прокаливанием до оксидов и восстановления водородом получается промотированный железный катализатор, содержащий в поверхностном слое все три металла: железо, хром и торий.

Различают *структурообразующие* и *модифицирующие промоторы*. Структурообразующие промоторы стабилизируют активную фазу катализатора по отношению к нагреванию или другим воздействиям; они препятствуют термической рекристаллизации (укрупнению кристаллов) катализатора. Модифицирующие промоторы (модификаторы) изменяют строение и химический состав активной фазы. В зависимости от концентрации одни и те же добавки могут оказывать как промотирующее, так и отравляющее действие.

От промотирования (или модифицирования) следует отличать смешанные катализаторы. Смешанные катализаторы состоят из компонентов, каждый из которых обладает каталитической активностью к данной реакции. Они могут существенно отличаться по каталитической активности от исходных компонентов. Например, реакция разложения гипохлорита натрия на хлорид и хлорат натрия в водном растворе катализируется гидроксидами никеля, меди и железа. При этом скорость реакции равна (в условных единицах) 700, 100 и 100 соответственно. При применении смешанного катализатора, содержащего 70% гидроксида никеля и по 15% гидроксидов меди и железа, скорость реакции повышается до 1200 условных единиц.

Срок службы катализаторов зависит от многих факторов: главные из них — отравление и старение. Присутствие в реагирующей смеси некоторых веществ, часто в совершенно ничтожном количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называют каталитическими ядами, а само явление — отравление катализатора. К типичным каталитическим ядам относятся: соединения серы H_2S, CS_2, тиофен, тиоспирты, синильная кислота; монооксид углерода, свободные галогены, ртуть и соли ртути ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$); соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Действие ядов зависит от природы катализатора. Так, например, платиновый катализатор, применяющийся в контактном способе производства серной кислоты, очень чувствителен к наличию в реакционных газах самых незначительных количеств мышьяковистых соединений, которые получаются при обжиге колчеданов; катализатор быстро теряет свою активность.

Скорость каталитического окисления аммиака на платине кислородом воздуха при получении азотной кислоты уменьшается даже при очень малом содержании в газовой смеси фосфида водорода, сероводорода или ацетилена. Например, выход продуктов реакции окисления аммиака (оксидов азота) на платиновом катализаторе при 1020 К равен 94%, если применяют чистый аммиак, чистый воздух, свежий катализатор и т. д. Если в газовой смеси содержится 0,0002% (об) фосфида водорода, то выход аммиака в тех же условиях быстро снижается до 3% и менее. При синтезе аммиака из азота и водорода в качестве катализатора применяется железо; 0,01% серы в железе заметно снижает каталитическую активность железа, а при 0,1% серы железо полностью теряет каталитические свойства. Каталитические яды ограничивают, снижают срок службы катализаторов. В технологии очень важно тщатель-

но предохранять катализаторы от отравления, предъявляя специальные требования к аппаратуре и очистке исходных веществ.

Иногда действие яда удается использовать для ведения процесса в желательном направлении. Так, например, гидрирование хлористого бензоила в бензольном растворе над платиной приводит через ряд последовательных стадий к образованию толуола:

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3$$

хлористый бензоил — бензальдегид — бензиловый спирт — толуол

Между тем отравление платины небольшим количеством соединений серы, например подмешиванием их к исходной смеси или употреблением в качестве растворителя неочищенного бензола, позволяет с хорошим выходом остановить реакцию на стадии получения наиболее ценного продукта — бензальдегида.

Снижение активности катализатора может вызываться не только каталитическими ядами, но и старением катализатора, которое обусловлено рядом причин: образованием из тонко раздробленной, термодинамически неустойчивой активной структуры в процессе рекристаллизации стабильной крупнокристаллической структуры с меньшей поверхностью; процессами перекристаллизации в поверхностном слое — в особенности при проведении реакции при высоких температурах; отложением на поверхности катализаторов продуктов, полученных при протекании каких-либо побочных процессов; изменением структуры или химического состава носителя (см. далее).

При практическом использовании катализаторы часто наносят на поверхность твердых тел с развитой поверхностью, так называемых носителей. В качестве носителей обычно употребляют древесный уголь, кокс, силикагель, алюмогель, асбест, пемзу, кизельгур, стекло, фарфор, сульфат бария и др. Функции носителя не ограничиваются только экономией катализатора, что имеет значение для таких дорогих катализаторов, как платина, палладий, золото, серебро, осмий и иридий. Носитель способен влиять на активность и избирательность катализатора, проявляя определенный промотирующий эффект, а также способен резко повышать устойчивость нанесенных или адсорбционных катализаторов к спеканию при температурном воздействии и к отравлению ядами по сравнению с массивными металлическими катализаторами.

Спеканием катализатора называется уменьшение истинной поверхности катализатора и ее удельной активности. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора. Это позволяет повышать температуру проведения процесса, ускорять реакцию и повышать выход продукта реакции.

По типу реакций, которые на них осуществляются, гетерогенные катализаторы подразделяют на окислительно-восстановительные и кислотно-основные. По своей природе наиболее важные промышленные гетерогенные катализаторы представляют собой металлы, сплавы металлов, оксиды и смеси оксидов (шпинели). Используются и другие химические соединения.

Важным классом оксидных кислотно-основных гетерогенных катализаторов являются цеолиты, которые по химическому составу являются алюмосиликатами. Их особенностью являются очень большие параметры кристаллической решетки, благодаря чему молекулы реагирующих веществ могут диффундировать внутрь кристалла катализатора и каталитическая реакция осуществляется при участии почти всех его внутренних атомов. Путем специальной обработки катионы натрия, входящие в состав цеолита, могут быть

заменены на ионы водорода, что придает ему сильно кислотные свойства и делает активным катализатором кислотно-основного взаимодействия. Это позволяет создать на основе кристаллических цеолитов очень активные катализаторы крекинга углеводородов. В состав цеолитов легко вводить катионы переходных металлов и получать таким путем катализаторы полифункционального действия с равномерным и очень близким расположением металлических и кислотных активных центров. Примером могут служить никель-цеолитные катализаторы гидрокрекинга.

§ XVI.2. Адсорбция на поверхности катализатора

Адсорбцией называется поглощение (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы — *адсорбатом*. Различают два вида адсорбции: физическую и активированную, или хемосорбцию.

При *физической адсорбции* молекулы газа связаны с атомами поверхности твердого тела слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (дисперсионными, индукционными и ориентационными). Физическая адсорбция — обратимый процесс.

Активированная адсорбция, или *хемосорбция*, обусловлена химическими, валентными силами между адсорбированными молекулами и атомами поверхности твердого тела. Хемосорбция необратима и сопровождается большими тепловыми эффектами, доходящими до 400 кДж/моль и более. Например, при физической адсорбции кислорода на угле при 68 К его теплота адсорбции равна 15,5 кДж/моль, причем адсорбция обратима. При хемосорбции кислорода (при 273 К) его теплота адсорбции возрастает до 300 кДж/моль. Несмотря на удаление кислорода из газовой фазы путем эвакуирования газа из пространства над углем, хемосорбированный кислород остается на поверхности угля.

С увеличением температуры физическая адсорбция и хемсорбция в соответствии с принципом подвижного равновесия уменьшаются, так как адсорбция сопровождается выделением теплоты. На рис. XVI.1 показана зависимость адсорбции монооксида углерода на металлическом палладии от температуры (при давлении 200 гПа). При низких температурах происходит физическая адсорбция; при повышении температуры она уменьшается (кривая *AB*). Дальнейшее повышение температуры сопровождается быстрым увеличением адсорбции, так как при этом ускоряется процесс перехода от физической адсорбции к хемосорбции. Участок кривой *CD* описывает хемосорбцию CO, которая с ростом температуры уменьшается. Участок кривой *BC* неравновесный, переходный от физической адсорбции к хемосорбции. В зависимости от скорости нагревания образца и изменения других условий участок *BC* может иметь различную форму.

Способностью к хемосорбции обладают молекулы с высоким запасом энергии. Хемосорбированные молекулы на поверхности твердого тела представляют собой поверхностные химические соединения, которые по своим свойствам сильно отличаются от аналогиченых объемных химических соединений.

Зависимость равновесного количества адсорбата на поверхности твердого тела от давления газа (или от концентрации вещества в растворе) при постоянной температре называется *изотермой адсорбции*. Простейшей изотермой адсорбции является так называемая изотерма адсорбции Лэнгмюра (модель идеального адсорбированного слоя). При выводе изотермы адсорбции Лэнгмюра делается ряд упрощающих предположений: 1) все места на поверхности

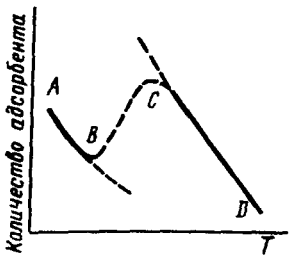


Рис. XVI.1. Зависимость физической адсорбции и химосорбции углерода на палладии от температуры

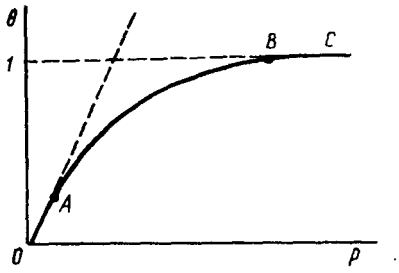


Рис. XVI.2. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

твердого тела, на которых происходит адсорбция, энергетически равноценны; 2) между адсорбированными частицами отсутствует взаимодействие; 3) на одно место (на один активный центр поверхности) приходится одна частица (нет диссоциации и ассоциации при адсорбции).

Скорость адсорбции вещества (адсорбата) пропорциональна поверхности катализатора (адсорбента) s, доле его свободной поверхности $1-\Theta$ и давлению p вещества в объеме газа:

$$w_{\text{а}} = sk_{\text{а}}(1-\Theta)p, \qquad \text{(XVI.1)}$$

где $k_{\text{а}}$ — константа скорости адсорбции; Θ — доля поверхности адсорбента, занятая частицами адсорбата.

Скорость десорбции адсорбата пропорциональна поверхности адсорбента и доле его занятой поверхности:

$$w_{\text{д}} = sk_{\text{д}}\Theta, \qquad \text{(XVI.2)}$$

где $k_{\text{д}}$ — константа скорости десорбции. При равновесии скорость адсорбции равна скорости десорбции: $w_{\text{а}} = w_{\text{д}}$. Приравнивая правые части уравнений (XVI.1) и (XVI.2), получаем

$$sk_{\text{а}}(1-\Theta)p = sk_{\text{д}}\Theta.$$

Обозначая $b = k_{\text{а}}/k_{\text{д}}$, преобразуем это выражение к виду

$$b(1-\Theta)p = \Theta,$$

или

$$\Theta = \frac{bp}{1+bp}, \qquad \text{(XVI.3)}$$

где b — адсорбционный коэффициент.

Это выражение называется *уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра*. Количество адсорбата при справедливости уравнения Лэнгмюра (модели идеального адсорбированного слоя) пропорционально доле Θ поверхности адсорбента (катализатора), занятой адсорбированным веществом.

Зависимость доли занятой поверхности Θ от давления вещества в объеме газа представлена на рис. XVI.2. При достаточно слабой адсорбции (Θ мало)

или при низком давлении пара адсорбата (p мало) можно считать $1+bp\approx 1$ и из (XVI.3) получаем:

$$\Theta = bp. \qquad \text{(XVI.4)}$$

При этих условиях степень заполнения поверхности мала и пропорциональна давлению вещества в объеме газа. Эта область давлений называется областью Генри (рис. XVI.2; участок OA). При сильной адсорбции или высоком давлении (b или p велико) и $1+bp\approx bp$ из уравнения (XVI.3) получаем $\Theta=1$. Это означает, что все активные центры на поверхности твердого тела полностью заполнены адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение парциального давления вещества в газовой смеси не влияет на его количество, адсорбированное на поверхности твердого тела (рис. XVI.2, участок BC). Степень заполнения Θ веществом поверхности катализатора и количество a (молей) вещества, адсорбированного на этой поверхности, связаны очевидным соотношением

$$\Theta = \frac{a}{a_0}, \qquad \text{(XVI.5)}$$

где a_0 — максимальное количество адсорбированного вещества при степени заполнения $\Theta=1$.

Если на поверхности твердого тела адсорбируется смесь газов, то степень заполнения Θ поверхности твердого тела i-м газом рассчитывается по уравнению

$$\Theta_i = \frac{b_i p_i}{1+\sum\limits_k b_i p_i}, \qquad \text{(XVI.6)}$$

где сумма берется по всем k компонентам газовой смеси.

Различные участки (атомы, молекулы) поверхности твердого тела могут быть энергетически неравноценны. Это обнаруживается, например, при опытной проверке уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра. Из уравнений (XVI.3) и (XVI.5) получим

$$\frac{a}{a_0} = \frac{bp}{1+bp}, \qquad \text{(XVI.7)}$$

или

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{ba_0} + \frac{p}{a_0}. \qquad \text{(XVI.8)}$$

Из этого уравнения следует, что зависимость p/a от p должа быть линейной при справедливости предположения об энергетической равноценности всех участков поверхности, которое делалось при выводе уравнения (XV.7). Однако на опыте эта зависимость часто имеет вид кривой.

Энергетическую неравноценность адсорбционных мест поверхности можно также установить, например, при помощи так называемого дифференциально-изотопного метода. На поверхности твердого тела адсорбируют последовательно две одинаковые порции газа разного изотопного состава, а затем часть газа десорбируют с поверхности и определяют его изотопный состав. При энергетической равноценности адсорбционных мест состав десорбированного газа должен быть средним между составом первой и второй адсорбированной порцией газа. Если адсорбционные места на поверхности твердого тела энер-

гетически неравноценны, то изотопный состав десорбированного газа должен отличаться от среднего. Результаты, полученные этим методом, показывают, что во многих случаях адсорбционные места на поверхности твердого тела оказываются неравноценными по энергии (по теплоте адсорбции).

Энергетическая неравноценность активных мест на поверхности катализатора приводит также к тому, что теплоты адсорбции и энергии активации десорбции существенно зависят от степени покрытия поверхности адсорбированным веществом. Причина этого может заключаться, во-первых, в первоначальном различии расположения атомов на поверхности (различные кристаллографические индексы граней кристалла, ребра, углы, дислокации, дефекты, примеси). Этот фактор называют биографической неоднородностью катализатора. Во-вторых, во взаимодействии между собой адсорбированных частиц или влиянии ранее адсорбированных частиц на электронные свойства катализатора. Этот фактор называют индуцированной неоднородностью катализатора.

Неоднородность существенно влияет на равновесие и кинетические зависимости адсорбционно-десорбционного процесса. Для биографически неоднородной поверхности модель идеального адсорбированного слоя (изотерма адсорбции Лэнгмюра) применяется лишь к бесконечно малой доле участков поверхности, характеризующейся одинаковыми свойствами. Затем принимается некоторое распределение неоднородности и осуществляется интегрирование по всем видам участков катализатора в пределах от Q_{min} до Q_{max} теплот адсорбции. Полученное уравнение для доли занятой поверхности имеет вид

$$\Theta = \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \Theta_Q \rho(Q)\,\mathrm{d}Q;\ \Theta_Q = \frac{b_0 e^{-Q/RT} p}{1 + b_0 e^{-Q/RT} p}, \qquad \text{(XVI.9)}$$

где Q — теплота адсорбции; Θ_Q — доля заполненных мест поверхности с теплотой адсорбции Q; $\rho(Q)$ — функция распределения адсорбционных мест по теплотам адсорбции; $b_0 e^{-Q/RT} = b$.

Если адсорбционные центры равномерно распределены по всем значениям теплот адсорбции Q, то функция распределения имеет вид

$$\rho(Q) = A = \text{const}.$$

При среднем заполнении поверхности адсорбатом справедлива так называемая логарифмическая изотерма (А. Н. Фрумкин, М. М. Темкин):

$$\Theta = ART \ln b_{max} p, \qquad \text{(XVI.10)}$$

где b_{max} — адсорбционный коэффициент при наибольшей теплоте адсорбции.

Если функция распределения $\rho(Q)$ — экспоненциальная, то

$$\rho(Q) = B^* e^{-mQ},$$

где B^* и m — постоянные коэффициенты, то при среднем заполнении поверхности адсорбатом из уравнения (XVI.9) получается изотерма Фрейндлиха:

$$\Theta = Bp^{1/n}, \qquad \text{(XVI.11)}$$

где $B = \frac{B^*}{m} b^{mRT}$; $\frac{1}{n} = mRT$.

Что касается моделей, учитывающих индуцированную неоднородность, то в них используются различные физические представления о взаимодействии между собой адсорбированных частиц. Так, в электростатической модели Будара слой хемосорбированных частиц описывается как заряженный конденсатор. Разность потенциалов между обкладками этого конденсатора зависит от степени покрытия поверхности. В модели диполь-дипольного взаимодействия учитывается взаимодействие дискретных зарядов адсорбированных частиц. Наконец, в модели поверхностного электронного газа (М. И. Темкин) принимается, что адсорбция газа на поверхности катализатора меняет электронную плотность в слое, непосредственно прилегающем к поверхности. Вследствие этого с ростом заполнения меняется энергия активации. Учет изменения теплоты реакции и ее энергии активации с ростом степени покрытия — отличительная черта моделей индуцированной неоднородности.

В дальнейшем будем рассматривать только простейшую модель идеального адсорбированного слоя и соответственно описывающее его уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра.

§ XVI.3. Макрокинетика гетерогенного катализа

Процессы, происходящие в гетерогенном катализе, весьма разнообразны, поэтому дать общую схему математического описания процесса весьма затруднительно. Сложность структуры гетерогенного катализа, как одного из процессов химической технологии, проявляется в том, что составляющие его процессы протекают на разных уровнях. Один из наиболее разработанных способов описания химико-технологических процессов — это иерархическая структура математической модели (М. Г. Слинько). Модель строится путем последовательного перехода в описании процесса с одного уровня на другой. Выделим в гетерогенно-каталитическом процессе пять уровней.

1. Молекулярный уровень. Описание процессов, протекающих в масштабе порядка расстояния между двумя молекулами,— это закономерности химической кинетики.

2. Уровень малого объема. На этом уровне объектом описания является процесс на одном зерне катализатора. Здесь закономерности предыдущего уровня уже недостаточны. Необходимо дополнить их закономерностями процессов тепло- и массопереноса в зерне.

3. Уровень рабочей зоны аппарата — это слой гетерогенного катализатора. На этом уровне необходимо учитывать эффекты, связанные с характером движения потока.

4. Уровень аппарата. При переходе на него учитывают число, конфигурацию, взаимную связь и взаимное расположение рабочих зон, например несколько слоев катализатора в аппарате.

5. Уровень агрегата. Здесь учитываются взаимные связи между аппаратами.

Математическое описание уровней 3 — 5 рассматривается в химической технологии и выходит за рамки курса физической химии. Математический анализ одновременного протекания химической реакции и процессов переноса на поверхности в зерне катализатора — предмет макрокинетики гетерогенного катализа.

В § XVI.4 — XVI.7 будут рассмотрены математические закономерности первого и второго уровней, т. е. закономерности одновременного протекания процессов химической кинетики и массопереноса с учетом адсорбционных явлений. Закономерности теплопереноса выходят за рамки программы курса физической химии.

Гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд стадий: диффузия исходных веществ из потока к внешней поверхности катализатора; диффузия исходных веществ в порах зерна катализатора; адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора; собственно химическая реакция; десорбция продуктов с поверхности катализатора; диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора (к поверхности пор); диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Любая из этих стадий может контролировать процесс. Таким образом, кинетические закономерности гетерогенно-каталитического процесса могут контролироваться как законами собственно химической кинетики, так и закономерностями массопереноса и законами адсорбции.

В связи с этим различают пять основных кинетических областей работы гетерогенного катализатора: 1) *внешнекинетическая область*; скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора; 2) *адсорбционная область*; скорость процесса определяется адсорбцией исходного вещества или десорбцией продукта реакции; 3) *внешнедиффузионная область*; скорость процесса лимитируется скоростью диффузии исходных веществ из потока к внешней поверхности катализатора или скоростью диффузии продуктов реакции от нее в поток; 4) *внутридиффузионная область*; скорость процесса контролируется диффузией исходных веществ от внешней поверхности зерна к его внутренней поверхности, или диффузией продуктов реакции в обратном направлении. Скорость диффузии, как будет показано ниже, зависит в данном случае от кинетических параметров реакции; 5) *внутрикинетическая область*; скорость процесса определяется скоростью химической реакции, протекающей на поверхности пор зерна, т. е. на его внутренней поверхности. Строгие границы между этими областями работы катализатора отсутствуют; они перекрываются промежуточными (переходными) областями, в которых сочетаются закономерности разных областей.

§ XVI.4. Внешнекинетическая область гетерогенного катализа

Рассмотрим кинетику гетерогенно-каталитической реакции на однородной поверхности (модель идеального адсорбционного слоя). Аналогом закона действующих масс здесь выступает закон действующих поверхностей, согласно которому скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций исходных веществ в степени, равной стехиометрическим коэффициентам, с которыми они входят в уравнение этой реакции (стадии). Поверхностную концентрацию обычно заменяют пропоциональной ей величиной — степенью заполнения поверхности данным реагентом. Во внешнекинетической области на стадиях адсорбции и десорбции достигается равновесие и долю занятой веществом однородной поверхности можно найти из изотермы Лэнгмюра. Получаемые при этом уравнения называют кинетикой Лэнгмюра — Хиншельвуда.

Рассмотрим одностороннюю элементарную гетерогенно-каталитическую мономолекулярную реакцию, когда реагенты находятся в газовой фазе:

$$AS^* \xrightarrow{k} BS^* + ZS^* \qquad \text{(XVI.12)}$$

где AS^*, BS^* и ZS^* обозначает, что реагенты A, B, Z участвуют в поверхностной реакции на катализаторе, находясь в адсорбированном состоянии на активных центрах; S^* — активный центр на поверхности катализатора. Если эта реакция протекает в кинетической области, то ее скорость лимитирует

процесс и, согласно закону действующих поверхностей, равна $w=k\Theta_A$. Подставляя в это выражение уравнение (XVI.6), получаем

$$w=\frac{kb_Ap_A}{1+b_Ap_A+b_Bp_B+b_Zp_Z}, \qquad \text{(XVI.13)}$$

где p_A, p_B, p_Z — парциальные давления реагентов в потоке газа.

В разных частных случаях это уравнение упрощается. 1. При малом заполнении поверхности всеми реагентами (область Генри) можно пренебречь в знаменателе слагаемыми b_Ap_A, b_Bp_B и b_Zp_Z и уравнение упрощается: $w=kb_Ap_A$.

В начальном периоде протекания реакции или при слабой адсорбции продуктов реакции можно пренебречь в знаменателе слагаемыми b_Bp_B и b_Zp_Z и уравнение (XVI.13) принимает вид

$$w=\frac{kb_Ap_A}{1+b_Ap_A}.$$

Это уравнение в ограниченном интервале изменения парциального давления p_A можно интерполировать выражением $w=k'p_A^n$, где n — дробный наблюдаемый порядок реакции.

3. Для мономолекулярных реакций основного органического синтеза более типичен случай, когда, ввиду большой основности или ненасыщенности, один из продуктов реакции (например, вода, олефин и т. д.) адсорбируется на катализаторе сильнее, чем другие вещества. Тогда в знаменателе можно пренебречь слагаемыми b_Ap_A и b_Zp_Z или $1+b_Ap_A+b_Zp_Z$ по сравнению с b_Bp_B и уравнение (XVI.13) преобразуется к виду

$$w=\frac{kb_Ap_A}{1+b_Bp_B} \quad \text{или} \quad w=\frac{kb_Ap_A}{b_Bp_B}. \qquad \text{(XVI.14)}$$

Этот случай характеризуется торможением процесса образующимися продуктами. Уравнению (XVI.14) подчиняются, например, процессы дегидрирования *н*-бутана в *н*-бутен, спиртов в альдегиды и др.

Для двусторонней элементарной мономолекулярной реакции или стадии

$$AS^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BS^*$$

скорости прямой и обратной реакции описываются выражением (вывод опускаем)

$$w=\frac{k_1b_Ap_A-k_{-1}b_Bp_B}{1+b_Ap_A+b_Bp_B}. \qquad \text{(XVI.15)}$$

В случае элементарной лимитирующей бимолекулярной реакции или стадии $AS^*+YS^* \xrightarrow{k} BS^*$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w=kQ_AQ_Y=\frac{kb_Ab_Yp_Ap_B}{(1+b_Ap_A+b_Yp_Y+b_Bp_B)^2}.$$

В зависимости от относительной величины слагаемых в знаменателе для этой реакции также возможен ряд частных случаев, которые мы не будем рассматривать.

В полученных уравнениях $k_{эфф}$ равны kb, kb_Ab_Y и включают адсорбционные коэффициенты, зависимость которых от температуры имеет вид, например, для вещества А

$$b_A = b_{A,0} e^{-\frac{\Delta H_{адс}}{RT}}, \qquad \text{(XVI.16)}$$

где $\Delta H_{адс}$ — энтальпия адсорбции вещества A. Поэтому их зависимость от температуры является сложной. Например, в уравнении для скорости реакции (XVI.13)

$$kb_A = k_0 b_{A,0} e^{-\frac{E+\Delta H_{адс}}{RT}}.$$

Поскольку $\Delta H_{адс}$ имеет отрицательное значение, которое по абсолютной величине может быть больше истинной энергии активации E, сумма слагаемых $E+\Delta H_{адс}$ (наблюдаемая энергия активации) может иметь даже отрицательное значение, и тогда kb_A уменьшается с повышением температуры. Из-за большой теплоты адсорбции в случае ненасыщенных исходных веществ наблюдаемая энергия активации реакций гидрирования (например, $C_2H_4+H_2 \rightarrow C_2H_6$) невелика и составляет всего 30 — 50 кДж/моль.

Для сложных реакций более удобный и общий способ вычисления долей занятых поверхностей Θ_i состоит не в прямом использовании изотермы адсорбции, а в применении равенства адсорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности. Из уравнений (XVI.1) и (XVI.2) при $s=1$ получаем для i-го вещества

$$k_{а,\,i} p_i \Theta_0 = k_{д,\,i} \Theta_i,$$

где $\Theta_0 = 1 - \Theta_i$ — доля свободной поверхности; $k_{а,\,i}$ и $k_{д,\,i}$ — константы скорости адсорбции и десорбции. Отсюда

$$\Theta_i = b_i p_i \Theta_0, \qquad \text{(XVI.17)}$$

где $b_i = k_{а,\,i}/k_{д,\,i}$.

Рассмотрим сложную химическую реакцию, состоящую из двух последовательных мономолекулярных стадий:

$$AS^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} XS^*; \quad XS^* \xrightarrow{k_2} BS^* \qquad \text{(XVI.18)}$$

где X — промежуточное вещество. Считаем, что все три реагента адсорбированы на поверхности катализатора. Скорости обеих стадий определяются выражениями

$$w_1 = k_1 \Theta_A - k_{-1} \Theta_X \text{ и } w_2 = k_2 \Theta_X, \qquad \text{(XVI.19)}$$

где Θ_A и Θ_X — доля поверхности катализатора, занятая веществом А и Н, пропорциональная поверхностной концентрации a_A и a_X этих веществ. Считаем, что реакция протекает в квазистационарном режиме, поэтому скорость образования вещества X равна $d\Theta_X/dt = 0$ или

$$k_1\Theta_A - k_{-1}\Theta_X - k_2\Theta_X = 0; \quad \Theta_X = \frac{k_1\Theta_A}{k_{-1}+k_2}. \tag{XVI.20}$$

Подставим уравнение (XVI.20) в (XVI.19):

$$w = w_1 = w_2 = k_2\Theta_X = \frac{k_2 k_1 \Theta_A}{k_{-1}+k_2}. \tag{XVI.21}$$

В соответствии с уравнением (XVI.17) выразим доли занятых поверхностей Θ_A и Θ_B через Θ_0:

$$\Theta_A = b_A p_A \Theta_0 \text{ и } \Theta_B = b_B p_B \Theta_0. \tag{XVI.22}$$

С учетом (XIV.22) вместо (XVI.21) получим

$$w = \frac{k_2 k_1 b_A b_B}{k_{-1}+k_2}\Theta_0. \tag{XVI.23}$$

Из материального баланса по активным центрам

$$\Theta_0 = 1 - (\Theta_A + \Theta_B + \Theta_X) = 1 - \Theta_0\left(b_A p_A + b_B p_B + \frac{k_1 b_A p_A}{k_{-1}+k_2}\right)$$

или

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + b_A p_A + b_B p_B + \dfrac{k_1 b_A p_A}{k_{-1}+k_2}}.$$

Подставив полученное выражение в (XVI.23), получим общее выражение для скорости реакции:

$$w = \frac{k_1 k_2 b_A p_A}{(k_{-1}+k_2)(1 + b_A p_A + b_B p_B) + k_1 b_A p_A}. \tag{XVI.24}$$

Из этого общего кинетического уравнения можно получить частные более простые выражения в зависимости от относительной величины констант скорости обеих стадий. Например, при $k_2 \ll k_{-1}$ пренебрегаем слагаемыми k_2 в первой скобке знаменателя в выражении (XVI.24). Учитывая, что $k_1/k_{-1} = K_1$ — константа равновесия для первой стадии, получаем для частного случая из (XVI.24)

$$w = \frac{K_1 k_2 b_A p_A}{1 + (K_1 + 1) b_A p_A + b_B p_B}.$$

Как видно, в выражение для скорости реакции входит только константа скорости k_2. Следовательно, кинетика сложной химической реакции в этом случае лимитируется второй стадией, а в первой стадии устанавливается практически равновесное состояние.

§ XVI.5. Адсорбционная и промежуточная области гетерогенного катализа

Пусть адсорбция — десорбция реагентов протекают достаточно медленно. При этом адсорбционное равновесие не успевает установиться и нужно принимать во внимание кинетику адсорбции и десорбции компонентов. В общем

случае для мономолекулярной реакции $AS^* \rightleftarrows BS^*$ на поверхности катализатора учитывают три стадии:

$$A+S^* \underset{k_{д,\,A}}{\overset{k_{а,\,A}}{\rightleftarrows}} AS^*;\ AS^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BS^*;\ BS^* \underset{k_{а,\,B}}{\overset{k_{д,\,B}}{\rightleftarrows}} B+S^*, \qquad \text{(XVI.25)}$$

где S^* — активный центр на поверхности катализатора.

Если скорости стадии адсорбции — десорбции некоторых реагентов сравнимы со скоростью собственно химической реакции на поверхности зерна катализатора, то гетерогенно-каталитический процесс протекает в промежуточной области (между внешнекинетической и адсорбционной). Например, в реакции (XVI.25) скорость адсорбции — десорбции реагента А сравнима со скоростью самой химической реакции $A \rightleftarrows B$, а в стадии десорбции — адсорбции продукта В успевает установиться практически равновесное состояние. Тогда Θ_A и Θ_B в выражении скорости реакции $w=k_1\Theta_A-k_{-1}\Theta_B$ при стационарном режиме реакции определяют, приравнивая скорости адсорбции — десорбции вещества А и скорости химической реакции:

$$k_{а,\,A}p_A\Theta_0-k_{д,\,A}\Theta_A=k_1\Theta_A-k_{-1}\Theta_B.$$

Из условия равновесности стадии адсорбции — десорбции продукта В получаем $\Theta_B=b_Bp_B\Theta_0$ и баланс по активным центрам дает $1=\Theta_0+\Theta_A+\Theta_B$. Из этих уравнений находим $\Theta_A=1-(b_Bp_B+1)\Theta_0$, где

$$\Theta_0=\frac{k_{д,\,A}+k_1}{k_{а,\,A}p_A+k_{-1}b_Bp_B+(b_Bp_B+1)(k_{д,\,A}+k_1)}.$$

Подставляя значения Θ_A и Θ_B в уравнение скорости реакции, получаем искомое кинетическое уравнение:

$$w=\frac{k_{а,\,A}k_1p_A-k_{д,\,A}k_{-1}b_Bp_B}{k_{д,\,A}+k_1+k_{а,\,A}p_A+(k_{д,\,A}+k_1+k_{-1})b_Bp_B}. \qquad \text{(XVI.26)}$$

Аналогично можно получить выражение для скорости реакции, когда адсорбция — десорбция продукта В сравнима со скоростью реакции, а адсорбция — десорбция исходного вещества А происходит быстро и в этой стадии устанавливается равновесие.

Рассмотрим два предельных случая. В первом предельном случае, когда скорость процесса лимитируется химической реакцией, слагаемыми k_1 и k_{-1} в знаменателе уравнения (XVI.26) можно пренебречь как сравнительно малыми величинами. После деления числителя и знаменателя на $k_{д,\,A}$ и замены $k_{а,\,A}/k_{д,\,A}=b_A$ найдем выражение для скорости процесса, совпадающее с уравнением (XVI.15), полученным для внешнекинетической области.

Во втором предельном случае, когда скорость процесса лимитируется адсорбцией — десорбцией реагента А, можно пренебречь слагаемыми в знаменателе, которые содержат множители $k_{д,\,A}$ и $k_{а,\,A}$, как сравнительно малыми величинами. Умножим числитель и знаменатель на b_AK/k_1, вынесем $k_{а,\,A}$ за скобки в числителе и обозначим $k_{-1}/k_1=1/K$ и $k_{д,\,A}/k_{а,\,A}=1/b_A$. При этом получим

$$w=\frac{k_{\text{а, А}}(Kb_{\text{A}}p_{\text{A}}+b_{\text{B}}p_{\text{B}})}{Kb_{\text{A}}+(K+1)b_{\text{A}}b_{\text{B}}p_{\text{B}}}. \qquad \text{(XVI.27)}$$

Выражение (XVI.27) показывает вид зависимости скорости процесса в адсорбционной области. В этой области работы катализатора наблюдаемая энергия активации близка к теплоте хемосорбции и превышает 80 кДж/моль, что соответствует ее значению в кинетической области катализа. С практической точки зрения адсорбционная и кинетическая области работы катализатора весьма близки друг к другу.

§ XVI.6. Внешнедиффузионная и промежуточная области гетерогенного катализа

При проведении гетерогенно-каталитического процесса самой медленной стадией, определяющей общую скорость, может оказаться стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора или стадия переноса продуктов от нее в поток. Работа катализатора в таких условиях протекает во внешнедиффузионной области. Рассмотрим мономолекулярную реакцию

$$\text{AS}^* \rightleftarrows \text{BS}^* \qquad \text{(XVI.28)}$$

Если эта реакция протекает во внешнедиффузионной области, то ее скорость лимитируется скоростью $w_{\text{м, п}}$ массопередачи (доставки) вещества А из потока к поверхности катализатора. Эта скорость (на единицу внешней поверхности катализатора), как было показано в § XIII.2, при стационарных условиях протекания процесса пропорциональна разности концентраций вещества А в потоке $c_{\text{A, 0}}$ и вблизи поверхности $c_{\text{A, 0}}$:

$$w_{\text{м. п}}=\beta_{\text{A}}(c_{\text{A, 0}}-c_{\text{A, п}}), \qquad \text{(XVI.29)}$$

где $\beta_{\text{A}}=D_{\text{A}}/\delta_{\text{A}}$ — коэффициент массопередачи; D_{A} — коэффициент диффузии; δ_{A} — толщина эффективного диффузионного слоя. Если скорость реакции не лимитирует процесс, то она протекает достаточно быстро и, следовательно, концентрация А у поверхности практически равна нулю. При этом уравнение (XVI.29) принимает вид ($c_{\text{A, п}}=0$)

$$w=w_{\text{м. п}}=kc_{\text{A, 0}}. \qquad \text{(XVI.30)}$$

Когда взаимодействуют два реагента, подводящиеся из потока к поверхности зерна, уравнение (XVI.29) обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или содержащегося в потоке в меньшей концентрации. Следовательно, во внешнекинетической области порядок реакции остается первым независимо от порядка поверхностной химической реакции по этому веществу.

Рассмотрим макрокинетические закономерности работы катализатора в промежуточной области между внешнедиффузионной и внешнекинетической. Для конкретности рассмотрим поверхностную химическую реакцию (XVI.28). Уравнение скорости процесса может быть получено, исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет подведено к ней в результате массопередачи. Другими словами, скорость массопередачи $w_{\text{м. п}}$ должна быть равна скорости реакции $w=k\Theta_{\text{A}}$. При этом $c_{\text{A, п}}\neq 0$, так как

константа скорости реакции сравнима по порядку величины с коэффициентом массопередачи. Отсюда

$$w_{м.\,п}=w_{х.\,р} \quad \text{и} \quad \beta_A(c_{A,\,0}-c_{A,\,п})=k\Theta_A. \qquad \text{(XVI.31)}$$

Если реакция протекает в области небольших заполнений поверхности (область Генри), то концентрация $c_{A,\,п}$ реагента А вблизи поверхности и степень заполнения поверхности Θ_A веществом А пропорциональны друг другу: $\Theta_A=b_Ac_{A,\,п}$ (b_A — коэффициент адсорбции вещества А). При этом считаем, что на поверхности устанавливается адсорбционное равновесие для всех реагентов. С учетом последнего соотношения получим

$$\beta_A(c_{A,\,0}-c_{A,\,п})=kb_Ac_{A,\,п} \quad \text{и} \quad c_{A,\,п}=\frac{\beta_A}{\beta_A+b_Ak}c_{A,\,0} \qquad \text{(XVI.32)}$$

Подставляя это значение $c_{A,\,п}$ в уравнение химической реакции, получаем

$$w=k\Theta_A=b_Akc_{A,\,п}=\frac{\beta_Ab_Ak}{\beta_A+b_Ak}c_{A,\,0}$$

отсюда

$$w=k_{эфф}c_{A,0}, \qquad \text{(XVI.33)}$$

где

$$k_{эфф}=\frac{\beta_Ab_Ak}{\beta_A+b_Ak} \quad \text{и} \quad \frac{1}{k_{эфф}}=\frac{1}{b_Ak}+\frac{1}{\beta_A}. \qquad \text{(XVI.34)}$$

Если реакция протекает в области средних заполнений поверхности, то поверхностную концентрацию реагента А (степень заполнения Θ_A) нужно рассчитывать по полному уравнению изотермы Лэнгмюра:

$$\Theta_A=\frac{b_Ac_{A,\,п}}{1+b_Ac_{A,\,п}+b_Bc_{B,\,п}}.$$

Рассмотрим два предельных случая уравнения (XVI.34).

1. Если $\beta_A \ll b_Ak$, то $\beta_A+b_Ak\simeq b_Ak$. При этом вместо уравнений (XVI.34) и (XVI.33) получим

$$k_{эфф}=\beta_A; \quad w=\beta_Ac_{A,0}. \qquad \text{(XVI.35)}$$

Реакция протекает во внешнедиффузионной области [см. уравнение (XVI.30)].

2. Если $\beta \gg b_Ak$, то $\beta_A+b_Ak\simeq\beta_A$ и уравнения преобразуются к виду

$$k_{эфф}=b_Ak; \quad w=b_Akc_{A,0}.$$

Реакция протекает во внешнекинетической области.

Если оба коэффициента β_A и b_Ak имеют одинаковый порядок величины, то нужно пользоваться общим уравнением (XVI.33). Обе стадии влияют на скорость процесса. Лимитирующей стадии нет. Катализатор работает при этом в промежуточной области (между внешнекинетической и внешнедиффузионной).

Рассмотрми влияние скорости потока и температуры на скорость гетерогенного катализа. Скорость потока через слой катализатора не влияет на

скорость процесса на поверхности катализатора, если он работает во внешнекинетической области, так как на скорость процесса скорость диффузии в этой области не влияет, а процесс лимитируется кинетическими факторами. Если же процесс протекает во внешнедиффузионной (или промежуточной) области, то с увеличением скорости потока скорость процесса возрастает, так как доставка вещества конвективной диффузией к поверхности катализатора при этом ускоряется. Или в терминах модели стационарной диффузии Нернста можно сказать, что толщина эффективного диффузионного слоя при этом уменьшается, что ускоряет доставку вещества к поверхности катализатора (см. § XIII.2). При увеличении скорости потока процесс из внешнедиффузионной может перейти в смешанную и внутрикинетическую области.

Скорость процесса реакции во внешнекинетической области растет с температурой по экспоненциальному закону (по уравнению Аррениуса, см. § XIII.2). Но коэффициент массопередачи зависит от температуры гораздо слабее, чем константа скорости реакции. Поэтому с ростом температуры k увеличивается быстрее, чем β_A, и при $k > \beta_A$ процесс из внутрикинетической перейдет в промежуточную, а при достаточно высокой температуре ($k \gg \beta_A$) и во внешнедиффузионную область. С дальнейшим увеличением температуры скорость процесса растет медленнее. Если катализатор работает во внешнедиффузионной, промежуточной или внешнекинетической области, то пористость зерна катализатора не имеет значения. Имеет значение только величина внешней поверхности катализатора. Поэтому при работе катализатора в этой области используют непористые материалы. Например, изготавливают катализатор в виде сетки из непористого материала.

§ XVI.7. Внутридиффузионная и внутрикинетическая области гетерогенного катализа

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области поверхностные концентрации исходных веществ увеличиваются, что приводит к их диффузии через устья пор к внутренней поверхности зерен катализатора. Поэтому внешнекинетической области работы катализатора в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция, протекающая в приповерхностной части пор зерен. Во внутридиффузионной кинетике предполагается, что на внешней поверхности катализатора устанавливается внешнекинетическая область катализа, поэтому концентрации исходных веществ в устье пор равны их концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и внутри пор исходные вещества проникают в поры и участвуют там в гетерогенно-каталитической реакции, а продукты диффундируют в противоположном направлении и выходят из пор зерна в объем реакционной массы.

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией в объеме. Закономерности диффузии вещества внутри узких каналов зависят, в частности, от соотношения между длиной свободного пробега молекул λ и диаметром поры d. В очень узких порах, когда $\lambda > d$, велика вероятность столкновения молекулы со стенкой поры; при этом коэффициент диффузии пропорционален диаметру поры (так называемое кнудсеновское течение). В более широких порах при $\lambda < d$ перенос вещества описывается законами Фика для молекулярной диффузии в объеме; при этом коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул λ. Кроме того, при протекании реакции внутри пор нужно учитывать перенос вещества под действием разности давлений снаружи и внутри поры. Перепад давлений может быть следствием изменения числа молей вещества при реак-

ции или перегрева (переохлаждения) внутри зерна катализатора. При этом создается дополнительный поток вещества внутри поры.

Массоперенос, связанный с протеканием химической реакции, мы рассмотрим на основе псевдогомогенной модели зерна, предложенной Я. Б. Зельдовичем. В этой теории модель зерна рассматривается как некоторая сплошная неподвижная среда. Математический анализ сводится к рассмотрению реакции в неподвижной жидкости, в которую с поверхности диффундируют исходные вещества, а продукты реакции диффундируют навстречу к поверхности. При этом для упрощения вывода математических соотношений предполагают, что диффузия в псевдогомогенной модели зерна линейная; адсорбцию на поверхности катализатора не учитывают. Несмотря на то что псевдогомогенная модель зерна является очень упрощенной моделью реального пористого зерна катализатора, она правильно описывает характер основных закономерностей протекания гетерогенно-каталитических процессов в зерне и верно предсказывает влияние на процесс различных факторов.

Рассмотрим элементарную мономолекулярную одностороннюю реакцию

$$A \rightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XVI.36)}$$

Процесс считаем стационарным. Адсорбцию — десорбцию для упрощения не учитываем. При стационарной линейной диффузии второе уравнение Фика с учетом протекания химической реакции в потоке в порах внутри зерна имеет вид

$$D_з \frac{d^2 c_A}{dl^2} + w^{(A)} = 0,$$

где первое слагаемое — это изменение количества вещества А за счет диффузии (см. § XIII.1), а второе — за счет протекания реакции (отнесенное к единице объема внутри зерна); $w^{(A)}$ — скорость образования вещества А (см. § VIII.4). В нашем случае вещество А расходуется, поэтому скорость образования отрицательна: $w^{(A)} = -k_з c_A$. Отсюда

$$D_з \frac{d^2 c_A}{dl^2} - k_з c_A = 0, \qquad \text{(XVI.37)}$$

где $D_з$ — эффективный коэффициент диффузии вещества А в поре зерна; $k_з$ — эффективная константа скорости реакции. Эти эффективные величины пропорциональны истинным и могут быть оценены расчетным путем или найдены из опыта. Они формально учитывают отличие модели от реального зерна, а также особенности массопереноса в порах, о которых говорилось выше.

Ищем решение дифференциального уравнения (XVI.37) в виде $c_A = e^{l/\lambda}$, где λ — коэффициент, l — расстояние от поверхности зерна (на поверхности $l = 0$). Вторая производная от этого выражения равна $d^2 c_A / dl^2 = (1/\lambda^2) e^{l/\lambda}$. После сокращения на $e^{l/\lambda}$ вместо уравнения (XVI.37) получим $D_з/\lambda^2 - k_з = 0$. Отсюда $\lambda^2 = D_з/k_з$. После извлечения квадратного корня найдем два коэффициента: $\lambda_1 = \sqrt{D_з/k_з} = L$ и $\lambda_2 = -\sqrt{D_з/k_з} = -L$. Соответственно получим два местных решения дифференциального уравнения (XVI.37): $c_{A,1} = e^{l/L}$ и $c_{A,2} = e^{-l/L}$. Общее решение имеет вид

$$c_A = C_1 e^{l/L} + C_2 e^{-l/L}, \qquad \text{(XVI.38)}$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты.

Коэффициенты C_1 и C_2 найдем из граничных условий:

$$\text{при } l=0 \quad c_A=c_п;$$
$$\text{при } d_з/2 \quad dc_A/dl=0,$$

где $c_п \equiv c_{A,\,п}$ — концентрация c_A на поверхности зерна; $d_з$ — диаметр зерна.

Смысл второго граничного условия в том, что диффузия от поверхности модели поры ($l=0$ и $l=d_з$) к ее центру симметрична и поэтому касательная к кривой на графике c_A-l должна быть (при $l=d_з/2$) горизонтальной (рис. XVI.3).

При первом граничном условии из уравнения (XVI.38) следует, что при $l=0$ $c_A=c_п$: $c_п(C_1+C_2)$ и $C_2=c_п-C_1$. При втором граничном условии $\frac{2C_1}{d_з}e^{d_з/2L}-\frac{2C_2}{d_з}e^{-d_з/2L}=0$, или $C_2=C_1e^{d_з/L}$. Из этих двух уравнений находим C_1 и C_2:

$$C_1=\frac{c_п}{1+e^{d_з/L}}; \quad C_2=\frac{c_п e^{d_з/L}}{1+e^{d_з/L}}.$$

Подставляя эти значения в уравнение (XVI.38), получаем зависимость концентрации c_A исходного вещества от расстояния l в интервале от устья поры ($l=0$) до ее центра:

$$c_A=\frac{c_п}{1+e^{d_з/L}}e^{d/L}+\frac{c_п e^{d_з/L}}{1+e^{d_з/L}}e^{-l/L}, \qquad \text{(XVI.39)}$$

где

$$L=\sqrt{D_з/k_з}; \qquad \text{(XVI.40)}$$

L — параметр, который зависит как от эффективного коэффициента диффузии, так и от эффективной константы скорости химической реакции внутри поры.

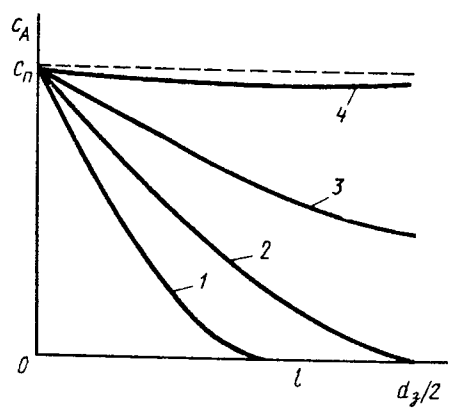


Рис. XVI.3. Макрокинетика гетерогенного катализа:

1, 2 — внутридиффузионная область, *3* — промежуточная область; *4* — внутрикинетическая область

Найдем долю α_A концентрации c_A вещества А в центре поры ($l=d_з/2$) по сравнению с его концентрацией $c_п$ в устье поры (на поверхности зерна): $\alpha_{1/2}=(c_A/c_п)_{l=d_з/2}$. При $l=d_з/2$ получаем из уравнения (XVI.39)

$$\alpha_{1/2}=\frac{2e^{d_з/2L}}{1+e^{d_з/L}}. \qquad \text{(XVI.41)}$$

Рассмотрим два предельных случая. Первый случай: $1-\alpha_{1/2}\leqslant 0{,}01$ или $1>\alpha_{1/2}\geqslant 0{,}99$. Это означает, что концентрация вещества в центре зерна практически не отличается от его концентрации на поверхности и, следовательно, массоперенос не влияет на скорость процесса, который ли-

митируется скоростью самой химической реакции на внутренней поверхности зерна: $w = kc_п$. Эта область работы катализатора называется внутрикинетической (рис. XVI.3, кривая *4*).

Сравним параметр L с диаметром зерна. Обозначим $e^{d_з/2L} = x$ и преобразуем уравнение (XVI.41) к виду

$$1 - \alpha_{1/2} = 0{,}01 = \frac{1 + x^2 - 2x}{1 + x^2}.$$

Решая это квадратное уравнение, получаем $x = 1{,}15$; отсюда $d_з/2L = \ln x = 0{,}14$ (второе значение $x = 0{,}87$ не имеет физического смысла, так как $d_з$ и L всегда положительные величины, а $\ln 0{,}87 = -0{,}14$). Таким образом, параметр L сравнительно велик ($L \geqslant 3{,}6d_з$), а величина x (1,15) сравнима с единицей.

При работе катализатора во внутрикинетической области (рис. XVI.3, кривая *4*) диффузия почти не влияет на скорость процесса и поэтому размер зерна не имеет значения. Практически при этом режиме работы катализатора целесообразно использовать более крупные зерна, чтобы уменьшить гидравлическое сопротивление потоку газа или жидкости через слой катализатора.

Второй случай: $\alpha_{1/2} \leqslant 0{,}01$. Это означает, что концентрация в центре зерна практически (с точностью до 1%) равна нулю из-за затруднений с массопереносом (доставкой исходных веществ к внутреней поверхности зерна катализатора). Эта область работы катализатора называется внутридиффузионной (рис. XVI.3, кривые *1* и *2*).

Как будет видно, в этом случае $e^{d_з/L} \gg 1$, поэтому можно пренебречь единицей в знаменателе правой части уравнения (XVI.41) по сравнению со слагаемым $e^{d_з/L}$ и это уравнение упрощается:

$$\alpha_{1/2} = (c_A/c_п)_{l = d_з/2} = 2e^{-d_з/2L},$$

или

$$d_з/L = 2\ln(2/\alpha_{1/2}). \qquad \text{(XVI.42)}$$

При $\alpha_{1/2} = 0{,}01$ из уравнения (XVI.42) получается $d_з/L = 11{,}0$. Значит, $L \leqslant 0{,}1d_з$; как видно, для этого предельного случая параметр L сравнительно мал, а $e^{d_з/L} \geqslant 6300 \gg 1$. Отметим, особенности поведения катализатора во внутридиффузионной области.

1. Скорость процесса контролируется не только диффузией, но и кинетикой химической реакции. Докажем это. Найдем скорость процесса во внутридиффузионной области. Очевидно, внутри зерна прореагирует столько вещества, сколько его продиффундирует через наружную поверхность зерна, все вещество при работе катализатора во внутридиффузионной области успевает прореагировать. А это количество определяется первым законом Фика, которое при линейной диффузии имеет вид (см. § XIII.1)

$$w_з = -s_з D_з \left(\frac{dc_A}{dl}\right)_{l=0},$$

где $s_з$ — внешняя поверхность зерна. Уравнение (XVI.39) упрощается для внутридиффузионной области, учитывая, что для этой области L сравнительно мало ($e^{d_з/L} \geqslant 22\,000$). Первое слагаемое можно отбросить, так как множитель $1/(1 + e^{d_з/L})$ мал. Во втором слагаемом можно пренебречь единицей по

сравнению с $e^{d_з/L}$, тогда $e^{d_з/L}/(1+e^{d_з/L})\approx 1$. После этих упрощений получим $c_A = c_п e^{-l/L}$. Находим производную: $(dc_A/dl)_{l=0} = -(c_п/L)e^{-l/L}|_{n=0} = -c_п/L$. Тогда выражение для скорости массопереноса через поверхность зерна примет вид $w_з = s_з D_з c_п/L$. Учитывая, что $L=\sqrt{D_з/k_з}$, получим для скорости процесса на зерне во внутридиффузионной области выражение

$$w = s_з \sqrt{k_з D_з}\, c_п.$$

Отнесем скорость процесса к единице объема катализатора. Для этого разделим это выражение на объем зерна $V_з$ (если зерно имеет сферическую форму, то $s_з/V_з = 6/d_з$):

$$w = (6/d_з)\sqrt{D_з k_з}\, c_п. \qquad \text{(XVI.43)}$$

Как видно из уравнения (XVI.43), скорость процесса во внутридиффузионной области пропорциональна параметру $\sqrt{D_з k_з}$, который зависит как от скорости диффузии ($D_з$), так и от скорости реакции ($k_з$). Таким образом, во внутридиффузионной области в отличие от внешнедиффузионной нет лимитирующей стадии.

2. Как видно из рис. XVI.3, кривая *1*, в работе катализатора участвует не вся внутренняя поверхность пор в зерне; средняя часть зерна не работает, так как реакция успевает закончиться раньше. Кроме того, чем меньше L, тем тоньше работающий слой зерна. В пределе при достаточно малых значениях параметра L реакция успевает практически закончиться на поверхности зерна и процесс переходит во внешнекинетическую область.

3. Из уравнения (XVI.43) видно, что чем меньше диаметр $d_з$, зерна, тем больше скорость процесса на единицу объема катализатора. Поэтому при работе катализатора в этой области макроскопической кинетики целесообразно использовать более мелкие зерна катализатора.

4. В соответствии с уравнением Аррениуса зависимость константы скорости $k_з$ от температуры имеет вид $k_з = Ae^{-E/RT}$, где E — истинная энергия активации процесса. Но согласно уравнению (XVI.43) скорость процесса в рассматриваемом случае пропорциональна $\sqrt{k_з}$ (если мы пренебрежем более слабой зависимостью $D_з$ от температуры), т. е.

$$\sqrt{k_з} = \sqrt{A}\, e^{-\frac{E/2}{RT}}.$$

Таким образом, во внутридиффузионной области работы катализатора кажущаяся (наблюдаемая) энергия активации равна половине истинной.

5. Для внешнедиффузионной области характерно сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого при быстрой химической реакции (что всегда имеет место во внутридиффузионной области) теплота не успевает отводиться из зерна в объем потока, и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы. Для экзотермических

реакций это может приводить к перегреву катализатора и снижению его активности. В меньшей мере эти же недостатки присущи внешнедиффузионной области.

Влияние размера пор в псевдогомогенной модели зерна на скорость процесса по понятным причинам не затрагивается. Рассмотрение другой более сложной модели процесса, например модели цилиндрической поры, показывает, что при одинаковом удельном размере пор и радиусе зерна влияние среднего радиуса пор на эффективную константу скорости во внутридиффузионной области различно. При достаточно широких порах, где протекает молекулярная диффузия, не зависящая от их размера, скорость реакции обратно пропорциональна квадратному корню из среднего радиуса пор, а в области кнудсеновской диффузии, которая пропорциональна радиусу пор, скорость не зависит от их среднего радиуса.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости (по сравнению с коэффициентом диффузии) концентрация вещества в глубине зерна становится неравной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутри-кинетической. Для того чтобы за счет увеличения размера пор не слишком сжать внутреннюю поверхность зерен, благоприятна комбинация широких транспортных пор с микропорами. В промежуточной области работают многие промышленные катализаторы.

§ XVI.8. Теория гетерогенного катализа

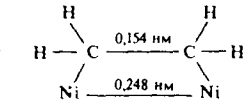
Известно несколько общих теорий гетерогенного катализа. Различие между ними заключается в основном во взглядах на природу поверхностных соединений и на природу активных мест поверхности катализатора, участвующих в образовании поверхностных соединений. Наибольшее распространение в прошлые годы получили три теории: мультиплетная, активных ансамблей и электронная.

Согласно мультиплетной теории гетерогенного катализа (А. А. Баландин) предполагается, что в образовании поверхностного соединения (мультиплетного комплекса) участвуют группы активных атомов поверхности — мультиплеты (дуплеты, триплеты, квадруплеты и т. п.), обладающие определенными геометрическими и энергетическими свойствами. В мультиплетной теории рассматриваются принципы геометрического и энергетического соответствия. Согласно *принципу геометрического соответствия* твердое тело может быть гетерогенным катализатором, если расположение активных мест на его поверхности находится в геометрическом соответствии с расположением атомов в молекулах реагирующих веществ. Кроме того, расстояние между атомами в мультиплете должно соответствовать расстоянию (длине химической связи) между атомами в реагирующих молекулах, образующих на поверхности катализатора мультиплетный комплекс.

Необходимость соответствия между длиной химической связи в реагирующей молекуле и расстоянием между атомами в мультиплете можно пояснить на примере реакции гидрирования этилена на никеле:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

При образовании мультиплетного комплекса двойная связь в молекуле этилена переходит в одинарную и свободными валентностями оба атома углерода присоединяются к двум атомам дуплета на поверхности никеля:



Углы между одинарными (гибридными) связями углерода составляют 120° и длина одинарной связи C — C равна 0,154 нм. Принцип геометрического соответствия, как видно из схемы, требует, чтобы расстояние между атомами дуплета было больше расстояния между атомами C — C и при образовании мультиплетного комплекса не было большого искажения углов между связями. Поверхность никеля удовлетворяет этому условию.

На основе принципа геометрического соответствия рассматривался, например, вопрос о подборе металла (катализатора) для реакции дегидрирования циклогексана: $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$. Из принципа геометрического соответствия следует, что мультиплет для катализа этой реакции должен быть секстетом. Можно предполагать, что катализаторами реакции дегидрирования циклогексана должны быть металлы с гексагональной или гранецентрированной кубической решеткой и с расстоянием между атомами секстета около 0,25 нм. Такими геометрическими свойствами обладают 11 металлов: Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, Cu, у которых постоянная решетки равна от 0,25 до 0,28 нм. Опыт показывает, что 10 из этих 11 металлов (кроме меди) действительно могут служить катализаторами для этой реакции.

Принцип энергетического соответствия утверждает, что кроме геометрического соответствия должно быть также определенное соответствие между энергиями связи атомов в молекулах реагирующих веществ и в мультиплетном комплексе, чтобы данное твердое тело могло быть катализатором рассматриваемой реакции. При этом энергии связей реагирующих молекул с активными центрами на поверхности катализатора должны быть оптимальными и находиться в определенном соответствии с энергиями связей между атомами в молекулах реагирующих веществ. Энергетический уровень мультиплетного комплекса должен быть расположен приблизительно посредине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии активации его образования и распада должны быть минимальными.

Мультиплетная теория неприменима к окислительно-восстановительным (гомолитическим) реакциям с участием простых молекул, так как процессы получения и отдачи электронов могут происходить в разных пространственно разделенных участках поверхности; поэтому для гомолитических реакций не требуется такого строгого геометрического соответствия между строением молекул и расположением атомов мультиплета на поверхности катализатора. Кроме того, при применении принципа энергетического соответствия к этому типу реакций нужно учитывать дополнительно еще ряд других энергетических величин (работу выхода электрона с поверхности катализатора, сродство к электрону или к атому реагирующих молекул).

Накопление новых опытных данных показало, что в мультиплетной теории содержится определенное рациональное зерно. Однако значение геометрического принципа, по-видимому, преувеличено. Например, процесс гидрирования бензола успешно осуществляется в гомогенном металлокомплексном катализе, где нет никакого геометрического соответствия. Принцип энергетического соответствия сохраняет свое значение и в настоящее время.

В теории активных ансамблей гетерогенного катализа (Н. И. Кобозев) предполагается, что активными центрами служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфная, докристаллическая фаза). Теория применима, если на поверхности носителя находится

небольшое число атомов металла, обычно меньше 1% того количества, которое требуется для заполнения всей поверхности мономолекулярным слоем этого материала (так называемые адсорбционные катализаторы).

Рассмотрим строение поверхности адсорбционного катализатора, когда на поверхность носителя нанесено небольшое количество металла (например, платина на силикагеле) (рис. XVI.4, *а*) Согласно современным взглядам твердое кристаллическое тело (носитель) состоит из большого числа микроскопических участков — блоков или областей миграции, разделенных геометрическими и энергетическими барьерами. При нанесении на носитель небольшого числа атомов металла на каждую такую область миграции попадает несколько атомов металла. Под влиянием теплового движения атомы металла могут перемещаться внутри этих областей миграции, но переход из одной области миграции в другую затруднен наличием между ними геометрических (рис. XVI. 4, *б*) и энергетических (рис. XVI.4, *в*) барьеров. Несколько атомов металла-катализатора внутри области миграции называют *ансамблем*. В разных областях миграции может находиться разное число атомов металла. Но каталитическое действие согласно этой теории проявляют только ансамбли с определенным числом атомов металла внутри области миграции. Такие ансамбли получили название *активных ансамблей.*

Число атомов в активном ансамбле можно определить из зависимости активности адсорбционного катализатора от среднего числа атомов металла в одной области миграции, так как при этом активность должна иметь максимальное значение. Это объясняется тем, что согласно теории вероятности при случайном распределении атомов на поверхности носителя наибольшее число областей миграции будет содержать среднее число атомов металла.

Часть атомов на поверхности кристаллов находится в аморфном состоянии (не входит в состав кристаллической решетки). Согласно теории активных ансамблей именно эти атомы являются каталитически активными. Однако, как показали расчеты, эта теория неприменима к кристаллическим катализаторам, так как рассчитанная на ее основе активность катализатора оказывается во много раз меньше опытного значения. Это указывает на то, что в случае кристаллических катализаторов активными центрами являются в основном атомы кристаллической решетки, а не аморфная фаза.

Электронные представления в катализе начали развиваться в 30-х годах XX в. Л. В. Писаржевским, а позднее разрабатывались Ф. Ф. Волькенштейном, Хауффе и др. Электронная теория катализа основывается на квантово-механической зонной теории твердого тела. Согласно этой теории в твердом теле электронные энергетические уровни атома расщепляются на энергетические полосы. При этом в полупроводниках между энергетической полосой валентных электронов атомов твердого тела (валентная зона) и энергетической полосой возбужденных электронов (зона проводимости) имеется некоторый промежуток (запрещенная зона), в котором, в случае идеального кристалла без примесей, нет энергетических уровней электронов (рис. XVI.5, *а*). Чтобы перейти из *валентной зоны в зону проводимости*, электрону нужно иметь некоторую минимальную избыточную энергию активации, равную *ширине запрещенной полосы.*

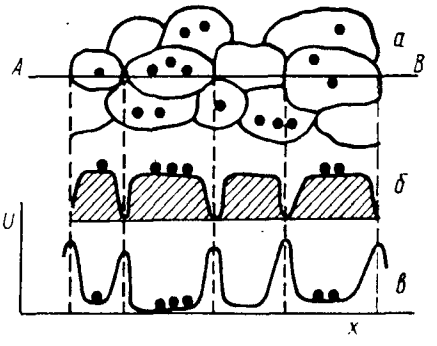


Рис. XVI.4. Распределение атомов адсорбционного катализатора на носителе

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости соответствует перескоку электрона с аниона на катион и его перемещению по катионной подрешетке (электронная, или *n*-проводимость). После перехода электрона в зону проводимости в валентной зоне остается дырка, которая соответствует аниону, лишенному электрона, и перемещению этой дырки по анионной подрешетке (дырочная, или *p*-проводимость). В идеальном кристалле полупроводника имеется одинаковое число свободных электронов и дырок (*n*- и *p*-носителей тока) и имеет место смешанная *n*- и *p*-проводимость.

Если в кристалле имеются донорные или акцепторные примеси (например, изоморфно замещающие ионы в узлах кристаллической решетки), то в объеме и на поверхности полупроводника появляются избыточные электроны в зоне проводимости или избыточные дырки в валентной зоне и соответствующие локальные уровни энергии внутри запрещенной зоны. В зонной теории относительное количество электронов и дырок в полупроводнике характеризуется так называемым *уровнем энергии Ферми* (или просто уровнем Ферми), который имеет смысл химического потенциала электрона в полупроводнике.

В идеальном кристалле полупроводника (в отсутствие примесей) уровень Ферми расположен примерно посредине между зонами валентной и проводимости (уровень ε_0 на рис. XVI.5, *а*). При наличии донорной примеси (имеющей лишние электроны) уровень Ферми подымается вверх (уровень ε_0'). Это соответствует полупроводнику *n*-типа (преимущественная электронная проводимость). При наличии акцепторной примеси (имеющей недостаток электронов) уровень Ферми опускается вниз (уровень ε''); это соответствует полупроводнику *p*-типа (дырочная проводимость).

Электронная теория катализа допускает существование разных видов связи хемосорбированных частиц из газа на поверхности полупроводника: слабой одноэлектронной связи и двух видов прочной двухэлектронной связи — акцепторной и донорной, которые в свою очередь могут иметь ковалентный или ионный характер в зависимости от природы адсорбируемой частицы.

Свободные валентности (электроны и дырки) могут перемещаться (блуждать) по кристаллу. Поэтому прочная связь может переходить в слабую, а слабая в прочную. При данных условиях (температура, содержание примесей и т. п.) на поверхности полупроводника имеются определенные равновесные доли слабой связи η_0, прочной акцепторной или *n*-связи η_-, и прочной донорной, или *p*-связи η_+, причем $\eta_0+\eta_-+\eta_+=1$. Относительное содержание этих

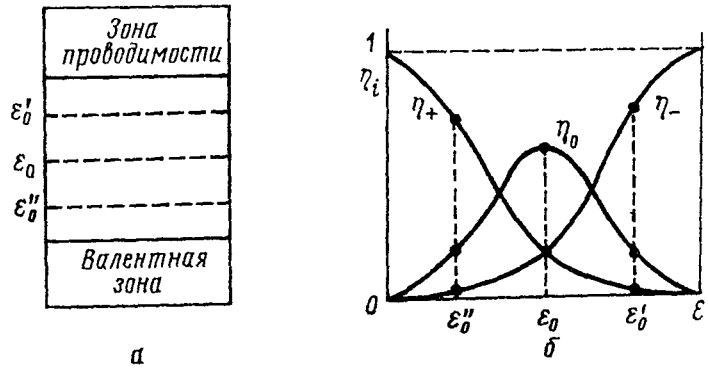


Рис. XVI.5. Схема валентной зоны и зоны проводимости (*а*) и относительное содержание трех видов связи на поверхности полупроводника в зависимости от уровня Ферми (*б*)

трех видов связи на поверхности полупроводника определяется уровнем Ферми (рис. XVI.5, *б*). В идеальном кристалле без примесей уровень Ферми равен ε_0 и доля η_0 слабой связи является преобладающей. Если уровень Ферми смещен вверх в сторону зоны проводимости, то преобладает доля η_- прочной акцепторной связи (*n*-связи). Если уровень Ферми смещен вниз в сторону валентной зоны, то преобладает доля прочной донорной связи (*p*-связи). Таким образом, в зависимости от характера полупроводника (*n*- или *p*-полупроводник) на нем будет протекать адсорбция преимущественно на прочной акцепторной или прочной донорной связи и соответственно будет меняться избирательность (селективность) полупроводникового катализатора.

Электронная теория катализа на полупроводниках позволила в ряде случаев установить корреляцию между активностью катализатора и электрофизическими свойствами полупроводника и таким образом объяснить влияние различных факторов на изменение активности катализатора. Однако электронная теория катализатора имеет и ряд недостатков. Ионы адсорбата и ионы полупроводника рассматриваются как бесструктурные несжимаемые точечные ионы. Участием конкретных атомных орбиталей (*s*-, *p*-, *d*- или др.) в образовании связей между катализатором и реагентом пренебрегают. Основное внимание уделяется лишь коллективным свойствам твердого тела — положению в нем уровня Ферми и влиянию его изменения при воздействии разными факторами (например, введение добавок) на концентрацию адсорбированных молекул, находящихся в состоянии прочной или слабой связи. Ряд экспериментов, проведенных в последнее время, показал, что роль коллективных свойств системы катализатор — адсорбат преувеличена. Значительные изменения уровня Ферми полупроводника могут не влиять существенно на каталитическую активность.

Основной недостаток электронной теории катализа на полупроводниках заключается в том, что свойства поверхности полупроводника сопоставляются с физическими свойствами твердого тела, хотя между ними имеется только косвенная связь. И те и другие зависят от химического состава и структуры вещества катализатора, но зависимость эта может быть разная. Подход с позиции коллективного взаимодействия позволяет оценивать в ряду катализаторов изменения лишь той части промежуточного взаимодействия, которая отвечает смещению уровня Ферми. А эти изменения во многих случаях не основные, что снижает ценность электронной теории для предвидения каталитического действия полупроводниковых катализаторов.

В последнее время развивается квантово-химическая теория катализа, в которой к системе адсорбат — катализатор применяются приближенные квантово-химические методы расчета. В связи со сложностью проблемы полученные результаты еще очень невелики, но в принципе это направление перспективно и в будущем оно позволит предсказывать каталитическую активность. Однако трудность расчета и сложность системы катализатор — реагенты не позволяют использовать квантово-химическую теорию для выбора оптимального катализатора.

Предложена цепная теория катализа (Семенов, Воеводский), согласно которой катализатор, обладая свободными валентностями, может действовать, как свободный радикал, возбуждая образование цепей и участвуя в их развитии. Цепную теорию катализа можно рассматривать как распространение электронной теории катализа на полупроводниках (и металлах) на класс цепных реакций. Цепной механизм встречается сравнительно редко при гетерогенно-каталитических реакциях, так как образование радикалов — эндотермический процесс, требующий большой затраты энергии для разрыва связей.

Рассмотренные универсальные теории катализа в настоящее время в значительной мере потеряли свое значение, так как в течение последних 20 лет

получены принципиально новые экспериментальные данные о состоянии поверхности гетерогенных катализаторов с использованием различных физических методов — термодесорбции, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной (ИК) — и Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии или электронной спектроскопии для химического анализа (РФЭС или ЭСХА) и т. д.

Именно широкое применение физических методов определяет современный этап науки о поверхности, в частности, о поверхности гетерогенных катализаторов. На основе новых опытных данных можно ожидать создания в скором времени новых теоретических обобщений и более глубоких представлений о механизме гетерогенно-каталитических реакций.

§ XVI.9. Предвидение каталитической активности

В настоящее время теория гетерогенного катализа не достигла еще такого уровня, чтобы только на ее основе можно было бы подбирать наиболее активный и селективный катализатор для данной реакции. Имеющиеся теоретические соображения о механизме гетерогенного катализа могут дать только некоторые общие указания при решении этой задачи.

Во-первых, прежде всего из числа веществ, выбираемых в качестве катализатора для данной реакции, нужно исключить твердые вещества, которые не могут образовывать поверхностные химические соединения реагирующими веществами. Во-вторых, промежуточное химическое соединение катализатора с реагирующими веществами должно быть менее прочным, чем конечные продукты реакции, и соответственно стандартное изменение энергии Гиббса при образовании промежуточного соединения должно быть менее отрицательным, чем при образовании конечных соединений. Если твердое вещество образует прочное соединение с реагентами, то они блокируют его поверхность и она не будет реагировать далее. Например, благородные металлы являются катализаторами окислительных процессов потому, что образуют с кислородом менее прочные оксиды, чем другие металлы. Оксиды, хлориды и сульфиды некоторых металлов являются катализаторами процессов окисления, хлорирования и т. п. из-за способности образовывать непрочные поверхностные соединения с кислородом, хлором и другими реагентами. Изменение энергии Гиббса при образовании промежуточного соединения с катализатором можно регулировать введением в катализатор различных добавок. Например, если добавка дает с металлом (катализатором) твердый раствор (сплав), то меняя состав этого твердого раствора, можно постепенно менять его термодинамические свойства и энергетические свойства поверхностных соединений.

В-третьих, для быстрого протекания каталитических реакций нужно, чтобы катализатор уменьшал энергию активации реакции. Это особенно важно для гомолитических (окислительно-восстановительных) реакций, в которых роль катализатора заключается главным образом в снижении энергии активации, например, при образовании радикалов с разрывом электронной пары. Такими катализаторами будут вещества, имеющие свободные валентности и, следовательно, являющиеся проводниками тока (металлы, полупроводники). Небольшие добавки, повышающие радикальный характер катализатора, будут облегчать переход электронов с катализатора на реагирующее вещество и понижать энергию активации при образовании радикалов на поверхности катализатора. Теоретические основы для выбора этих добавок дает электронная теория. Таким образом, руководствуясь теорией, удается облегчить экспериментальную работу по выбору требуемого катализатора для данной реакции. На

каждой стадии отбора можно выбрать приемы, приближающие катализатор к оптимальным условиям.

Приготовление активных катализаторов из каталитически активного материала также основывается на различных теоретических представлениях. Во-первых, нужно получить вещество с максимально развитой поверхностью. Этого можно достигнуть нанесением каталитически активного вещества на пористый носитель (силикагель, пемза, уголь и др.) или путем измельчения материала и прессования его в таблетки.

Во-вторых, в ряде случаев нужно приготовить катализатор с наибольшим числом активных участков на единицу поверхности, причем они должны иметь оптимальную энергию связи с реагирующими молекулами. Для этого катализаторы готовят с максимально неоднородной поверхностью, на которой разные участки будут сильно различаться в энергетическом отношении. Участки поверхности с очень большой энергией связи дадут прочные соединения с реагентами, покроются ими и будут неактивны; участки поверхности с очень малой энергией связи будут очень слабо и медленно реагировать с молекулами исходных веществ и также окажутся неактивными. И только участки поверхности с оптимальной энергией связи будут участвовать в каталитической реакции и ускорять ее. Чем более неоднородна поверхность, тем более неоднородна она и в энергетическом отношении и скорее можно найти на ней достаточное число активных участков (активных центров) с требуемыми оптимальными энергиями связи.

В основе приготовления неоднородной поверхности катализатора (содержащей большое число нарушений кристаллической решетки, разные дефекты и т. д.) лежит теория пересыщения Рогинского, согласно которой нужно готовить катализатор в условиях, возможно более далеких от равновесных. Неравновесную структуру катализатора с неоднородной поверхностью нужно не только получить, но и сохранить. Для этого в катализатор вводят специальные примеси (промоторы), которые стабилизируют его неоднородную неравновесную поверхность.

Вопрос о большом влиянии способа приготовления катализатора на число активных центров на единице поверхности, по крайней мере для некоторых катализаторов и реакций, является дискуссионным. Например, для платинового катализатора установлено, что активность поверхности образца платинового катализатора, независимо от его формы и способа приготовления (фольга, сетка, платиновая чернь, использование разных носителей и т. д.), получается приблизительно одинаковой, если одновременно точно определять истинную поверхность образца и пересчитывать активность катализатора на единицу истинной поверхности. По-видимому, в некоторых случаях способ приготовления катализатора несущественен для удельной активности катализатора, так как она в основном определяется химическим составом катализатора.

Следует иметь в виду, что с системе твердый катализатор — реагенты химические превращения испытывает не только реагент под воздействием катализатора, но и катализатор в результате химического взаимодействия с ним. В условиях проведения каталитической реакции катализаторы обычно лабильны, в них могут происходить перемещения приповерхностных атомов, изменяющие структуру и состав поверхности, изменения соотношения компонентов в результате взаимодействия с реагентами, а также внедрение или удаление составных частей реагентов, приводящее к изменению заряда ионов, входящих в состав катализатора. В настоящее время это доказано многочисленными наблюдениями над катализаторами различных классов для большинства каталитических реакций. В случае металлов наблюдается реконструкция поверхности под воздействием некоторых компонентов газовой фазы. Для оксидных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при

вариации состава реакционной смеси наблюдаются значительные изменения содержания кислорода в приповерхностном слое и вызванные этим изменения каталитических свойств. Воздействие реакционной среды на катализатор происходит и в реакциях кислотно-основного гетерогенного катализа; могут изменяться степень гидратации кислотных центров, координационная насыщенность катионов и другие свойства.

Из изложенного следует, что твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют структуру и свойства поверхности, достигая для каждого состава реакционной среды и температуры определенного стационарного состояния. Этим и объясняется приблизительное постоянство удельной активности катализаторов одинакового химического состава. Действительно, под действием реакционной смеси такие катализаторы должны приходить в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния их поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработки.

Для каталитических реакций, протекающих при повышенных температурах в условиях достаточно быстрого воздействия реагентов на катализатор, первоначальная структура поверхности, а также возможные нарушения стехиометрии в процессе приготовления не оказывают существенное влияние на удельную активность катализатора, так как стационарное состояние катализатора быстро устанавливается и оказывается одинаковым независимо от исходного. Наоборот, при пониженных температурах реконструкция поверхности замедленна, и можно ожидать зависимости удельной активности от исходного состояния катализатора.

Сложнее обстоит дело, если активный компонент распределяется в объеме или по поверхности носителя, не образуя отдельной фазы. Это имеет место при приготовлении катализаторов на основе кристаллических цеолитов путем введения в их состав катионов переходных металлов или для катализаторов, представляющих собой твердые растворы активных ионов в инертных матрицах. В таких системах каталитическая активность, отнесенная к одному атому активного компонента, неодинакова и может изменяться в широких пределах в зависимости от природы и координации окружающих частиц, возможности электронного взаимодействия их с соседними ионами той же природы, образования кластеров и других факторов.

Для ряда многокомпонентных катализаторов каталитические свойства определяются образованием определенного химического соединения. Так, активным компонентом ванадиевых катализаторов окисления дисульфида серы являются полисульфованадаты щелочных металлов, покрывающие в форме жидкой пленки поверхность носителя. Активность железомолибденовых катализаторов окисления метанола в формальдегид определяется образованием твердого раствора избыточного MnO_3 в молибдате железа.

Перспективный подход к предвидению каталитической активности твердых катализаторов основан на использовании соотношения линейности Бренстеда — Поляни между энергией активации каталитической реакции и энергией какой-либо связи, участвующей в образовании активного комплекса на поверхности катализатора. В отличие от принципа энергетического соответствия в мультиплетной теории при новом подходе не нужно знать состав мультиплетного комплекса и энергию всех связей в промежуточном соединении между молекулами реагирующих веществ и катализатором. Достаточно знать энергию только одной связи, участвующей в промежуточном соединении. Здесь мы рассмотрим применение этого подхода к предвидению каталитической активности для гетерогенного гомологического катализа на примере каталитической активности оксидов металлов по отношению к реакциям окисления.

Для этого используется соотношение линейности Бренстеда — Поляни

между энергией активации E реакции и энергией связи Q кислорода с металлом на поверхности оксида металла (см. § XV.3):

$$E = E_0 + \alpha Q, \qquad \text{(XVI.44)}$$

где E_0 и α — постоянные, одинаковые в ряду разных оксидов металлов для данной реакции. Энергия активации E вычисляется по уравнению Аррениуса. Энергия связи Q кислорода с металлом может быть определена, например, из зависимости давления разложения оксида металла на поверхности катализатора от температуры по уравнению изобары реакции

$$\ln p = \ln C - \frac{Q}{R}\frac{1}{T},$$

где C — постоянная.

На рис. XVI.6 видно, что согласно уравнению (XVI.44) для трех разных реакций получаются три прямые линии с угловыми коэффициентами $\alpha = 0{,}9$; 0,5; 0,3. Положительное значение α указывает на то, что лимитирующий этап всех этих реакций связи с разрывом связи кислород — катализатор.

Каталитическая активность девяти изученных оксидов уменьшается в последовательности:

$$Co_3O_4 > MnO_2 > NiO > CuO > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > ZnO > V_2O_5 > TiO_2.$$

Она совпадает с последовательностью увеличения энергии связи кислорода на поверхности оксида. Эта простая корреляция не может претендовать на универсальность, так как энергия активированного комплекса лимитирующей стадии реакции окисления зависит не только от энергии связи кислорода с катализатором. Существенное значение могут иметь и энергии связей с катализатором других участников реакции. Для более точного предвидения каталитического действия необходимо изучить закономерности изменения и других связей активированного комплекса. Источником отклонений от соотношения (XVI.44) может быть также изменение содержания кислорода в поверхностном слое катализатора в условиях протекания реакции, которое при окислении всегда ниже, чем в равновесных условиях, а энергия связи кислорода соответственно выше.

Корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода справедлива не

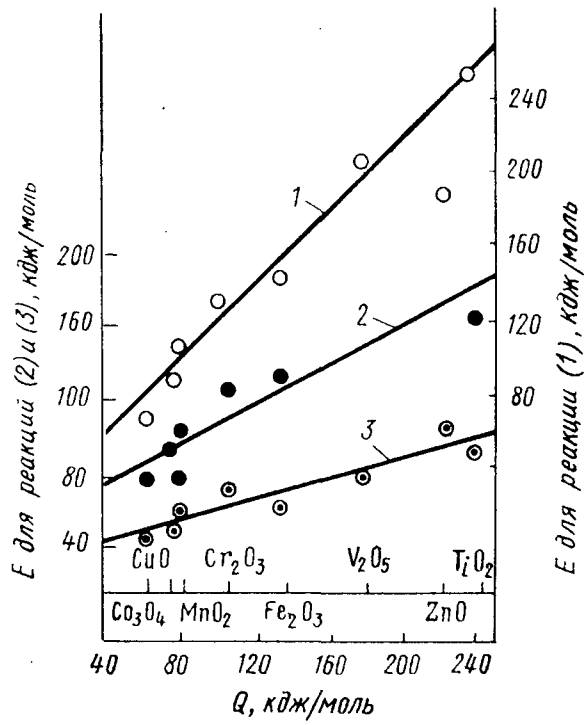


Рис. XVI.6. Зависимость энергии активации реакции от энергии связи поверхностного кислорода в оксиде металла (катализаторе):

1 $O_2^{16} + O_2^{18} \rightarrow 2O^{16}O^{18}$; *2* $2\text{-}CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; *3* $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

только для простых оксидов, но и для более сложных соединений, например шпинелей, солей типа ванадатов, молибдатов, смешанных оксидов и т. п. Это открывает возможность регулирования каталитической активности оксидов путем изменения их состава. Так, в молибдатах с ростом электроотрицательности катиона в ряду Ca, Al, Cr, Fe энергия связи кислорода уменьшается, а каталитическая активность возрастает. Эта зависимость позволяет предвидеть качественное изменение активности при изменении состава сложных оксидных катализаторов.

Использование соотношения линейности Бренстеда — Поляни для гетерогенного гетеролитического катализа приводит к существенным осложнениям, которые вызываются трудностью количественной характеристики кислотности поверхности твердых катализаторов, а также более сложным характером взаимодействия. При гетерогенном кислотно-основном катализе молекулы реагирущих веществ наряду с протолитическим взаимодействием обычно связаны с поверхностью катализатора электростатическими и обменными силами, что влияет на реакционный путь и энергию активированого комплекса.

Хотя природа каталитического действия в основных чертах ясна, общая и строгая теория предвидения каталитической активности пока не может быть создана. Это обусловлено чрезвычайной сложностью расчета скоростей каталитических реакций даже для простейших химических реакций. Поэтому, по-видимому, еще длительное время придется довольствоваться частными и приближенными зависимостями, справедливыми лишь для отдельных групп катализаторов и реакций. Основой для создания таких частных обобщений может служить разделение проблемы предвидения на две части: зависимость скорости реакции от энергии промежуточного взаимодействия и зависимость энергии промежуточного взаимодействия от химического состава катализатора.

Приложение

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ САМООРГАНИЗАЦИИ МАТЕРИИ. ЭЛЕМЕНТЫ СИНЕРГЕТИКИ

§ I.1. Введение. Самоорганизация материи

В конце XIX— начале XX в. обнаружилось кажущееся (как теперь выяснилось) противоречие между поведением живой и неживой материей. Поведение неживой материи объясняется на основе второго начала термодинамики, которое в формулировке Р. Клаузиуса гласит: «Энтропия мира стремится к максимуму» (см. § II.12 — II.15). Поскольку в изолированной системе максимум энтропии достигается в состоянии равновесия, то из формулировки Р. Клаузиуса следовал вывод, что у Вселенной, если ее рассматривать как изолированную систему, было начало и будет конец, когда все процессы прекратятся и система придет в состояние равновесия.

С другой стороны, поведение живой материи (растения, животные и др.) подчиняется закону биологической эволюции. Согласно этому закону, в живой материи в процессе эволюции из простейших организмов постепенно возникают более сложные, т. е. идет процесс упорядочения материи, который соответствует уменьшению энтропии. Таким образом, казалось бы, живая материя не подчиняется физико-химическим законам, установленным для неживой материи, и в биологии нужно использовать дополнительно другие законы и понятия, как, например, понятие «жизненной силы».

Ситуация существенно изменилась после того, как ряд ученых в середине XX в. обобщили известные опытные факты из разных областей знаний и высказали идею о том, что в состояниях, далеких от положения равновесия, у материи при определенных условиях появляется способность к самоорганизации. Это утверждение является постулатом, обобщением многовекового человеческого опыта. Оно не вытекает логически из других постулатов и положений науки. Сущность самоорганизации состоит в том, что молекулы (и другие частицы) начинают участвовать в кооперативных (совместных) движениях, образуются так называемые диссипативные структуры как во времени, так и в пространстве. С приближением к состоянию равновесия эта способность материи к самоорганизации ослабляется и, наконец, исчезает: молекулы (и другие частицы) теряют способность к кооперативному движению, и диссипативные структуры распадаются.

Длительное существование диссипативной структуры обеспечивается наличием в системе неустойчивых стационарных состояний, далеких от равновесного (подробнее см. § X.8). Поддержание стационарного состояния в течение длительного времени при протекании химических реакции осуществляется в открытой системе (реакторе; см. § VIII.5 и X.5).

Рост энтропии при образовании диссипативных структур не противоречит второму началу термодинамики. Рассмотрим живой организм (или неживую подсистему, в которой происходит самоорганизация материи) вместе с частью окружающей среды как изолированную систему. В живом организме энтропия уменьшается из-за возникновения локальной упорядоченности за счет близлежащих областей. Но это не противоречит второму началу термодинамики, если в рассматриваемой изолированной системе в целом энтропия будет увеличиваться.

Диссипативные структуры — это образования, которые формируются в открытых системах, когда они (системы) находятся в состоянии далеком от равновесия. На основании обширного опытного материала, относящегося к разным областям окружающей нас действительности, и анализа математических моделей неравновесных процессов доказана способность материи к самоорганизации и образованию диссипативных структур. Это обобщение не противоречит второму началу термодинамики. Путем решения нелинейных дифференциальных уравнений устанавливают количественые закономерности для явлений самоорганизации материи.

Для появления самоорганизации в системе она должна быть: 1) нелинейной, т. е., когда отклик системы непропорционален уровню воздействия на нее; 2) неравновесной — нестационарное состояние должно находиться далеко от равновесия; 3) иметь обратную связь; для химических реакций — наличие автокаталитической стадии; 4) иметь неустойчивость стационарного состояния системы; 5) стохастической, т. е. в системе есть случайные процессы.

Приведем несколько примеров самоорганизации материи из разных областей знания.

1. Биология. Большое значение концепция самоорганизации материи имеет в биологии. Ярким примером является изменение численности популяций в системе хищник — жертва. Например, рыба-хищник (щука) и рыба-жертва (карась). Карась питается растительной пищей (планктоном), но сам является пищей для щуки. Если рыб-хищников мало, то число рыб-жертв растет; увеличивается запас пищи для рыб-хищников, поэтому число их начинает расти, и это приводит к уменьшению числа рыб-жертв. В свою очередь, истощение запаса пищи для рыб-хищников приводит с некоторым запозданием к уменьшению их численности и т. д. Таким образом, число особей в обеих популяциях (щука, карась) с течением времени колеблется с некоторым сдвигом. Колебание числа особей в двух сопряженных популяциях находит количественное выражение в модели Лотки — Вольтерры, состоящей из двух нелинейных дифференциальных уравнений.

2. Физика (оптика). Примером самоорганизации в оптике могут служить лазеры. Не вдаваясь в детали механизма этого явления, укажем, что причина возникновения лазерного излучения состоит в следующем: под влиянием подведенной энергии (например, световой) в веществе возникает неравновесное состояние и при определенных условиях световые волны становятся когерентными, т. е. согласованными во времени; происходит самоорганизация световых колебаний.

3. Гидродинамика. Обратимся к так называемой неустойчивости Рэлея — Бенара. Если в сосуд с плоским дном налить тонкий слой жидкости и подогревать его снизу, то при достаточно высоком градиенте температуры в слое жидкости возникают конвективные потоки, которые в определенных условиях самоорганизуются и возникают диссипативные структуры (турбулентные потоки), например, в форме шестиугольников. Если нагреватель убрать, то эти структуры исчезают.

4. Химия. В середине XX в. (1951) русский ученый Б. П. Белоусов получил так называемую колебательную реакцию, которую затем изучал А. М. Жаботинский и др. Эта реакция получила название реакция Белоусова — Жаботинского, или сокращенно — реакция БЖ. Здесь мы дадим качественное описание этого явления.

Раствор, в котором протекает реакция БЖ, содержит четыре компонента: малоновую кислоту ($CH_2(COOH)_2$), бромат калия ($KBrO_3$), сульфат церия (IV) и серную кислоту. Продуктами реакции являются броммалоновая кислота ($CHBr(COOH)_2$), диоксид углерода и вода. Среди промежуточных соединений этой сложной многостадийной реакции важное значение имеет $HBrO_3$, которая участвует в автокаталитической стадии. Общее число стадий этой реакции составляет, по некоторым оценкам, более двадцати. Наиболее вероятный механизм этой реакции по стадиям до сих пор не установлен. Суммарная реакция имеет вид:

$$2BrO_3^- + 3CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \rightarrow 2BrCH(COOH)_2 + 3CO_2 + 4H_2O \qquad (1)$$

окислительно-восстановительная пара Ce(IV) — Ce(III) является катализатором и потому не входит в уравнение суммарной реакции БЖ. Заметим, что ион Ce^{4+} имеет желтый цвет, а ион Ce^{3+} почти бесцветен.

Внешне протекание этой реакции после сливания растворов указанных четырех компонентов в определенной пропорции и при соответствующей температуре сопровождается периодической сменой окраски раствора от желтого к бесцветному и обратно. Происходят колебания концентраций Ce^{4+} и Ce^{3+}, а также других участников реакции. За изменением концентраций компонентов окислительно-восстановительной пары Ce^{4+} — Ce^{3+} со временем можно следить по периодическим изменениям потенциала E, который связан с логарифмом отношения концентраций этой пары уравнением Нернста (см. § VII.9):

$$y = \lg[\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}] = (E - E^0)\frac{2{,}3}{b_0},$$

где E^0 — стандартный (формальный) окислительно-восстановительный потенциал. График в координатах y — t представлен на рис. П.1, *а*.

Если проводить реакцию БЖ в закрытой системе, то через некоторое время колебания значений концентраций по мере расходования исходных веществ затухают и прекращаются — система приходит в состояние равновесия. Если же эту реакцию проводить в открытой системе (рис. П.2, *а*) и поддерживать концентрации исходных веществ постоянными, а всю систему в состоянии далеком от равновесного, то вскоре система достигнет стационарного состояния и колебания концентраций будут продолжаться сколь угодно долго (пока в системе поддерживается требуемое стационарное состояние).

Изменяя условия эксперимента (т. е. взяв другие значения концентраций исходных веществ и температуры и т. д.) для реакции БЖ наблюдаются явления самоорганизации в новом виде. Например, если в пробирку влить смесь исходных веществ сначала без серной кислоты, а затем осторожно влить в нижнюю часть пробирки раствор серной кислоты, то через некоторое время в растворе появляются неподвижные желтые и бесцветные полосы (слои), что указывает на образование диссипативных структур. При этом система остается гомогенной (хотя и неоднородной). Через некоторое время из-за процессов диффузии резкость полос ослабевает и диссипативные

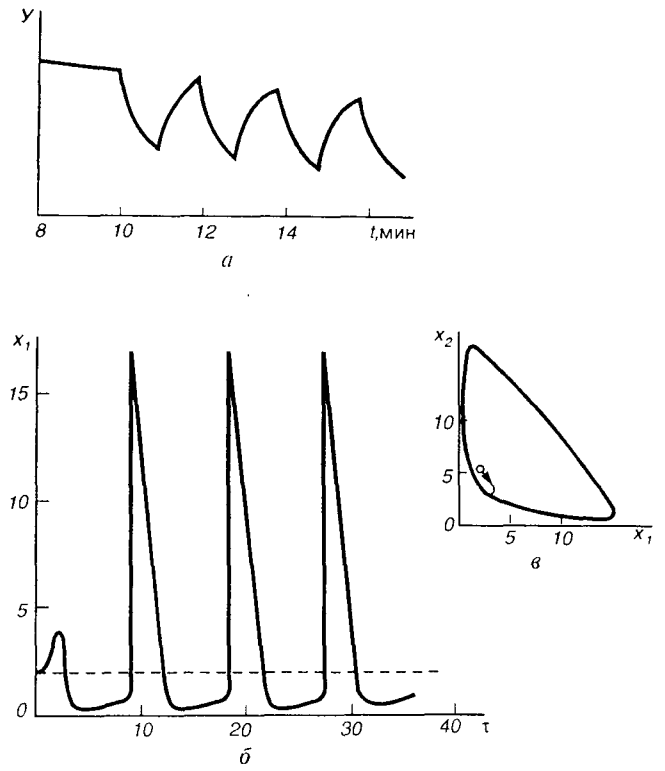


Рис. П.1. Автоколебания промежуточных веществ около стационарного состояния в реакции БЖ:

а — опытные значения колебания потенциала окислительно-восстановительной пары Ce(IV) — Ce(III), отражающего автоколебания промежуточных веществ в реакции БЖ; *б* — автоколебания промежуточного соединения X_1, рассчитанные численным методом на ЭВМ по уравнениям (20) и (21); *в* — расчетный предельный цикл в условиях машинного эксперимента

структуры разрушаются. Раствор становится однородным: система приходит в равновесное состояние.

Если смесь исходных веществ сразу после смешения влить в плоскую чашку (чашку Петри), то при определенных условиях через некоторое время на поверхности раствора выступают окрашенные желтые центры, от которых начинают расходиться окрашенные (желтые) кольцевые полосы. Поверхность жидкости при этом остается гладкой. Окрашенные полосы (бегущие волны) от разных центров при встрече гасят друг друга, образуя причудливый узор на поверхности раствора. Эти химические концентрационные (бегущие) волны также являются примером самоорганизации материи, т. е. образования пространственно-временных диссипативных структур в результате кооперативного движения частиц материи. Они возникают при сочетании химических стадий реакции БЖ с диффузионными. Через некоторое время это явление ослабевает и исчезает: система приходит в состояние равновесия.

Компоненты реакции БЖ могут быть заменены другими, например окислительно-восстановительная система $Ce^{4+} — Ce^{3+}$ — на систему $Fe^{3+} — Fe^{2+}$; в присутствии индикатора ферроина изменяется окраска раствора при концентрационных колебаниях от красной к синей. Бромат калия может быть заменен на хлорат калия и т. д.

Открытие новых колебательных реакций, по мнению бельгийского ученого И. Пригожина и его школы, имеет большое значение. Предлагается даже называть эту область явлений «новой химией». Германский физик Г. Хакен предложил называть эту междисциплинарную науку «синергетика». Принципиальное значение этих явлений в том, что появляется возможность устранить противоречие в поведении энтропии для неживой и живой материи, объяснить возникновение живого из неживого. За расшифровку явлений самоорганизации и образования диссипативных структур И. Пригожину была присуждена Нобелевская премия по химии (1977).

* *
*

Далее мы кратко отметим вклад этих дисциплин в объяснение явления самоорганизации материи, а затем поясним, как с помощью понятий синергетики можно дать интерпретацию и математическое описание автоколебаний концентраций реагирующих веществ в реакции БЖ.

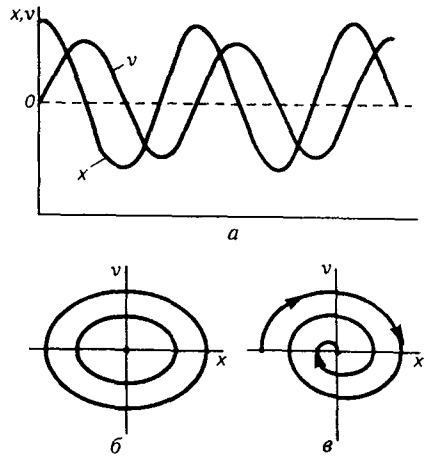


Рис. П.2. Идеальный маятник как формальный пример, поясняющий взаимосвязь между характером изменения во времени возмущения в системе с двумя степенями сводобы x и v (автоколебания) (*а*) и видом фазового портрета (паредельный цикл, эллипс) (*б*); *в* — фазовый портрет маятника с трением (скручивающаяся спираль), соответствующий затухающим колебаниям (мая тника)

§ I.2. Нелинейная термодинамика неравновесных процессов, нелинейная динамика и явление самоорганизации материи

Для объяснения явления самоорганизации материи можно использовать нелинейную термодинамику неравновесных процессов. В теоретические модели классической равновесной термодинамики время как параметр не входит (см. гл. II — VII). Однако уже в начале XX в. стала развиваться термодинамика неравновесных процессов, в описании которых время входит как параметр. Сначала рассматривалась так называемая линейная термодинамика неравновесных процессов (ЛТНП). ЛТНП представляет собой приближение, которое справедливо только вблизи равновесного состояния, в то время как реальные химические реакции, имеющие практическое значение, протекают при состояниях системы, далеких от положения равновесия.

Для практики закономерности ЛНТП представляют интерес при протекании двух взаимосвязанных (сопряженных) процессов разной природы. Для этого в ЛТНП вводятся понятия поток и сила. Сила — это интенсивный фактор, например разность давлений (см. § II.2); поток — экстенсивный фактор. ЛТНП позволяет установить взаимосвязь между двумя сопряженными потоками для системы в состоянии близком к равновесию, так называемое соотношение взаимности Онзагера. Например, в термопаре взаимосвязаны потоки теплоты и электричества; при термодиффузии через мембрану — потоки теплоты и вещества и т. д. За установление связи между микро-

и макроскопическим подходами к исследованию необратимых процессов Л. Онзагеру присуждена Нобелевская премия по химии (1968).

Изменение энтропии dS (подробнее см. § XI.14) складывается из энтропии dS_i (i — internal), возникающей внутри системы, и из энтропии dS_e (e — external), передаваемой вместе с теплотой из окружающей среды: $dS = d_iS - d_eS$. В равновесной системе критерием осуществимости процесса является возрастание энтропии в изолированной системе, или, другими словами, внутреннее возрастание энтропии:

$$d_iS > 0. \tag{2}$$

В неравновесной системе вблизи равновесия, согласно ЛТНП, критерием осуществимости процесса является увеличение так называемого «производства энтропии», или, другими словами, внутреннее возрастание производства энтропии:

$$d_iP > 0,$$

где $P = d_iS/dt$ — внутреннее производство энтропии, или, иначе, скорость внутреннего изменения энтропии.

Явление самоорганизации материи наблюдается при состоянии системы далеком от равновесия. Поэтому при рассмотрении этого явления нельзя использовать ЛТНП, а нужно применять нелинейную термодинамику неравновесных процессов (НТНП) и, следовательно — нелинейные дифференциальные уравнения.

Нелинейные дифференциальные уравнения, описывающие явления самоорганизации материи, как правило, не имеют стандартных решений, как это имеет место для линейных. При этом многие из них (в частности, описывающие известные модели реакции БЖ) не имеют решения в аналитическом виде. В то же время, при рассмотрении самоорганизации материи часто важно иметь сведения только о типе устойчивости (или неустойчивости) стационарных состояний, далеких от равновесия при разных значениях заданных постоянных параметров. Эти сведения можно получить косвенным путем, не имея аналитического решения нелинейных дифференциальных уравнений, с помощью двух подходов: термодинамического и нелинейно-динамического (опирающегося на представления теории колебаний и теории устойчивости).

В НТНП критерием устойчивости стационарного состояния в изолированной системе является так называемое избыточное производство энтропии P для данного стационарного состояния (изолированной) системы, далекого от равновесия. Разложим его в ряд Тейлора

$$P = P_0 + \delta P + \frac{1}{2}\delta^2 P,$$

где

$$\delta_x P = \frac{1}{2}\delta^2 P — \tag{3}$$

избыточное производство энтропии.

Знак избыточного производства энтропии определяет устойчивость стационарного состояния системы вдали от равновесия: если $\delta_x P > 0$, то стационарное состояние устойчивое; при $\delta_x P < 0$ — неустойчивое.

В последнем случае речь не идет об осуществимости процесса в стационарном состоянии далекого от равновесия, а о критерии наблюдаемого типа стационарного состояния: устойчивое или неустойчивое. Мы не будем далее

использовать понятие избыточного производства энтропии, поэтому более подробно мы на нем не останавливаемся.

Кроме НТНП, заключение об устойчивости стационарного состояния системы, далекого от равновесия, может быть сделано на основе нелинейности динамики с использованием так называемых критериев устойчивости Ляпунова. Сущность второго подхода состоит в том, что рассматривают небольшое возмущение (отклонение) от стационарного состояния. Если стационарное состояние устойчивое, то возмущение с течением времени будет уменьшаться и наконец система вернется в свое исходное стационарное состояние. Если же стационарное состояние неустойчивое, то (после возникновения) возмущение будет увеличиваться со временем до тех пор, пока система не придет в новое устойчивое стационарное состояние. Может быть и такой случай, когда после возмущающего воздействия система придет в колебательное состояние с постоянной амплитудой (так называемые автоколебания); и еще ряд других случаев.

Дальнейшее изложение проводим на примере модели реакции БЖ, в которой предполагается наличие двух промежуточных соединений с переменными концентрациями, т. е. система с двумя степенями свободы. Изменение со временем величины возмущения в системе с двумя степенями свободы можно представить графически в виде изображающей точки в трехмерной системе координат, в которой ордината — время, а две другие — концентрации промежуточных соединений. Если они меняются со временем, то изображающая точка описывает определенную траекторию в трехмерном пространстве. Для удобства изображения рассматривают проекцию этой траектории на плоскость с координатами: значения концентраций двух промежуточных соединений. Такой график на плоскости называют *фазовой диаграммой*, а проекцию объемной траектории на плоскость — *фазовым портретом*.

Оказывается, что между типом устойчивости стационарного состояния (далекого от состояния равновесия и описываемого системой нелинейных дифференциальных уравнений) и фазовым портретом имеется вполне определенное соответствие. Но фазовый портрет системы (уравнение траектории изображающей точки на плоскости) получить сравнительно просто. Если рассматривать небольшое возмущение, то выражения для двух нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих стационарное состояние при наличии возмущения в системе с двумя степенями свободы, можно разложить в ряд Тейлора и с достаточно хорошим приближением ограничиться линейным слагаемым, отбросив другие, содержащие переменные величины в степенях выше первой (т. е. с большей степенью малости).

Таким образом, для описания возмущения мы получаем два линейных дифференциальных уравнения, которые легко решаются стандартными методами. Полученное аналитическое выражение и является приближенным выражением для фазового портрета системы. А по виду уравнения изменения возмущения со временем вблизи стационарного состояния, как уже отмечалось выше, можно определить вид его устойчивости, не решая системы из двух нелинейных дифференциальных уравнений.

Для того чтобы пояснить соответствие между характером изменения возмущения со временем и фазовым портретом для системы с двумя степенями свободы, рассмотрим идеальный маятник. Эта модель достаточно проста и позволяет получить формально в явном виде выражения как для фазового портрета, так и для вида зависимости от времени изменения величины двух переменных, описывающих изменение возмущения. При этом нужно понимать, что модель маятника по физическому смыслу не имеет, конечно, никакого отношения к самоорганизации материи. Также формальным является

использование термина «возмущение» по отношению к отклонению маятника от состояния равновесия.

Пусть идеальный маятник находится в состоянии покоя (равновесия). Создадим «возмущение», отклонив его слегка в сторону. В качестве двух степеней свободы в момент времени t рассмотрим расстояние x центра тяжести маятника от состояния покоя и скорость его движения v.

Из физики известно, что при небольшом отклонении от равновесия ускорение движения маятника пропорционально величине отклонения:

$$d\mathrm{v}/dt = -\omega^2 x, \tag{4}$$

где ω — частота колебаний (знак минус показывает, что скорость движения маятника с увеличением расстояния от равновесия уменьшается). По определению:

$$dx/dt = \mathrm{v}. \tag{5}$$

Система двух линейных дифференциальных уравнений представляет собой математическую модель идеального маятника. И в то же время формально это изменение «возмущения» со временем, которое мы создали, отклонив маятник от состояния равновесия на величину $K = x_m$ (K — половина амплитуды колебания маятника).

Для модели идеального маятника фазовый портрет получается в явном виде, так как он представляет собой систему из двух линейных дифференциальных уравнений. Разделив уравнение (5) и (4) (для исключения dt), получим линейное дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными

$$d\mathrm{v}/dx = -\omega^2 (x/\mathrm{v}). \tag{6}$$

Интегрируя в пределах от v до 0 и от x до K, получаем после небольших преобразований:

$$\frac{x^2}{K^2} + \frac{\mathrm{v}^2}{\omega^2 K^2} = 1. \tag{7}$$

Таким образом, фазовый портрет системы в нашей модели представляет собой эллипс с полуосями K и ωK (см. рис. П.2, *б*). При разных значениях амплитуды колебания ($2K$) получаем эллипсы разного размера. В синергетике фазовый портрет в виде замкнутой фигуры называют *предельным циклом*. Эллипс — это частный случай предельного цикла для гармонических автоколебаний.

Изменение во времени переменных $x(t)$ и $\mathrm{v}(t)$, описывающих движение возмущения после его возникновения, определяют стандартным методом решения системы линейных дифференциальных уравнений.

Ищем решение в виде: $x = Ge^{pt}$. Тогда:

$$dx/dt = pGe^{pt} = \mathrm{v}; \quad d\mathrm{v}/dt = p^2 Ge^{pt}.$$

Подставляя значения $d\mathrm{v}/dt$ и x в уравнение (7), находим (после сокращения на Ge^{pt}): $p^2 = -\omega^2$; $p = \pm i\omega$. Таким образом, частные решения для x и v имеют вид (с учетом известного соотношения для мнимого комплексного числа):

$$x_{1,2} = Ge^{\pm i\omega t} = G(\sin\omega t \pm i\cos\omega t); \; \mathrm{v}_{1,2} = \pm i\omega Ge^{\pm i\omega t} = \pm i\omega G(\sin\omega t \pm i\cos\omega t), \tag{8}$$

где G — постоянная, значение которой находится из краевых условий задачи. Общее решение (см., например, уравнение (31) для x и v в случае идеального маятника имеет вид (приводим его без вывода):

$$x = K\cos(\omega t + \alpha);\ \mathrm{v} = -K\omega\sin(\omega t). \qquad (9)$$

Однако и из частного решения [см. уравнение (8)] видно, что движение «возмущения» после его возникновения имеет характер автоколебаний с частотой ω (см. рис. П.2, *а*).

Если мы рассмотрим маятник с трением, то движение «возмущения» будет иметь характер затухающих колебаний: амплитуда колебаний будет ассимптотически уменьшаться до нуля, т. е. система (маятник) придет в равновесное состояние. При этом фазовый портрет будет иметь вид скручивающейся спирали, которая закончится «особой точкой» (состояние равновесия для маятника; см. рис. П.2, *в*).

Для моделей процессов самоорганизации материи в различных системах имеется большое число фазовых портретов и видов движения возмущения вблизи стационарных состояний разного типа (далеких от равновесия). Эти вопросы будут рассмотрены в следующем параграфе на примере колебательной реакции БЖ.

Для качественного вывода об устойчивости стационарного состояния в системе далекой от равновесия могут применяться оба подхода: термодинамический (НТНП) и нелинейно-динамический (оперирующий, в частности, критериями Ляпунова). Однако нелинейно-динамический подход проще и яснее. Поэтому в дальнейшем при рассмотрении устойчивости стационарных состояний в системе мы будем пользоваться критериями Ляпунова.

Важное значение в синергетике имеет понятие «бифуркация» (от лат. furca — вилка). Бифуркация — это математическое понятие, которое отражает приобретение нового качества движением динамической системы при изменении ее параметра, т. е. соответствует перестройке характера движения реальной системы. Знание закономерностей возникновения бифуркаций системы позволяет существенно облегчить исследование конкретных физических (и других) систем, в частности, предсказать значение параметров новых типов движения, возникающих в момент бифуркационного перехода. В качестве решения дифференциального уравнения нас будет интересовать число, положение и устойчивость стационарных состояний нелинейной системы, а также характер временной зависимости их достижения.

В случае близости стационарного состояния к равновесному линейное дифференциальное уравнение, которое его описывает, имеет одно устойчивое решение (реальная система имеет одно устойчивое стационарное состояние). При значительном удалении стационарного состояния от равновесия процесс в системе описывается нелинейным дифференциальным уравнением (НДУ). Дифференциальное уравнение содержит постоянные коэффициенты (параметры). Если решать НДУ, при возрастающих значениях одного из параметров уравнения (или физического параметра, его определяющего) и постоянстве других, то решение при обычных условиях будет качественно оставаться тем же самым. Меняются только по плавной кривой его количественные показатели (например, зависимость от времени отклонения от стационарного состояния); это отклонение может существовать в начальный момент времени или может быть создано под влиянием внешнего воздействия.

Однако при определенных условиях в некоторых НДУ после достижения меняющимся параметром критического (порогового) значения, или, другими

словами, достижения точки бифуркации, происходит ветвление решения, т. е. оно скачком становится качественно иным.

Ниже критического значения параметра система находится в устойчивом стационарном состоянии, выше — в неустойчивом. Небольшое изменение параметра вблизи критического состояния приводит к резкому изменению поведения системы (решение НДУ).

Поясним сказанное на простом примере химической реакции $A \to F$, состоящей из двух стадий:

$$A + Y \xrightarrow{k_1} X;\ X \xrightarrow{k_2} F \tag{10}$$

где X — промежуточное соединение; первая стадия — автокаталитическая двухсторонняя; реакция проводится в открытой системе; концентрация исходного вещества A при протекании реакции поддерживается постоянной; стационарное состояние задается далекой от равновесия скоростью подачи исходного вещества A из резервуара.

Скорость реакции по промежуточному соединению равна [см. две стадии реакции (10)]:

$$dc_X/dt = k_1 c_A c_X - k_2 c_X - k_{-1} c_X^2, \tag{11}$$

где c_A, c_X — концентрации соответствующих реагентов.

При стационарном состоянии $dc_X/dt = 0$, так как концентрации всех реагентов по определению не меняются во времени. Отсюда

$$c_X(k_1 c_A - k_2 - k_{-1} c_X) = 0. \tag{12}$$

Для двух стационарных концентраций вещества X получаем выражения:

$$c_X^{S1} = 0,$$

$$c_X^{S2} = (k_1/k_{-1})[(c_A - (k_2/k_1)]. \tag{13}$$

Если в начальный момент времени концентрация c_X отличается от стационарной, то зависимость ее от времени с приближением к стационарному состоянию определяется дифференциальным уравнением (11). После алгебраических преобразований приведем уравнение (11) к виду:

$$-k_{-1}\,dt = dc_X/[c_X(c_X - \alpha)],$$

где

$$\alpha = (k_1/k_{-1})\,|\,[c_1 - (k_2/k_1)]. \tag{14}$$

Используя тождество:

$$1/[c_X(c_X - \alpha)] = (1/\alpha)[1/(c_X - \alpha) - 1/c_X],$$

получаем:

$$-\alpha k_{-1}/dt = dc_X/(c_X - \alpha) - dc_X/c_X.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от 0 до t и от c_X^0 до c_X, находим:

$$-\alpha k_1 t = \ln[(c_X - \alpha)/(c_X^0)] - \ln(c_X/c_X^0),$$

где c_X^0 — концентрации промежуточного соединения X при $t = 0$. После несложных преобразований получим решение уравнения (11) в аналитическом виде:

$$c_X = \frac{\alpha}{(\beta e^{-\gamma t} + 1)}, \qquad (15)$$

где

$$\beta = (\alpha - c_X^0)/c_X^0;\ \gamma = -\alpha k_{-1} \qquad (16)$$

(практически $\alpha \gg c_X^0$; $\alpha - c_X^0 \simeq \alpha$).

Будем задавать для концентрации исходного вещества c_1 возрастающие значения (при этом не будем забывать, что в течение реакции концентрация исходного вещества поддерживается постоянной). Тогда в интервале от 0 до k_2/k_1, как видно из уравнения (13), второе стационарное состояние C_x^{S2} имеет отрицательное значение, т. е. является неустойчивым и потому практически не реализуется.

Если в начальный момент времени ($t=0$) концентрация промежуточного соединения c_X^0 отличалась от стационарной ($c_X^0 > c_X^{S1}$; $c_X^{S1}=0$), то, учитывая, что $\alpha<0$, $\beta<0$, $\gamma<0$ и пренебрегая единицей в знаменателе уравнения (15), получаем:

$$c_X = (\alpha/\beta)\, e^{-\gamma t},$$

т. е. нисходящую экспоненту; при этом C_x асимптотически стремится к стационарному состоянию $c_X^{S1}=0$ (рис. П.3, *а*, кривая *1*).

Но при достижении концентрацией исходного вещества значения k_2/k_1 ситуация существенно меняется. Значение $c_A = k_2/k_1$ для данной модели химической реакции (10) является критическим, или точкой бифуркации. При значении $c_A > k_2/k_1$ получаем $C_A - (k_2/k_1) > 0$; соответственно: $\alpha>0$; $\beta>0$; $\gamma>0$ и график уравнения (15) принимает вид логисты (см. рис. П.13, *а*, кривая *2*). Устойчивым становится новое стационарное состояние c_X^{S2}, а прежнее c_X^{S1} — неустойчивым.

Решениями уравнения (11) или (13) являются зависимости:

$$c_X = f(t, c_A) \text{ и } c_X^S = F(c_A).$$

Как видно из рис. П.3, *а* и *б*, эти решения в точке бифуркации при малом изменении c_A претерпевают резкое изменение. При $c_A = k_2/k_1$ обе зависимости становятся качественно иными. В точке бифуркации происходит ветвление пути, т. е. фактически смена пути, так как дороги две, а система одна.

Заметим, что в данном примере нет самоорганизации. Мы его привели, так как НДУ, описывающее данную химическую реакцию, решается в аналитическом виде, и потому оба решения можно наглядно представить.

Часто после точки бифуркации в системе возникает

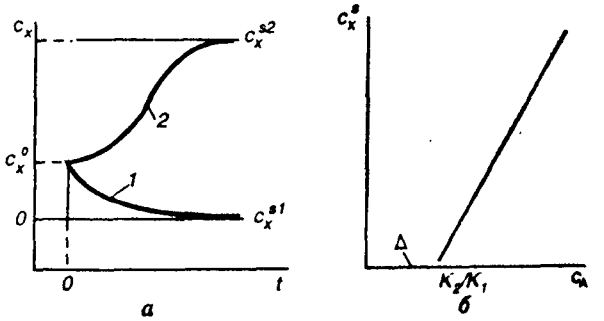


Рис. П.3. Бифуркация в химической реакции (10):

а — график уравнения (15) при двух значениях концентрации исходного вещества C_A: *1* — $C_A < k_2/k_1$; *2* — $C_A > k_2/k_1$; *б* бифуркация при $C_A = k_2/k_1$ (C_X — концентрация промежуточного соединения X в момент времени t; c_X^{s1}, c_X^{s2} — две стационарные концентрации промежуточного соединения X

самоорганизация. В качестве примера изменения характера движения реальной динамической системы в точке бифуркации и появления самоорганизации можно привести возникновение конвекции в горизонтальном слое жидкости при подогревании снизу.

Увеличение температуры нижней поверхности T_1 при небольшой разности температур между нижней и верхней поверхностями не приводит к макроскопическому движению жидкости: тепловой поток обеспечивается за счет молекулярного теплопереноса. При некоторой же достаточно большой разности температур между нижней и верхней поверхностями слоя жидкости возникает так называемая *ячеистая конвекция*, т. е. происходит самоорганизация молекул жидкости. В математической модели гидродинамики возникновению таких ячеек соответствует бифуркация рождения новых стационарных состояний.

Определение пороговых параметров начала бифуркации при решении нелинейных дифференциальных уравнений имеет большое значение для систем, находящихся в стационарных состояниях, далеких от равновесия. Первая задача любого поиска систем нелинейных дифференциальных уравнений заключается в определении точек неустойчивости движения системы.

Теория бифуркаций была создана А. Пуанкаре, а затем развита А. А. Андроновым и др. В настоящее время эта теория представляет одну из наиболее интенсивно изучаемых областей математики. Она находит многочисленные приложения в различных областях науки.

§ I.3. Химическая колебательная реакция БЖ. Модель брюсселятора

Механизм протекания стадий колебательной реакции БЖ до сих пор надежно не установлен. Однако многие черты этой реакции, в частности возможность появления колебаний, отражает сравнительно простая модель этой реакции в виде четырех односторонних стадий (так называемая модель брюсселятора):

$$
\begin{aligned}
&1.\ \mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X_1} \\
&2.\ 2\mathrm{X_1} + \mathrm{X_2} \xrightarrow{k_2} 3\mathrm{X_1} \\
&3.\ \mathrm{B} + \mathrm{X_1} \xrightarrow{k_3} \mathrm{X_2} + \mathrm{D} \\
&4.\ \mathrm{X_1} \xrightarrow{k_4} \mathrm{E} \\
&\text{---------------} \\
&\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{D} + \mathrm{E}
\end{aligned}
\qquad (17)
$$

где A, B — исходные вещества; D, E — продукты реакции; X_1, X_2 — промежуточные соединения. Как известно (см. § X.7), для осуществления колебательной реакции и других явлений самоорганизации в реакции нужно, чтобы хотя бы одна ее стадия была автокаталитической. В модели брюсселятора автокаталитической является стадия 2.

Концентрации исходных веществ во время протекания реакции поддерживаются постоянными, причем такими, чтобы система находилась в стационарном состоянии далеком от равновесия. Применительно к модели брюсселятора это означает, что реакция проводится в открытой системе, т. е. в реакторе полного смешения (рис. П.4). Допущение о том, что все четыре стадии реакции являются односторонними, предполагает: 1) константы скорости этих стадий не очень сильно различаются между собой; 2) стационарное состояние находится достаточно далеко от равновесия. Пока стационарное состояние в системе не достигнуто, концентрации промежуточных соединений — переменные величины. Зато при достижении стационарного состояния концентрации — постоянные величины, так как они являются функциями концентраций исходных веществ, а последние поддерживаются постоянными за счет регулирования скорости их подачи из резервуаров в реактор.

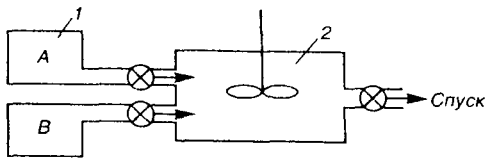


Рис. П.4. Проведение реакции БЖ (модель брюсселятора) в открытой системе.

Получим выражения для скорости образования промежуточных соединений. Промежуточное соединение X_1 в стадиях 1 и 2 образуется, а в стадиях 3 и 4 расходуется, поэтому суммарная скорость образования X_1 может быть представлена выражением

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_2^2 c_1 - k_3 c_B c_1 - k_4 c_1, \tag{18}$$

где c_1 и c_2 — концентрации промежуточных соединений.

Аналогично для промежуточного соединения X_2 получаем

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_2 c_1^2 + k_3 c_B c_1. \tag{19}$$

Для упрощения выражений (18 и 19) перейдем к новым переменным (τ, X_1, X_2, A, B): $\tau = k_4 t$; $X_1 = c_1\sqrt{k_2/k_4}$; $X_2 = c_2\sqrt{k_2/k_4}$; $A = c_A k_1/\sqrt{k_2 k_4}$; $B = c_B k_3 k_4$. Для этого заменим переменные t, c_1, c_2, c_A, c_B на новые: $t = \tau/k_4$; $c_1 = X_1/\sqrt{k_2/k_4}$; $c_2 = X_2/\sqrt{k_2/k_4}$; $c_A = A\sqrt{k_2 k_4}/k_1$; $c_B = B/(k_3 k_4)$. После замены переменных и сокращения одинаковых множителей у всех слагаемых вместо уравнений (18) — (19) получим:

$$dX_1/d\tau = A - (B+1)X_1 + X_1^2 X_2, \tag{20}$$

$$dX_2/d\tau = BX_1 - X_1^2 X_2. \tag{21}$$

Как видно, эта система дифференциальных уравнений является нелинейной относительно переменных X_1 и X_2, так как в каждом из этих уравнений имеется слагаемое $X_1^2 X_2$, в котором суммарная степень переменных параметров больше единицы (в данном случае три).

В стационарном состоянии при поддержании концентрации исходных веществ A и B постоянными концентрации промежуточных соединений X_1 и X_2 также сохраняются постоянными, а скорости их образования равны нулю: $dX_1/d\tau = 0$ и $dX_2/d\tau = 0$. Отсюда

$$A-(B+1)X_1+X_1^2X_2=0$$

и

$$BX_1-X_1^2X_2=0 \tag{22}$$

Решив уравнения (22), определим стационарные концентрации двух промежуточных соединений

$$X_1^S=A \text{ и } X_2^S=B/A. \tag{23}$$

Для того чтобы выяснить, являются ли стационарные состояния X_1^S и X_2^S устойчивыми или неустойчивыми, используем критерий Ляпунова. Для этого рассмотрим небольшие отклонения (возмущения) x_1 и x_2 от их стационарных концентраций: $x_1=X_1-X_1^S$ и $x_2=X_2-X_2^S$. Отсюда скорость изменения возмущения равна:

$$dx_1/d\tau=dX_1/d\tau \text{ и } dx_2/d\tau=dX_2/d\tau, \tag{24}$$

так как X_1^S и X_2^S — постоянные величины.

Учитывая, что возмущения небольшие, ограничимся в слагаемом $X_1^2X_2$ только величинами первого порядка малости, т. е. отбросим слагаемые, содержащие величины x_1 и x_2 в степени выше единицы. Тогда, учитывая уравнение (6), имеем

$$X_1^2X_2=(X_1^S+x_1)^2\,(X_2^S+x_2)\simeq AB+A^2x_2-2Bx_1.$$

С учетом этого уравнения, получим из (24), (20) и (21):

$$dx_1/d\tau=(B-1)x_1+A^2x_2,$$

$$dx_2/d\tau=-Bx_1-A^2x_2. \tag{25}$$

Для того чтобы установить, является ли стационарное состояние устойчивым или неустойчивым, а также предвидеть, в каком интервале исходных концентраций A и B можно ожидать появления колебательного режима в модели брюсселятора, используем такой графический прием. Изменение величины возмущения (относительно концентраций двух промежуточных соединений в стационарном состоянии) со временем рассматривают как движение изображающей точки в трехмерном фазовом пространстве в координатах x_1, x_2, τ или X_1, X_2, τ. Для простоты графического изображения часто рассматривают проекцию этой траектории на плоскость X_1 — X_2 или x_1-x_2. С подобными по форме диаграммами мы встречались (см. § V.12).

Разделив уравнение (20) на (21) можно исключить время и получить математическое выражение для фазового портрета

$$\frac{dX_1}{dX_2}=\frac{A-(B+1)X_1+X_1^2X_2}{BX_1-X_1^2X_2}. \tag{26}$$

Величина dX_1/dX_2 равна углу наклона фазовой траектории в каждой точке фазового портрета. Строгое решение этого уравнения (получение точного вида фазового портрета) представляет большие математические трудности и здесь не рассматривается.

Для того чтобы найти вид фазового портрета в координатах x_1 — x_2 вблизи стационарного состояния (X_1^S, X_2^S) после возникновения небольшого возмущения, нужно решить систему обыкновенных дифференциальных урав-

нений первого порядка (25). Берем вторую производную от 1-го уравнения (25):

$$d^2x_1/d\tau^2=(B-1)^1(dx_1/d\tau)+A^2(dx_2/d\tau). \qquad (27)$$

Складывая два уравнения (25), находим:

$$dx_2/d\tau=-dx_1/d\tau-x_1.$$

Подставляя значение $dx_2/d\tau$ в правую часть выражения (27), получаем после небольших преобразований:

$$d^2x_1/d\tau^2+(A^2-B+1)(dx_1/d\tau)+A^2x_1=0.$$

Решение этого линейного дифференциального уравнения второго порядка будем искать в виде: $x_1=G_1e^{p\tau}$. Учитывая, что $dx_1/d\tau=pG_1e^{p\tau}$ и $d^2x_1/d\tau^2=p^2G_1e^{p\tau}$, получаем (после сокращения всех слагаемых уравнения на $G_1e^{p\tau}$) квадратное уравнение для параметра p

$$p^2+(A^2-B+1)p+A^2=0. \qquad (28)$$

Это так называемое характеристическое уравнение для системы линейных дифференциальных уравнений (25). Его можно получить также другим путем, используя понятия детерминанта системы линейных дифференциальных уравнений (25).

Решение характеристического квадратного уравнения имеет вид:

$$p_{1,2}=-(1/2)(A^2-B+1)\pm(1/2)\sqrt{(A^2+1-B)^2-4A^2}, \qquad (29)$$

или в общем виде

$$p_{1,2}=(1/2((T\pm\sqrt{T^2-4\Delta}), \qquad (30)$$

где $T=A^2+1-B$ и $\Delta=A^2$. В зависимости от значения концентраций A и B и соответственно, величин T и Δ, а также от их знака, корни p_1 и p_2 уравнения (30) могут иметь одинаковые или разные знаки, а также быть действительными или мнимыми числами. Все эти качественные различия в решениях уравнения отражаются на форме фазового портрета и, соответственно, на устойчивости стационарного состояния системы.

Напомним, что корни характеристического уравнения p_1 и p_2 связаны с возмущениями x_1 и x_2 соотношениями для частных решений: $x_1=G_1e^{p_1\tau}$ и $x_2=G_2e^{p_2\tau}$. А общие решения имеют вид:

$$x_1=G_{11}e^{p_1\tau}+G_{12}e^{p_2\tau} \quad \text{и} \quad x_2=G_{21}e^{p_1\tau}+G_{22}e^{p_2\tau}. \qquad (31)$$

Оказывается, что между видом фазового портрета, устойчивостью стационарного состояния и возможностью возникновения концентрационных колебаний в химической реакции существует определенная зависимость. Это позволяет, не решая уравнения (26), выяснить, в какой области концентраций исходных веществ могут возникать концентрационные колебания. Рассмотрим эти решения характеристического уравнения и соответствующие им фазовые портреты. Для каждого момента времени τ мы можем по уравнениям (31) найти значения x_1, x_2 и нанести точки с координатами $X_1^s+x_1$, $X_2^s+x_2$ в разные промежутки времени на фазовую плоскость X_1-X_2. В результате получается шесть типов

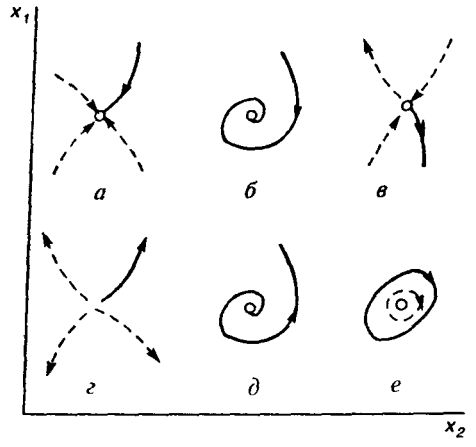


Рис. П.5. Фазовые портреты системы с двумя степенями свободы, соответствующие различным видам движения возмещения (отклонения от стационарного состояния) и различной устойчивости стационарного состояния:

а — устойчивый узел; *б* — неустойчивый узел; *в* — устойчивый фокус; *г* — неустойчивый фокус; *д* — седло; *е* — устойчивый центр

фазовых портретов, которые отражают шесть типов изменения во времени величины возмущения, происшедшего в системе, находящейся до этого в стационарном состоянии X_1^s, X_2^s.

Проанализируем эти фазовые портреты.

I. p_1, p_2 — действительные отрицательные числа [$T<0$; $\Delta>0$; $T^2-4>0$; см. уравнение (30)]. Фазовый портрет имеет вид так называемого устойчивого узла (рис. П.5, *а*). Система совершает апериодически затухающие колебания, асимптотически приближаясь к стационарному состоянию. Имеем устойчивое стационарное состояние.

II. p_1, p_2 — действительные положительные числа ($T>0$; $\Delta>0$; $T^2-4\Delta>0$). Фазовый портрет — неустойчивый узел (рис. П.5, *б*). Система удаляется от стационарного состояния, совершая апериодическое самовозбуждающееся движение. В случаях I и II периодические колебания не возникают.

III. p_1, p_2 — комплексные числа с отрицательной действительной частью ($T<0$; $\Delta>0$; $T^2-4\Delta<0$). Фазовый портрет — устойчивый фокус (рис. П.5, *в*) — имеет вид скручивающейся спирали. Система совершает периодические затухающие колебания и приближается к стационарному состоянию. Стационарное состояние устойчивое.

IV. p_1, p_2 — комплексные числа с положительной действительной частью ($T>0$; $\Delta>0$; $T^2-4\Delta<0$). Фазовая траектория — неустойчивый фокус, т. е. имеет вид раскручивающейся спирали. Система при этом совершает периодические колебания с нарастающей амплитудой (рис. П.5, *г*). Фактически в этом режиме через некоторое время амплитуда колебаний достигает постоянной величины из-за нелинейности уравнений (20) и (21). Дело в том, что для получения фазового портрета мы использовали линейное приближение этих уравнений, полагая, что возмущение небольшое. Если же возмущение становится большим, то линейное приближение уже не является более справедливым и фазовый портрет может приобрести форму предельного цикла. Кроме того, из-за происходящих в системе других физических процессов, не учитываемых моделью брюсселятора, амплитуда колебаний концентрации промежуточных соединений не может быть бесконечно большой и через некоторое время достигает постоянной величины. Таким образом, через некоторый промежуток времени фазовый портрет приобретает вид предельного цикла, а концентрации промежуточных соединений начинают совершать автоколебания. Стационарное состояние неустойчивое.

V. p_1, p_2 — действительные числа, имеющие разные знаки ($T_1>0$; $T_2<0$; $\Delta_{1,2}<0$; $(T^2-4\Delta)_{1,2}>0$). Фазовая траектория — седло (рис. П.5, *д*). Этот случай не может осуществиться в модели брюсселятора, так как корни характеристического уравнения (30) всегда имеют одинаковый знак. Это следует из того, что свободный член в квадратном уравнении равен произведению его корней: $p_1p_2=A^2$, но A^2 — всегда положительная величина.

VI. p_1, p_2 — чисто мнимые числа (без действительной части) ($T=0$; $\Delta>0$; $T^2-4\Delta<0$). Фазовая траектория — устойчивый центр (рис. П.5, *е*). Наблюдаются незатухающие колебания. Фазовая траектория накручивается на предельный цикл, который в этом случае имеет форму эллипса.

Реализация одного из типов решений характеристического уравнения для брюсселятора, как видно, зависит от заданной постоянной величины концентраций исходных веществ А и В [см. уравнения (26) или (28)]. В зависимости от величины концентраций А и В общая площадь графика в координатах А — В разобьется на четыре области (рис. П.6). Пунктирная кривая *1* (ее уравнение $B=A^2+1$) разделяет график на площади устойчивых и неустойчивых стационарных состояний системы; кривая *2* (ее уравнение $B=(A-1)^2$) разделяет область устойчивых узла (I) и фокуса (III); кривая *3* (ее уравнение $B=(A+1)^2$) разделяет области неустойчивых узла (II) и фокуса (IV).

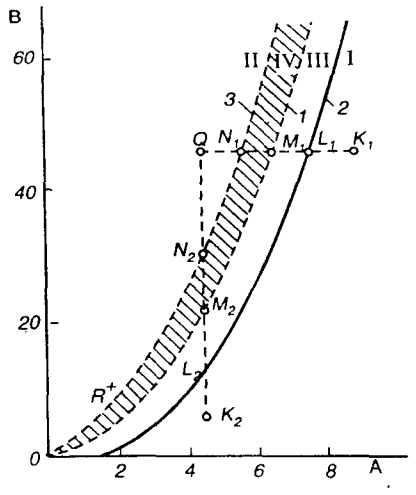


Рис. П.6. Области, соответствующие различным видам устойчивости стационеарных состояний в модели брюсселятора при заданных постоянных концентрациях исходных веществ А и В: *I* — устойчивый узел; *II* — неустойчивый узел; *III* — устойчивый фокус; *IV* — неустойчивый фокус (Реакция БЖ проводится в открытой системе)

Горизонтальная прямая QK_1 на рис. П.6 показывает, что, если при постоянной концентрации исходного вещества В увеличивать в мысленных опытах с моделью брюсселятора заданную концентрацию исходного вещества AW, то в точках N_1, M_1, L_1 мы будем последовательно переходить от режима неустойчивого узла к режимам неустойчивого фокуса, устойчивого фокуса и устойчивого узла. Аналогично, прямая OK_2 показывает, что при постоянной концентрации c_A и уменьшающихся заданных концентрациях c_B фазовые портреты системы в точках N_2, M_2, L_2 будут изменяться в том же порядке.

Из модели брюсселятора следует, что только в случае IV (площадь IV на рис. П.6) и в случае VI (не изображенном на этом рисунке), можно ожидать появления устойчивых колебаний для реакции БЖ.

Численное решение уравнения (26) для точки *R* (рис. П.6) представлено на рис. П.1, *в*. Как видно, фазовый портрет имеет вид предельного цикла (рис. П.1,*в*), а решение уравнения показывает (см. рис. П.1, *б*), что изменение концентрации промежуточного соединения X_1 во времени имеет характер автоколебаний ($A=2$, $B=10$). Аналогичное решение получается для второго промежуточного соединения.

Самоорганизация в реакции БЖ может проявляться также в виде полос и бегущих волн. Эти явления находят объяснение в модели брюсселятора, но для этого в НДУ [см. уравнения (20) и (21)] нужно ввести дополнительные слагаемые, в соответствии со вторым законом Фика учитывающие диффузию промежуточных соединений:

$$\partial X_1/\partial\tau = A-(B+1)X_1+X_1^2X_2+D_{x_1}(\partial^2X_1/\partial\tau^2),$$

$$\partial X_2/\partial\tau = BX_1-X_1^2X^2+D_{x_2}(\partial^2X_2/\partial\tau^2),$$

где D_{x_1}, D_{x_2} — коэффициенты диффузии промежуточных соединений.

Более подробно с изложенными здесь вопросами можно познакомиться по дополнительной литературе.

§I.4. Понятие о фракталах

Фазовые портреты типа устойчивый фокус (рис. П.5, *в*) или предельный цикл (рис. П.5, *е*) относятся к числу так называемых простых аттракторов (от латинского attrahere — привлекать). Аттрактор в фазовом пространстве — это некоторое множество точек (или отдельная точка), к которому стремится динамическая система, исходно находившаяся в различных начальных состояниях. Однако возможны такие режимы функционирования динамических систем, когда имеет место зависимость состояния системы от начальных условий. Тогда фазовая траектория системы в трехмерном фазовом пространстве не замыкается (т. е. не образует предельного цикла), а образует нечто вроде кокона, нитям которого соответствуют проходящие как угодно близко фазовые траектории. В таком случае аттрактор называется «странным». Очевидно ему отвечает не периодический (рис. П.5, *е*), а нестационарный, нерегулярный процесс.

Для характеристики непредсказуемости поведения системы в такой ситуации используется термин динамический хаос. Важной особенностью этого нестационарного процесса является его «самоподобие» при увеличении временного разрешения, т. е. при уменьшении масштаба графика процесса (подробнее об этом смотри ниже). Принципиально важной характеристикой странного аттрактора служит так называемая «фрактальная размерность». Чтобы разъяснить смысл этого понятия, сравним ее с обычной (евклидовой) размерностью.

Описание на основе евклидовой геометрии с успехом проводится лишь для сравнительно простых структур в природе. В этой геометрии линии, плоскости и объему соответствуют целочисленные размерности 1, 2 и 3. Однако некоторые сложные структуры в природе, в особенности неоднородные структуры, можно количественно описать только в том случае, если использовать нецелочисленные (дробные) размерности, называемые фрактальные (от латинского fractus — надломленный).

Структура, для описания свойств которой необходимо оперировать фрактальной размерностью, называется «фракталом, или фрактальным объектом». Фракталом называется структура, обладающая в некоторой степени «самоподобием». Это самоподобие фрактала должно проявляться на многих уровнях, т. е. при изменении на несколько порядков масштаба в пространстве (или во времени — в случае нестационарного процесса, соответствующего странному аттрактору).

Назовем некоторые фрактальные объекты и системы встречающиеся в природе. В число первых входят: структура полимерных молекул и кластеров; геометрия пористых сред; распределение звезд в космосе; форма облаков; геометрия разломов земной коры; природные ландшафты, в частности, береговая линия; геологические структуры; сети кровеносных сосудов человека и животных.

К системам с фрактальными свойствами относятся неравновесные фазовые переходы, например кристаллизация химических соединений из пара или электровыделение металлов из растворов в виде дендритов; движение жидкостей в пористой среде, в частности, вытеснение одной жидкости другой из

пористой среды; агрегация аэрозолей и гидрозолей; разрушение металлов; распространение эпидермических заболеваний.

Распространение упругих волн в неоднородных структурах и нерегулярных средах не описываются евклидовой геометрией, но это возможно сделать на основе фрактального подхода. В отличие от обычных сред в виде кристаллической решетки, в которых распространение упругих волн описывается в виде фононов, в фрактальных средах вводится понятие фрактонов, свойства которых зависят от фрактальной размерности среды.

Фрактальная размерность есть важная количественная характеристика фрактала. Знание фрактальной размерности, наряду с другими свойствами рассматриваемого фрактала, позволяет предсказать расчетным путем ряд особенностей его поведения, не проводя опытных исследований. В настоящее время существует много способов измерения этой величины.

Рассмотрим ряд соотношений между свойствами обычных (евклидовых) и фрактальных объектов.

1. Соотношение между числом уменьшенных копий M, из которых можно составить исходный объект, и кратностью N уменьшения исходного объекта. Покажем, что это соотношение имеет вид:

$$M=N^D, \tag{32}$$

где D — фрактальная размерность. В случае отрезка прямой ($D=1$), разделение его на N равных частей приводит к тому, что он оказывается состоящим из M уменьшенных копий. При этом: $M=N$. Для квадрата ($D=2$). Уменьшение его сторон в N раз приводит к получению M^2 его уменьшенных копий: $M=N^2$. Для куба ($D=3$) аналогичная операция приведет к выражению: $M=N^3$. В общем случае для размерности D получим соотношение (32), причем два фрактала D имеет нецелочисленное значение.

2. Зависимость числа частей n (например, атомов), составляющих объект с размерностью D, от его линейного размера L имеет вид:

$$n=kL^D, \tag{33}$$

где k — коэффициент пропорциональности. Поясним это соотношение.

Для линейной молекулы ($D=1$): $n=kL$. Для моноатомной поверхности (квадрат; $D=2$): $n=kL^2$. Для куба ($D=3$): $n=kL^3$. В общем случае, для объекта с размерностью D получается выражение (33).

В логарифмической форме выражение (33) принимает вид

$$\ln n=\ln k+D\ln L. \tag{34}$$

В координатах $\ln n-\ln L$ получается линейный график с угловым коэффициентом, равным D. Для фрактала размерность D будет иметь нецелочисленное значение (например, для полимерной молекулы с разветвлениями).

3. Соотношение между длиной фрактала L и минимальным масштабом f, в котором мы рассматриваем фрактальную линию. Поясним вывод искомого соотношения на примере модельного линейного фрактала кривой Коха. Рассмотрим длину этой модельной кривой на разных уровнях (при разных масштабах). На рис. П.7 представлены кривые Коха для пяти уровней, т. е. при пяти разных масштабах. Получим сначала «кривую Коха» первого уровня (наиболее крупный масштаб). Для этого делим стандартный отрезок L на три равные части размером r каждый. Среднюю часть вынимаем и на этом месте строим две боковые стороны равностороннего треугольника

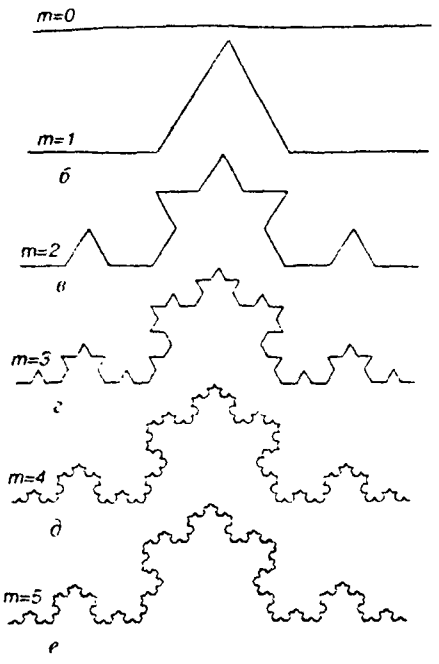


Рис. П.7. Фрактальная модельная кривая Коха для шести уровней:
а — $m=0$; *б* — $m=1$; *в* — $m=2$; *г* — $m=3$; *д* — $m=4$; *е* — $m=5$

размером r каждая. Получаем кривую Коха первого уровня: $m=1$ (рис. П.7, *а*). Выразим длину отрезка r_1, число отрезков N_1 и длину полученной новой линии L_1 для кривой Коха первого уровня m_1:

$$r_1=(1/3)L_0;\ N_1=4,\ L_1=4r_1=(4/3)L_0.$$

Для получения кривой Коха 2-го уровня каждый отрезок r_1 кривой Коха 1-го уровня делим на три равные части; среднюю часть вынимаем и строим на ней две боковые стороны равностороннего треугольника. Отсюда

$$r_2=(1/3)r_1=(1/3)^2L_0;\ N_2=4^2;$$
$$L_2=N_2r_2=(4/3)^2L_0.$$

Для кривой Коха m-го уровня

$$r_m=(1/3)^mL_0;\ N_m=4^m;\ L_m=N_mr_m=(4/3)^mL_0. \tag{35}$$

Для оценки фрактальной размерности D этой кривой выразим m из уравнений (35) для r_m и подставим его в уравнение для L_m, предварительно прологарифмировав эти выражения

$$m=(\ln L_0-\ln r_m)/(\ln 3);\ \ln L_m=D\ln L_0+(1-D)\ln r_m.$$

Обозначив $(\ln 4)/(\ln 3)=D$ и потенцируя уравнение (35) для L_m, опустив индекс m, получаем

$$L=L_0^Dr^{1-D}. \tag{36}$$

Таким образом, r является масштабом измерения (измерительным отрезком). Можно показать, что в этом уравнении D — фрактальная размерность. Как видно, для кривой Коха фрактальная размерность равна

$$D=(\ln 4)/(\ln 3)=1{,}2628.$$

В случае евклидовой геометрии для кривой $D=1$ и из уравнения (36) имеем: $L=L_0$. Этот результат мы получим, если совершим с отрезком $L_0=\text{const}$ операции по превращению его в ломаную линию (например, треугольник, четырехугольник и т. д.).
В логарифмическом виде соотношение (36) имеет вид

$$\ln L=D(\ln L)+(1-D)(\ln r). \tag{37}$$

В координатах $\ln L-\ln r$ график имеет вид прямой линии под тупым углом к оси $\ln r$ (так как $(1-D)$ — отрицательная величина). Из соотношения (37)

следует, что с уменьшением масштаба (с уменьшением длины измерительного отрезка r) измеренная длина фрактальной линии увеличивается. При уменьшении длины измерительного отрезка до бесконечно малой величины длина фрактальной линии теоретически увеличивается до бесконечно большой величины. В евклидовой геометрии при уменьшении масштаба длина измеряемой линии остается постоянной или стремится к постоянному (конечному) пределу. Последний случай соответствует, например, измерению длины периметра многоугольника, вписанного в окружность. В пределе, при уменьшении длины измерительного отрезка (длины стороны многоугольника), длина периметра вписанного многоугольника будет стремиться к постоянной величине — длине окружности.

Тангенс угла наклона на графике в координатах $\ln L - \ln r$ позволяет оценить фрактальную размерность D $\operatorname{tg}\theta = 1 - D$ (θ — тупой угол между прямой и осью абсцисс, рис. П.7, *б*). Для кривой Коха угловой коэффициент прямой на указанном графике равен: $\operatorname{tg}\theta = 1 - 1{,}2628 = -0{,}2628$.

Распространение упругих волн в неоднородных структурах и нерегулярных средах не описываются евклидовой геометрией, но это возможно сделать на основе фрактального подхода. В отличие от обычных сред в виде кристаллической решетки, в которых распространение упругих волн описывается в виде фононов, в фрактальных средах вводится понятие фрактонов, свойства которых зависят от фрактальной размерности среды.

Чтобы продемонстрировать значение фрактального подхода для практики, остановимся более подробно на нескольких примерах.

Пример 1. Вытеснение одной жидкости другой в пористой среде может приводить к возникновению фрактальных структур. При этом, в зависимости от соотношения вязкостей жидкостей и их поверхностного натяжения на границе между ними, вторая жидкость может вытеснятся или равномерно, или граница между ними принимает форму очень изрезанной линии с образованием «вязких пальцев». Например, при вытеснении водой смеси склероглютана с водой в специальной ячейке получилась фрактальная структура с «вязкими пальцами» с фрактальной размерностью $D = 1{,}7$ (рис. П.8).

Практическим применением рассматриваемого явления может служить закачивание токсичных отходов в пористые породы земной коры, которое сопровождается вытеснением подземных вод. Если вязкости обеих жидкостей близки между собой, а граничное натяжение велико, то форма границы между ними близка к сфере, а область распространения (V_2) второй жидкости в пористой породе близка к объему (V_0) сферы радиуса R:

$$V_2 = V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3;\ R_0 = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} V_2^{1/3};\ D = 3.$$

Если вязкость вытесняемой жидкости (первой) значительно меньше вытесняющей (второй) и граничное натяжение мало, то граница между ними в пористой среде приобретает фрактальную структуру с вязкими пальцами, и область распространения второй жидкости в пористой породе значительно увеличивается:

$$R_2 \approx V_2^{1/D};\ 2 < D < 3;\ \text{поэтому}\ R_2 > R_0.$$

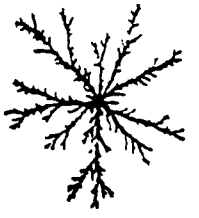


Рис. П.8. Модельный фрактал вытеснения одной жидкости другой [воды (1) смесью склероглютана с водой (2)] с обдразованием «вязких пальцев»

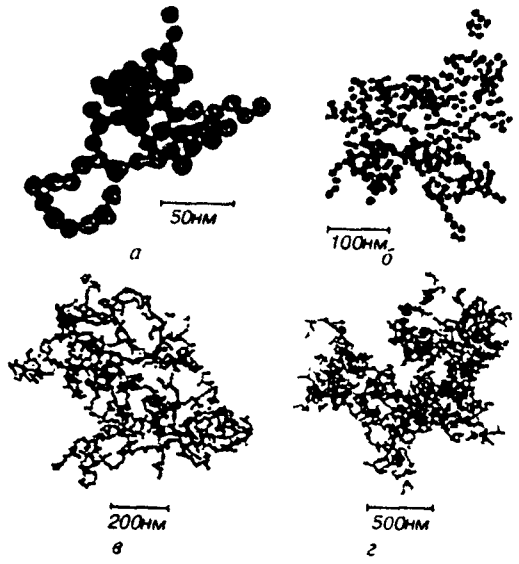


Рис. П. 9. Кластер (фрактал) коллоидного золота, снятый с помощью просвечивающего электронного микроскопа при разных увеличениях (*а* – *г*)

Пример 2. В металловедении разрушение материала с образованием трещин и дислокаций под влиянием внешней нагрузки рассматривается в настоящее время как рост фрактальных структур. При этом зависимость поверхности трещин (S) от линейного размера образца (R) имеет вид:

$$S \approx R^D,$$

где $D > 2$ — фрактальная размерность. Таким образом, наблюдаемая на опыте развитая поверхность разлома образца, рассматриваемого как фрактальная структура, оказывается больше, чем это следует из евклидовой геометрии ($D = 2$). Возможность количественной оценки поверхности разлома образца позволяет предвидеть расчетным путем его поведение под нагрузкой и, следовательно, создавать материалы с заранее заданными свойствами.

Пример 3. Агрегат (кластер) коллоидного золота также является примером фрактального объекта. На рис. П.9 представлены фотографии кластеров коллоидного золота, снятые с помощью просвечивающего электронного микроскопа при разных увеличениях, различающихся в 2, 5 и 10 раз. Как видно, все кластеры золота при разных масштабах самоподобны. Изучение электронных фотографий кластера золота показывает, что его фрактальная размерность равна $D = 1{,}7$.

Пример 4. Монослой адсорбированного вещества на шероховатой поверхности (S) твердого тела относится к фрактальным структурам. С уменьшением размера молекул — масштаба измерения — (предполагается, что они имеют форму сферы радиуса r) величина поверхности S увеличивается. Можно показать, что зависимость S от r имеет вид:

$$S = A r^{2-D} \text{ (при } 3 > D > 2 \text{ и } 2 - D < 0),$$

где A — постоянный коэффициент. Если бы поверхность шероховатого твердого тела при адсорбции подчинялась евклидовой геометрии, то она, конечно, не зависела бы от размера адсорбированных молекул. Это видно также из приведенного соотношения. Действительно, при $d = 2$ получаем $S = Ar^{2-2} = A = \text{const}$.

Пример 5. Фрактальные свойства поверхности пористого твердого тела необходимо учитывать при рассмотрении гетерогенного катализа на пористых катализаторах.

Пример 6. Длина береговой линии, изрезанной заливами (фиордами), также имеет фрактальную природу. Например, фрактальная размерность побережья Норвегии имеет величину $D = 1{,}5$. Для береговой линии Великобритании $D = 1{,}3$.

Литература

Обозначения в начале строки. О — общая литература ко всему учебнику; 1—16 — к главам I — XVI; Т — к главам II — VII (термодинамика); Р — к главам II — IV; К — к главам VII — — XIII (химическая кинематика).

О — 1. **Физическая химия**/Под ред. *К.С. Краснова.* — М.: Высшая школа, 1995. Кн. 1 и 2, 512 с. и 319 с.

О — 2. *Голиков Г.А.* **Руководство по физической химии.** — М.: Высшая школа, 1988, 383 с.

О — 3. *Фролов Ю.Г., Белик В.В.* **Физическая химия.** — М.: Химия, 1993, 464 с.

О — 4. **Физическая химия**/Под ред. *Б.П. Никольского* — Л.: Химия, 1987, 880 с.

О — 5. **Курс физической химии**/Под ред. *Я.И. Герасимова.* — М.: Химия, 1970. Т. 1 и 1973. Т. 2, 502 с. и 623 с.

О — 6. *Эткинс П.* **Физическая химия.** — М.: Мир, 1980. Т. 1 и 2, 580 с. и 584 с.

О — 7. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* **Физическая химия.** — М.: Мир, 1978, 645 с.

О — 8. *Мелвин-Хьюз Э.А.* **Физическая химия.** — М.: ИЛ, 1962. Кн. 1 и 2, 519 с. и 623 с.

О — 9. *Кнорре Д.Г., Крылова Р.Ф., Музыкантов В.С.* **Физическая химия.** — М.: Высшая школа, 1990, 416 с.

О — 10. **Краткий справочник физико-химических величин**/Под ред. *А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.* — Л.: Химия, 1983, 231 с.

О — 11. **Физическая химия. Современные проблемы**/Ежегодник (сб. обзоров)/Под ред. *Я.М. Колотыркина.* — М.: Химия, 1980—1988. Кн. 1—8.

О — 12. *Кудряшев И.В., Каретников Г.С.* **Сборник примеров и задач по физической химии.** — — М.: Высшая школа, 1991, 527 с.

О — 13. *Викторов М.М.* **Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты.** — Л.: Химия, 1977, 360 с.

О — 14. *Брановицкая С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.Я.* **Вычислительная математика в химии и химической технологии.** — Киев: Вища школа, 1986, 216 с.

О — 15. *Филиппов Л.П.* **Методы расчета и прогнозирования свойств веществ.** — М.: МГУ, 1988, 252 с.

О — 16. *Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.* **Физическая химия.** — М.: Химия, 2000, 320 с.

О — 17. *Бокштейн Б.С., Менделев М.И.* **Краткий курс физической химии.** — М.: Че-Ро, 1999, 232 с.

О — 18. *Хохлов А.Р., Кучалов С.И.* **Лекции по физической химии полимеров.** — М.: Мир, 2000, 192 с.

1 — 1. *Мелешина А.И.* **Курс квантовой механики для химиков.** — М.: Высшая школа, 1980, 215 с.

1 — 2. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Минаев Р.М.* **Теория строения молекул (электронные оболочки).** — М.: Высшая школа, 1979, 407 с.

1 — 3. *Краснов К.С.* **Молекулы и химическая связь.** — М.: Высшая школа, 1984, 295 с.

1 — 4. *Степанов Н.Ф., Пупышев В.И.* **Квантовая механика молекул и квантовая химия.** — М.: МГУ, 1991, 383 с.

1 — 5. **Введение в квантовую химию**/Под ред. *С. Нагакуры, С. Накадзимы.* — М.: Мир, 1982, 264 с.

1 — 6. *Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А.* **Прикладная квантовая химия.** Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. — М.: Химия, 1979, 295 с.

1 — 7. *Заградник Р., Полак Р.* **Основы квантовой химии.** — М.: Мир, 1979, 504 с.

1 — 8. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* **Теория строения молекул. Квантовая химия органических соединений (механизмы реакций).** — М.: Химия, 1986, 248 с.

1 — 9. *Дьюар М., Догерти Р.* **Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.** — М.: Мир, 1977, 695 с.

1 — 10. *Пирсон Р.* **Правила симметрии в химических реакциях.** — М.: Мир, 1979, 592 с.

1 — 11. *Хунд Р.* **История квантовой химии.** — Киев: Наукова думка, 1980, 244 с.

1 — 12. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* **Химическая связь.** — М.: Мир, 1980, 382 с.

1 — 13. **Полуэмпирические методы расчета электронной структуры**/Под ред. *Дж. Сигала.* — — М.: Мир, 1980. Т. 1 и 2, 327 с. и 371 с.

1 — 14. *Фудзинага С.* **Метод молекулярных орбиталей.** — М.: Мир, 1983, 459 с.

1 — 15. *Фларри Р.* **Группы симметрии. Теория и химические приложения.** — М.: Мир, 1983, 395 с.

1 — 16. *Фларри Р.* **Квантовая химия.** — М.: Мир, 1985, 472 с.

1 — 17. *Джеммал М.* **Эволюция понятий квантовой механики.** — М.: Наука, 1985, 379 с.

1 — 18. *Грибов А.А.* **Квантовая химия.** — М.: Гаролрики, 1999, 390 с.

Т — 1. *Карапетьянц М.Х.* **Химическая термодинамика.** — М.: Химия, 1975, 583 с.

Т — 2. *Полторак О.М.* **Термодинамика в физической химии.** — М.: Высшая школа, 1991, 319 с.

Т — 3. *Глазов В.М.* **Основы физической химии.** — М.: Высшая школа, 1981, 456 с.

Т — 4. *Де-Донде Т., Ван-Риссельберг П.* **Термодинамическая теория сходства. Книга принципов.** — М.: Металлургия, 1984, 134 с.
Т — 5. *Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И.* **Сборник задач по химической термодинамике.** — М.: Высшая школа, 1985, 192 с.
Т — 6. *Карапетьянц М.Х.* **Примеры и задачи по химической термодинамике.** — М.: Химия, 1974, 301 с.

Р — 1. *Петров Н., Бранков Й.* **Современные проблемы термодинамики.** — М.: Мир, 1986, 285 с.
Р — 2. *Бек М.* **Химия равновесий реакций комплексообразования.** — М.: Мир, 1973, 359 с.
Р — 3. *Казанская А.С., Скобло В.А.* **Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач.** — М.: Высшая школа, 1974, 288 с.
Р — 4. *Евсеев А.М., Николаева Л.С.* **Математическое моделирование химических равновесий.** — — М.: МГУ, 1988, 192 с.
Р — 5. *Смирнова Н.А.* **Методы статистической термодинамики в физической химии.** — М.: Высшая школа, 1982, 456 с.

5 — 1. *Аносов В.Я., Озерова М.И, Фиалков Ю.Я.* **Основы физико-химического анализа.** — М.: Наука, 1976, 503 с.
5 — 2. *Коган В.Б.* **Гетерогенные равиовесия.** — Л.: Химия, 1968, 431 с.
5 — 3. *Коллонг Р.* **Нестехиометрия.** — М.: Мир, 1974, 288 с.

6 — 1. *Смирнова Н.А.* **Молекулярная теория растворов.** — Л.: Химия, 1987, 334 с.
6 — 2. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* **Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов.** — Л.: Химия, 1982, 240 с.
6 — 3. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* **Термодинамика водных растворов неэлектролитов.** — Л.: Химия, 1983, 265 с.
6 — 4. *Пригожин И.Р.* **Молекулярная теория растворов.** — М.: Металлургия, 1990, 359 с.
6 — 5. *Дуров В.А., Агеев В.П.* **Термодинамическая теория растворов неэлектролитов.** — М.: МГУ, 1987, 246 С.
6 — 6. *Тагер Н.А.* **Физико-химия полимеров.** — М.: Химия, 1978, 544 с.

7а — 1. *Васильев В.П.* **Термодинамические свойства растворов электролитов.** — М.: Высшая школа, 1982, 320 с.
7а — 2. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* **Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.** — Л.: Химия, 1976, 328 с.
7а — 3. *Рабинович В.А.* **Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов.** — Л.: Химия, 1985, 173 с.
7а — 4. *Измайлов Н.А.* **Электрохимия растворов.** — М.: Химия, 1966, 575 с.
7а — 5. *Мелвин-Хьюз Е.А.* **Равновесие и кинетика реакций в растворах.** — М.: Химия, 1975, 470 с.
7а — 6. *Фиалков Ю.Я.* **Растворитель как средство управления химическим процессом.** — Л: Химия, 1990, 237 с.

7б — 1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* **Основы теоретической электрохимии.** — М.: Высшая школа, 1978, 239 с.
7б — 2. *Антропов Л.И.* **Теоретическая электрохимия.** — М.: Высшая школа, 1984, 519 с.
7б — 3. *Багоцкий В.С.* **Основы электрохимии.** — М.: Химия, 1988, 400 с.
7б — 4. *Корыта И., Дворжак И., Богачкова В.* **Электрохимия.** — М.: Мир, 1977, 472 с.

К — 1. *Эмануэль Н.М., Кнорре Г.Д.* **Курс химической кинетики.** — М.: Высшая школа, 1984, 463 с.
К — 2. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* **Химическая кинетика и катализ.** — М.: Химия, 1985, 590 с.
К — 3. *Денисов Е.Т.* **Кинетика гомогенных химических реакций.** — М.: Высшая школа, 1988, 391 с.
К — 4. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* **Неформальная кинетика.** — М.: Мир, 1985, 264 с.
К — 5. *Димитров В.И.* **Простая кинетика.** — Новосибирск: Наука, 1982, 381 с.
К — 6. *Фок Н.В., Мельникова М.Я.* **Сборник задач по химической кинетике.** — М.: Высшая школа, 1982, 126 с.
К — 7. **Физическая химия в вопросах и ответах**/Под ред. *К.В. Топчиевой, Н.В. Федорович.* — — М.: МГУ, 1981, 264 с.
К — 8. *Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И.* **Химическая кинетика.** — М.: Химия, 586 с.
К — 9. *Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г.* **Биокинетика.** — М.: Гранд, 1999, 716 с.

10 — 1. *Закгейм А.Ю.* **Введение в моделирование химико-технологических процессов.** — М.: Химия, 1982, 288 с.
10 — 2. *Смирнов Н.Н., Волжинский А.И.* **Химические реакторы в примерах и задачах.** — Л.: Химия, 1986, 223 с.
11а — 1. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* **Основы химической кинетики.** — М.: Мир, 1983, 528 с.
11а — 2. *Никитин Е.Е.* **Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.** — М.: Химия, 1970, 455 с.

11а — 3. *Кондратьев В.И., Никитин Е.Е.* **Химические процессы в газах.** — М.: Наука, 1981, 262 с.
11а — 4. *Кузнецов Н.М.* **Кинетика мономолекулярных реакций.** — М.: Наука, 1982, 221 с.
11а — 5. *Кондратьев Б.Н., Никитин Е.Е.* **Термические бимолекулярные реакции в газах.** — М.: Наука, 1976, 101 с.
11а — 6. *Воронин А.И., Ошеров В.И.* **Динамика молекулярных реакций.** — М.: Наука, 1990, 421 с.
11а — 7. **Неравновесная колебательная кинетика**/Под ред. *М. Капителли.* — М.: Мир, 1989, 391 с.
11а — 8. *Воеводский В.В.* **Физика и химия элементарных химических процессов.** — М.: Наука, 1969, 414 с.
11а — 9. *Алексеев Б.В.* **Математическая кинетика реагирующих газов.** — М.: Наука, 1985, 420 с.
11а — 10. *Никитин С.С., Смирнов Б.М.* **Атомно-молекулярные процессы в задачах с решениями.** — М.: Наука, 1988, 302 с.

11б — 1. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* **Кинетика реакций в жидкой фазе.** — М.: Химия, 1973, 416 с.
11б — 2. *Шахпаронов М.И.* **Механизмы быстрых процессов в жидкостях.** — М.: Высшая школа, 1980, 352 с.

12а — 1. *Семенов Н.Н.* **О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции).** — М.: Изд-во АН СССР, 1958, 686 с.
12а — 2. *Эмануэль М.Н., Заиков Г.И., Крицман В.А.* **Цепные реакции. Исторический аспект.** — — М.: Наука, 1989, 335 с.
12а — 3. **Физическая химия быстрых реакций**/Под ред. *Б.П. Левита.* — М.: Мир, 1976, 394 с.
12а — 4. *Франк-Каменецкий Д.А.* **Диффузия и теплопередача в химической кинетике.** — М.: Наука, 1987, 492 с.
12а — 5. **Проблемы химической кинетики** (к 80-летию Н.Н. Семенова): Сб. ст. — М.: Наука, 1979, 325 с.
12а — 6. **Химическая физика на пороге XXI века** (к 100-летию Н.Н. Семенова): Сб. ст. — М.: Наука, 1996, 223 с.

12б — 1. *Калверт Дж., Питтс Дж.* **Фотохимия.** — М.: Мир, 1968, 671 с.
12б — 2. *Уэйн Р.* **Основы и применение фотохимии.** — М.: Мир, 1991, 304 с.
12б — 3. *Своллоу А.* **Радиационная химия.** — М.: Атомиздат, 1976, 278 с.
12б — 4. *Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.* **Химия высоких энергий.** — М.: Химия, 1988, 365 с.
12б — 5. *Багдасарьян Х.С.* **Возбужденные состояния и радикальные реакции в жидкой среде.** — — М.: Наука, 1992, 103 с.
12б — 6. *Окабе Х.* **Фотохимия малых молекул.** — М.: Мир, 1981, 500 с.

13а — 1. *Розовский А.Я.* **Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика.** — М.: Наука, 1980, 323 с.
13а — 2. *Овчинников А.А., Тимашёв С.Ф., Белый А.А.* **Кинетика диффузионно контролируемых процессов.** — М.: Химия, 1986, 287 с.
13а — 3. *Данквертс П.В.* **Газожидкостные реакции.** — М.: Химия, 1973, 296 с.
13а — 4. *Кидяров Б.И.* **Образование кристаллов из жидкой фазы.** — М.: Новосибирск: Наука, 1979, 134 с.
13а — 5. *Веригин А.П., Щупляк И.А., Михалев М.Ф.* **Кристаллизация в дисперсных системах.** — — Л.: Химия, 1986, 247 с.
13а — 6. *Вениаминов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* **Динамика сорбции из жидких сред.** — М.: Наука, 1983, 237 с.
13а — 7. *Тимашёв С.Ф.* **Физико-химия мембранных процессов.** — М.: Химия, 1988, 311 с.

13б — 1. *Розовский А.Я.* **Кинетика топохимических реакций.** — М.: Химия, 1974, 217 с.
13б — 2. *Барре П.* **Кинетика гетерогенных процессов.** — М.: Мир, 1976, 400 с.
13б — 3. *Чеботин В.Н.* **Физическая химия твердого тела.** — М.: Химия, 1982, 320 с.
13б — 4. *Дельмон Б.* **Кинетика гетерогенных реакций.** — М.: Мир, 1972, 554 с.

14а — 1. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* **Кинетика электродных процессов.** — М.: МГУ, 1952, 318 с.
14а — 2. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* **Введение в электрохимическую кинетику.** — М.: Высшая школа, 1975, 416 с.
14а — 3. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* **Электрохимия.** — М.: Высшая школа, 1987, 295 с.
14а — 4. *Криталик Л.И.* **Электродные реакции.** — М.: Наука, 1982, 224 с.
14а — 5. *Городысский А.В.* **Вольтамперометрия.** — Киев: Наукова думка, 1988, 175 с.
14а — 6. *Белл Р.* **Протон в химии.** — М.: Мир, 1977, 382 с.
14а — 7. *Фольмер М.* **Кинетика образования новой фазы.** — М.: Наука, 1986, 205 с.
14а — 8. *Фрумкин А.Н.* **Потенциалы нулевого заряда.** — М.: Наука, 1979, 259 с.
14а — 9. **Двойной слой и электродная кинетика**/*А.Н. Фрумкин* и др. — М.: Наука, 1981, 376 с.
14а — 10. **Кинетика сложных электрохимических реакций**/Под ред. *В.Е. Казаринова.* — М.: Наука, 1981, 309 с.

14б — 1. *Кравцов В.И.* **Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов.** — — Л.: Химия, 1985, 208 с.

14б — 2. *Скорчеллетти В.В.* **Теоретические основы коррозии металлов.** — Л.: Химия, 1973, 263 с.

14б — 3. *Мурыгин И.В.* **Электродные процессы в твердых электролитах.** — М.: Наука, 1981, 351 с.

14б — 4. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* **Фотоэлектрохимия полупроводников.** — М.: Наука, 1989, 312 с.

14б — 5. **Электродные процессы в растворах органических соединений**/Под ред. *Б.Б. Дамаскина.* — М.: МГУ, 1985, 311 с.

14б — 6. **Органическая электрохимия**/Под ред. *М.М. Бейзера, Т. Лундта.* — М.: Химия, 1988. Кн. 1 и Кн. 2, 469 с. и 555 с., 1023 с.

15 — 1. *Накамура А., Цуцуи И.* **Принципы и применение гомогенного катализа.** — М.: Мир, 1983, 231 с.

15 — 2. *Лисичкин Г.В., Юффа А.Я.* **Гетерогенные металло-комплексные катализаторы.** — М.: Химия, 1981, 432 с.

15 — 3. *Мастерс К.* **Гомогенный катализ переходными металлами.** — М.: Мир, 1981, 300 с.

15 — 4. *Хенрице-Оливэ Г., Оливэ С.* **Координация и катализ.** — М.: Мир, 1980, 421 с.

15 — 5. *Лебедев Н.М., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* **Теория химических процессов основного органического синтеза.** — М.: Химия, 1984, 375 с.

15 — 6. *Клесов А.А., Березин И.В.* **Ферментативный катализ.** Ч. 1. Специфичность ферментативного катализа (простые субстраты). — М.: МГУ, 1980, 264 с.

15 — 7. *Келети Т.* **Основы ферментативной кинетики.** — М.: Мир, 1990, 348 с.

15 — 8. *Варфоломеев С.Д., Калюжный С.Д.* **Биотехнология. Кинетические основы микробиологических процессов.** — М.: Высшая школа, 1990, 296 с.

16а — 1. *Адамсон А.* **Физическая химия поверхностей.** — М.: Мир, 1979, 568 с.

16а — 2. **Теория хемосорбции**/Под ред. *Дж. Смита.* — М.: Мир, 1983, 333 с.

16а — 3. *Жданов В.П.* **Элементарные физико-химические процессы на поверхности.** — Новосибирск: Наука, 1988, 319 с.

16а — 4. *Волькенштейн Ф.Ф.* **Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции.** — М.: Наука, 1987, 431 с.

16а — 5. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* **Элементарные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках.** — М.: Наука, 1979, 234 с.

16а — 6. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* **Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах.** — М.: Химия, 1982, 286 с.

16а — 7. **Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел**/Под ред. *Г. Парфита, К. Рочестера.* — М.: Мир, 1986, 488 с.

16б — 1. *Бесков В.С., Флокк В.* **Моделирование каталитических процессов и реакторов.** — М.: Химия, 1991, 253 с.

16б — 2. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* **Химия каталитических процессов.** — М.:, 1981, 551 с.

16б — 3. *Снаговский Ю.С., Островский Г.М.* **Моделирование кинетики гетерогенно-каталитических процессов.** — М.: Химия, 1976, 248 с.

16б — 4. *Саттерфилд Ч.П.* **Массопередача в гетерогенном катализе.** — М.: Химия, 1976, 240 с.

16в — 1. *Ройтер В.И., Голодец Г.И.* **Введение в теорию кинетики и катализа.** — Киев: Наукова думка, 1971, 183 с.

16в — 2. *Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М.* **Гетерогенный катализ.** — Л.: Химия, 1985, 224 с.

16в — 3. *Киперман С.Л.* **Основы химической кинетики в гетерогенном катализе.** — М.: Химия, 1979, 319 с.

16в — 4. *Боресков Г.К.* **Гетерогенный катализ.** — М.: Наука, 1986, 303 с.

16в — 5. *Боресков Г.К.* **Катализ. Вопросы теории и практики.** — Н.: Наука, 1987, 836 с.

16в — 6. *Баландин А.А.* **Мультиплетная теория катализа.** — М.: МГУ, 1963, 1964, Т. 1 и Т. 2, 102 с. и 244 с.

16в — 7. *Рогинский З.С.* **Электронные явления в гетерогенном катализе.** — М.: Наука, 1975, 269 с.

16в — 8. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* **Неравновесные процессы в катализе.** — М.: Химия, 1990, 285 с.

16в — 9. *Матрос Ю.Ш.* **Каталитические процессы в нестационарных условиях.** — Новосибирск: Наука, 1987, 220 с.

16в — 10. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И.* **Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа.** — Новосибирск: Наука, 1984, 223 с.

16в — 11. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А. И.* **Кинетические модели каталитических реакций.** — Новосибирск: Наука, 1983, 253 с.

Пр — 1. *Эбелинг В.* **Образование структур при необратимых процессах.** — М.: Мир, 1979, 279 с.
Пр — 2. *Баблоянц А.* **Молекулы. Динамика. Жизнь.** — М.: Мир, 1991, 373 с.
Пр — 3. *Гленсдорф П., Пригожин И.* **Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.** — М.: Мир, 1973, 280 с.
Пр — 4. *Николис Г., Пригожин И.* **Самоорганизация в неравновесных системах.** — М.: Мир, 1979, 512 с.
Пр — 5. *Николис Дж.* **Динамика иерархических систем.** — М.: Мир, 1989, 486 с.
Пр — 6. *Николис Г., Пригожин И.* **Познание сложного. Введение.** — М.: Мир, 1990, 342 с.
Пр — 7. *Хакен Г.* **Синергетика.** — М.: Мир, 1980, 404 с.
Пр — 8. *Хакен Г.* **Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах.** — М.: Мир, 1985, 419 с.
Пр — 9. *Полак Л. С., Михайлов А. С.* **Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах.** — М.: Наука, 1983, 285 с.
Пр — 10. *Гарел Д., Гарел О.* **Колебательные химические реакции.** — М.: Мир, 1980, 148 с.
Пр — 11. **Колебания и бегущие волны в химических системах**/Под. ред. *Р. Филда, М. Бургер.* — М.: Мир, 1988, 720 с.
Пр — 12. *Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л.* **Самоорганизация в электрохимических системах.** — М.: Наука, 1992, 167 с.
Пр — 13. *Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б.* **Периодические явления в электрохимических системах**//Новое в науке и технике. Серия: электрохимия. Т. 30. — М.: ВИНИТИ, 1989, 170 — 220 с.
Пр — 14. *Гладышев Г. П.* **Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов.** — М.: Наука, 1988, 287 с.
Пр — 15. *Романовский Ю. М., Степанова М. В., Чернавский Д. С.* **Математическое моделирование в биофизике.** — М.: Наука, 1975, 343 с.
Пр — 16. *Пригожин И.* **От существующего к возникающему.** — М.: Наука, 1985, 327 с.
Пр — 17. *Хаазе Р.* **Термодинамика необратимых процессов.** — М.: Мир, 1967, 544 с.
Пр — 18. *Гуров К. П.* **Феноменологическая термодинамика необратимых процессов.** — М.: Наука, 1978, 128 с.
Пр — 19. *Стратонович Р. Л.* **Нелинейная неравновесная термодинамика.** — М.: Наука, 1985, 479 с.
Пр — 20. *Быков Е. И.* **Моделирование критических явлений в химической кинетике.** — М.: Наука, 1988, 263 с.
Пр — 21. *Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.* **Автоволновые процессы.** — М.: Наука, 1987, 240 с.
Пр — 22. *Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А.* **Нестационарные структуры и диффузионный хаос.** — М.: Наука, 1992, 544 с.
Пр — 23. *Малинецкий Г.Г.* **Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику.** — М.: Наука, 1997, 255 с.
Пр — 24. **Новое в синергетике. Загадки мира неравновесных структур**/*С.П. Курлюмов, Г.Г. Малинецкий и др.* — М.: Наука, 1996, 263 с.
Пр — 25. *Эйген П., Шустер П.* **Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул.** — М.: Мир, 1982, 270 с.
Пр — 26. *Федер Е.* **Фракталы.** — М.: Мир, 1991, 260 с.
Пр — 27. *Иванова В.С. и др.* **Синергетика и фракталы в материаловедении.** — М.: Наука, 1994, 383 с.
Пр — 28. *Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х.* **Красота фракталов. Образы комплексных динамических систем.** — М.: Мир, 1993, 176 с.
Пр — 29. **Синергетика и сопредельные науки:** Кр. библиогр. указатель/Сост. *Г.Ф. Половцева, Б.Н. Пойзнер;* ред. и автор вступит. ст. Б.Н. Пойзнер. — Томск, 1993, 54 с.
Пр — 30. *Кольцова Э.М., Гордеев Л.С.* **Методы синергетики в химии и химической технологии.** — М.: Химия, 1999, 256 с.
Пр — 31. *Цымбал В.П.* **Введение в теорию самоорганизации с примерами из металлургии.** Новокузнецк: СибГГМА, 1997, 251 с.
Пр — 32. *Кроновер Р.М.* **Фракталы и хаос в динамических системах.** — М.: Постмаркет, 2000, 325 с.

Предметный указатель

Автокаталитическая реакция 335
— — гетерогенная 341
— — гомогенная 335
— — константа скорости 334 — 335
— — период индукции 337
Адсорбционные центры энергетическая неравноценность 464
Адсорбция 412
— активированная см. Хемосорбция
— ионов специфическая 276
— физическая 457
Азеотроп 213
Азеотропная смесь 218
Анализ физико-химический см. Физико-химический анализ
— термический см. Термический анализ
Активированный комплекс 285, 348, 349
— — внутренняя поступательная степень свободы 346
— — среднее время жизни 350
— — средняя скорость 350
Активность катализатора 435
— — удельная 435 — 436
— компонента раствора 105, 110
— — — способ определения 206 — 208
— коэффициент см. Коэффициент активности
— растворенного вещества 203
— растворителя 198, 202
— электролита (в целом) 227
Амплитуда колебания 49
Аппарат закрытый 94
— открытый 94
Ассоциация 203
Атомная орбиталь (АО) Слэтеровская 34

Базисная функция АО 17
Бертоллид 171
Бинодальная поверхность 178

Вариантность системы 155
Вероятностный фактор см. Энтропийный фактор
Вероятность обрыва цепи 378
— разветвления цепи 378
— сложного события 132
Вечный двигатель второго рода 83
— — первого рода 61
Вещество кристаллическое 124
— стеклообразное 124
Взаимодействие химическое 152
— электростатическое 225
Взрыв тепловой 379
— — температура воспламенения 377
Внутреннее вращение 148
— — заторможенное 148
— — свободное 148
Внутренняя энергия 60 — 64, 73, 81, 96, 133 — 138, 142, 148
— — вращательного движения 144
— — гармонического осциллятора 146
— — идеального газа 74
— — колебательного движения 16
Вода переохлажденная 159
Водорода молекула 21—24, 27
— молекулярный ион 24
Возгонка 93, 156
Волновая механика 140
Волновая функция 9, 24
— — антисимметричная 14, 24, 27
— — атомная 16
— — нормировка 10, 21, 22, 27, 42
— — одночастичная 13
— — пробная 15
— — симметричная 14, 24, 27
Волновое уравнение 9
Волновое число собственных колебаний 50
Воспламенение цепное 379 — 380
Вращательная постоянная молекулы 49, 54
Время жизни активированного комплекса среднее 349
Время полупревращения вещества в реакции 300 — 314
— релаксации ионной атмосферы 241
Выход квантовый продукта максимальный 108

Газ идеальный см. Идеальный газ
— реальный 100 — 102, 122
— реальная смесь 111 — 116
Гальванический элемент см. Электрохимический элемент
Гамильтониан 24
Гетероазеотроп 222
Гетерогенный процесс 387 — 395
— — лимитирующая стадия 395 — 396
Гидратация 182
Горение 379

Давление диссоциации 121
— критическое 104
— — компонента над раствором 186, 199, 201
— — над переохлажденной жидкой фазой 158
— пара общее над летучей жидкой смесью 211, 215
— — относительное 100, 112
— — парциальное 100, 109 — 112, 116, 119, 154
— — приведенное 104
— — стандартное 100, 112
Дативная связь в катализе см. Связь химическая
Движение 60
— вращательное 48, 145
— колебательное 49
— поступательное 142
— электронное 142
Двойной электрический слой (д.э.с.) 275
— — — адсорбционный 277
— — — диффузный 278
— — — заряд 280
— — — емкость см. Емкость д.э.с.
— — — и равновесный потенциал 277
— — — обменный 276
— — — плотный 280
Двусторонняя (обратимая) реакция 321 — 323
Детерминант Слетера 14
Диаграмма молекулярная 45
Диаграмма состояния 158, 163
— — анилин — вода 174
— — бензофенона 162
— — вода — никотин 175
— — воды 158
— — — при высоких давлениях 159
— — двойных систем 162 — 175
— — магний — медь 166
— — олово — свинец 172
— — построение 163
— — пространственная 176
— — с инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями 167, 169
— — с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями 166
— — с неограниченной растворимостью в твердом состоянии 170, 172
— — с ограниченной растворимостью в жидком состоянии 174
— — — — в твердом состоянии 170 — 174
— — с эвтектикой 164 — 166
— — серы 161
— — состав — свойство 163
— — сульфат натрия — вода 169
— — тройной системы 175 — 181
— — хлорд калия — вода 165 — 166
— — хлорд натрия — вода 169
— — фазовая см. Диаграмма состояния
Диаметр молекулы эффективный 345, 346
Дипольный момент 49
Диссипация энергии 83
Диссоциация 204
Диффузионный потенциал 262 — 264
Диффузионный слой эффективный 393
— — — толщина 395
Диффузия бесконечная 389
— взаимная двух газов 92
— конвективная 392
— линейная 389 — 390
— нестационарная 389 — 391
— ограниченная 389
— пространственная 389
— стационарная 392
— сферическая 392
Длина связи 44, 56
Доза излучения поглощенная 385

Емкость двойного электрического слоя 281, 283
— — — — дифференциальная 281
— — — — и заряд 282
— — — — интегральная 281

Жидкость летучая см. Летучее жидкое вещество

Зависимость теплового эффекта от температуры см. Закон Кирхгофа
Задача химической кинетики
— — — прямая 320
— — — обратная 320
Закон аддитивности 88
— Вант-Гоффа 201
— Вревского 217 — 218
Закон Гесса 65
— Гроттуса — Дрепера 382
— Дальтона см. Уравнение Дальтона
— Дебая — Хюккеля предельный 233
— действующих масс 109, 120
— — поверхностей 467
— идеального газа 62, 120
— Кольрауша 238
— — квадратного корня 242
— Коновалова второй 212
— — первый 213
— кубов Дебая 77
— Ламберта — Беера 383
— Рауля см. Уравнения Рауля
— сохранения энергии 61
— фазового равновесия основной см. Основной закон фазового равновесия
— Эйнштейна — Штарка 382
— эквивалентности разных форм энергии 61
Запрет по симметрии 366
Зародышеобразование 400
— потенциальные центры 400
— степенной закон 401
— экспоненциальный закон 402
Заряд поверхности металла 279

Идеальный газ 63, 86 — 90, 100 — 102, 130 — 135, 140 — 149, 158, 187
— — смесь 113, 117 — 118, 122 — 123
— раствор 107, 112, 113, 116 — 120, 189 — 192
Излучение высоких энергий
— электромагнитное 46

Изменение парциального молярного свойства раствора 185
Изоморфизм 170
Изомерия цис-транс 38
Изотермическая проекция пространственной диаграммы состояния 175 — 178
Импульс частицы 129
Инвариант реакции 313
Ингибиторы 373
Индекс свободной валентности 44
Индифферентный электролит 408
Индукция химическая 332
Интеграл перекрывания 20, 24, 35
— кулоновский 22, 25, 28, 32 — 42
— обменный (резонансный) 22, 25 — 29, 32 — 42
Ионная атмосфера 232
Ионная сила раствора 229
— — — влияние на коэффициент активности 229
— — — влияние на скорость реакции 365
Ионизирующее излучение 385
Ионная структура 29
Испарение 93, 156
Источник тока электрохимический 409

Кант полосы молекулярного спектра 52
Катализ 428
— гетерогенизированный 448
— гетерогенный 428, 455, 462 — 463, 474
— — кислотно-основной 457
— — окислительно-восстановительный 457
— гомогенный 428
— — в газовой фазе 453 — 454
— — кинетика 448
— металлокомплексный 437
— — реакция внедрения 440
— отрицательный 431
— ферментативный 428
— — влияние ингибитора 447
Катализ кислотно-основной общий 450
— — — специфический 451 — 452
— — — — в концентрированных кислотах 452
— — — — в разбавленных растворах 452
Катализатор влияние на константу скорости 428
— — — константу равновесия 428
Катализатор влияния на предэкспоненциальный множитель 428
— — — энергию активации 429 — 431
Катализаторы гетерогенные 454 — 456
— — подбор и приготовление 479
— — смешанные 455
— — старение 456
Каталитический процесс раздельный 430
— — слитный 429
Квазистационарный режим протекания реакции 340 — 341
— — — — квазиравновесное приближение 343
— — — — условие для последовательных стадий 341
Квантовая механика 142
Квантовое число 31 — 32
— — вращательное 48, 55, 143
— — колебательное 49, 54
— — магнитное 30
— — спиновое 13
— — эффективное 17
Квантовый выход 383
— — первичной фотохимической реакции 382
— — полный 383
— переход 48, 52
Кинетика реакций в растворах 361 — 365
— — — диффузионная 361
— — — клеточный эффект 361
— — — пара столкновения 361
— химическая 284
— — — с неразветвленными цепями 375
— — — с разветвленными цепями 376
Кинетическая кривая 290 — 293
Кинетическое уравнение 298
Кинетический ток см. Предельный ток
Колебания атомов в молекуле
— — — ангармонические 50, 54
— — — валентные 53
— — — вырожденные 52
— — — гармонические 49
— — — деформационные 52
Конвекция 387
Кондуктометрия 246
— определение константы диссоциации слабого электролита 239
— — растворимости электролита 246
— — степени диссоциации слабых электролитов 239
Коннода 165, 174
Константа гетерогенного равновесия 153
— колебательно-вращательного взаимодействия 55
— равновесия реакции 109 — 113, 115 — 124, 127, 148 — 154
— — — влияние температуры 122, 123
— — — стандартная 112
— — — температурный коэффициент 122
— — — термодинамическая 110
Константа скорости адсорбции 463
— — десорбция 463
— — реакции 302 — 304
Константа экранирования 17
Конфигурационное взаимодействие 57
Концентрационная поляризация 413
Концентрационные цепи 260 — 264
— — без переноса 260
— — — — выражение для ЭДС 260
— — с переносом 264
Координата реакции 349
Корреляционная диаграмма (КД) 368 — 370
Коэффициент адсорбционный в катализе 463
— ангармоничности колебаний 50
— активности 105 — 106, 203
Коэффициент активности способ определения 206 — 210
— — электролита средний 227, 228, 233
— диффузии 388
— массопередачи 393
— переноса электрона 418
— поглощения молярный 194, 383

Коэффициент активности способ определения 206 — 210
— практический 105
— разделения 211
— распределения 203
— — формальный 203
— растворимости 194
— трансмиссионный 350
— фугитивности 102, 104, 113, 118
— электрической проводимости 240
Кратность вырождения 136
— — вращательного движения 143
— — колебательного движения 146
— — поступательного движения 143
— — электронного движения 141 — 142
Кривая возгонки 158
— давления пара 213
— испарения 158
— охлаждения 163 — 166
— плавления 158
— равновесия 161
— расслаивания (двух жидкостей) 175
— поляризационная 410
— температуры кипения 213
Криоскопическая постоянная 197
Критерий равновесия в системе и направления процесса 96, 99

Летучее жидкое вещество 210
Летучесть см. Фугитивность
Летучие жидкости взаимно нерастворимые 223
Летучие смеси 213 — 218
Линия ликвидуса 164 — 173, 200
— солидуса 166, 171, 172

Макрокинетика гетерогенного катализа 466 — 467
Макросостояние 129 — 130
Математическая модель 296
Материальный баланс 168
— процесса электролиза 244 — 245
Метод валентных связей (ВС) 15, 28
— вариационный 14, 20, 37
— — Ритца 15
— дифференциально-изотопный 464
— квазистационарных концентраций 340
— молекулярных орбиталей (МО) 15, 28, 29
— МО ЛКАО 16, 24, 27 — 29, 33
— — приближение НДП 33
— — Хюккеля 33, 36
— Темкина — Шварцмана 128
— топологический 38
— самосогласованного поля (ССП) 17
— стационарных концентраций Боденштейна 340
— ячеек Больцмана 136
Механизм мономолекулярных реакций см. Теория Линдемана
Миграция ионов 408
Множитель нормировочный 17, 18
Моделирование химических процессов 295
Молекула гомоядерная 32
Молекула возбужденная 141
— двухатомная несимметричная 143
Молекулярные орбитали (МО) 29, 41
— — антисимметричные 38
— — вырожденные 31
— — многоцентровые 16
— — несвязывающие 29
— — нечетность 29
— — одноэлектронные 16
— разрыхляющие 29
— — связывающие 28, 29, 40
Молекулярные спектры 46
Молекулярность элементарной реакции 287
Молярная газовая постоянная 63, 132
Момент инерции молекулы 48, 144
Мультиплетность 32

Направление процессов 89, 93 — 94
— реакции 111
Начало термодинамики 61 — 67, 81 — 85, 88
Неидеальный раствор 105, 190, 200, 206 — 208
Неизотермическая кинетика 316 — 318
Нормальный элемент Вестона 248
Нулевой колебательный квантовый уровень 51

Обертон 51 — 53
Область миграции в катализе 476
— гетерогенная 178
— гомогенная 178
— расслаивания 174
Односторонняя элементарная реакция 323
Оператор 11
— Гамильтона 10, 21
— Лапласа 9
— линейный 11, 19, 25
Орбитали атомные 16
— молекулярные 16
— — разрыхляющие 19, 27
— — связывающие 19, 27
Осмотическое давление 188, 201 — 202,
Осциллятор гармонический 49 — 52, 145, 147

Парциальное давление пара растворенного вещества 187
— — — растворителя 187
Перегонка летучих жидких смесей 210, 222
— — — с водяным паром 223
— — — фракционная 219 — 220
Перенапряжение 410
— концентрационное 413
Перитектика 168
Поверхностное натяжение 279
Поверхность ликвидуса 179
— потенциальной энергии 348
Повышение температуры кипения раствора 187, 195 — 199
Подвижность ионов 238
— — при предельном разведении 238
Полиморфные превращения 160, 161
Полоса в молекулярном спектре 56

Порядок ближний 181
— реакции (определение) 306
— связи 43 — 44
Постоянная Авогадро 132
— Больцмана 133, 135
— Генри 194
Постулат Планка 124
Потенциал пси прим (ψ_1) 278
— — — адсорбционный 279
— — — диффузный 279
Потенциометрия (метод ЭДС) 265 — 275
Правило Алексеева 175
— Вант-Гоффа 316
— Вигнера — Витмера 366 — 367
— Вудворда — Гофмана 368
— Гунда 30
— Дюлонга и Пти 78
— ионной силы раствора 228, 233
Правило Коппа — Неймана 78
— Лютера 269
— отбора 48
— рычага 168, 171, 176, 218
— ступеней Оствальда 164
Предъэкспоненциальный множитель 314 — 316
Приближения при решении волнового уравнения 12 — 15
Принцип вариационный 26
— детального равновесия 322
— Каратеодори 84 — 85
— Ле Шателье — Брауна 119, 169, 175
— линейности Бренстеда — Поляни 418
— неопределенности Гейзенберга 8 — 9
— непрерывности 163
— неразличимости частиц 136
— Паули 10, 28, 30, 38
Промоторы в катализе 455
Процесс адиабатический 59, 63, 86
— идеального вытеснения 295, 310, 330 — 331
— идеального смешения 295, 312, 331 — 332
— изобарный 59, 65
— изотермический 59, 65, 91
— изохорный 59, 64, 91
— положительный 81
— эндотермический 81
— электрохимический 408
Путь процесса 61 — 62, 95

Работа 60 — 62, 82 — 85, 88
— максимальная 82, 88, 94
— — полезная 94
— механическая 61, 85, 94
— сжатия 61
Равновесие термодинамическое 89, 133
— фазовое 152, 155
Радикалы свободные 386
Радиолиз 386
Растворимость взаимная двух жидкостей 174
— — — — неограниченная 177
— — — — ограниченная 177
— газов в жидкостях 194
— твердых веществ 164, 188, 199
Реакция бимолекулярная 287
— второго порядка 302 — 303, 312
— гетерогенная 119, 152, 289
— гетеролитическая 44 — 45, 287
— гетерофазная 289
— гомогенная 98, 289
— гомолитическая 44, 287
— гомофазная 289
— мономолекулярная 287, 358
— необратимая 82
— первого порядка 300 — 302, 311
— параллельные 285
— третьего порядка 304 — 305
— тримолекулярная 287
— фотохимическая 382 — 385
— химическая 65, 94 — 98, 108 — 109, 116

Свойства вещества макроскопические 136
— — микроскопические 136
— системы равновесные 100
— — термодинамические 97
Связь ионная 29
— ковалентная 23, 29
Селективность катализатора 436
— — дифференциальная 436
— — интегральная 437
— реакций 284 — 294, 327, 333
Силовая постоянная связи 35, 49
Симметрия молекул 30, 38 — 39, 44, 144
Система 59, 60
— двухвариантная 155, 164
— двухкомпонентная 155, 164, 165
— двухфазная 153, 155, 158, 164 — 174
— изолированная 59, 61, 81, 88— 93, 129 — 133
— многокомпонентная 162
— одновариантная 156, 164 — 166
— однокомпонентная 156 — 157
— однофазная 152
— термодинамическая 60, 133
— трехвариантная 155
— трехкомпонентная 155, 175, 179
— трехфазная 158, 165 — 167
— тройная 177
— четырехкомпонентная 179
Скорость движения ионов 236 — 237, 289 — 294
— реакции 291
— — второго порядка 302
— — первого порядка 300 — 302
— — третьего порядка 304 — 305
Сложные реакции 284
— — двусторонние (обратимые) 321 — 323, 333
— — параллельные 325 — 326
— — — в открытой системе 331
— — последовательные 327, 338 — 339
Смеси холодильные 166 — 170
Соединение химическое 164 — 168
Сольватация 182
Соотношение линейности Бренстеда — Поляни 437, 486
— корреляционное Бренстеда 455

Сопряженные реакции 334
Состав расплава (раствора) 165
Составляющее вещество (компонент) 152
Спектроскопия молекулярная видимая 46
Спин 13, 23
Спиновое состояние электронов 23
Спиновая функция 23
Способ Гитторфа 245
— Льюиса 101
Способы определения порядка реакции 306
Сродство к электрону 34
Стадия процесса лимитирующая 318
Старение катализаторов 460
Стационарный режим протекания реакции 338
Степень диссоциации 225
— превращения 301
— свободы 52, 76
Сумма по состояниям 134 — 139, 142, 148
— — — вращательного движения 138, 143
— — — колебательного движения 138, 145 — 146
— — — поступательного движения 138, 142, 143
— — — связь с термодинамическими функциями 138 — 148
— — — электронного движения 138, 143

Теория абсолютных скоростей реакций 348
— вероятности 129
— гетерогенного катализа 479
— растворов термодинамическая 181, 225
— стеклянного электрода 274
— электростатическая сильных электролитов 232
Тепловая теорема Нернста 125
Тепловой эффект кристаллизации 65
Теплоемкость 72 — 78
— гармонического осциллятора 146
Теплота возгонки 67, 71
— диссоциации слабого электролита 70
— испарения (сублимации) 125, 156, 190
— изобарного процесса 64
— изохорного процесса 64
— молярная 157
— нейтрализации 70
— образования 67, 70, 71, 149
— — стандартная 126
— обратимого процесса (обратимая) 84
— плавления 68, 125
Теплота полиморфного превращения 125
— приведенная 86
— процесса 78, 81
— разведения 69 — 70
— растворения 68, 175
— сольватации ионов 68
— фазового перехода 156
Термодинамическое свойство раствора 182
Терм молекулярный 31 — 32
Термический анализ 163
Термодинамика жидких летучих смесей 210 — 224
— статистическая 84, 129 — 138, 149
— химическая 108, 121 — 124
— электрохимическая 225
Термодинамическая вероятность 129 — 136
— функция 129, 138 — 139
Термохимия 65 — 71
Топохимические реакции 396 — 408
Треугольник состава (концентраций) 175 — 181

Уравнение Авраами 404
— Аррениуса 315 — 316
— Битти — Бриджмена 101
— Больцмана 133
— — распределения молекул по энергиям 135
— Ван-дер-Ваальса 101
— Вант-Гоффа 201
— Гендерсона — Планка 265
— Генри 194
— Гиббса адсорбционное 281
— Гиббса — Гельмгольца 98, 122
— Гиббса — Дюгема 184, 208
— Дальтона 115, 212, 213
— Дебая — Хюккеля предельное 234 — 235
— Дебая — Хюккеля — Онзагера 241
— де Бройля 140
— Дюгема — Маргулеса 210
— изобары химической реакции 122
— изотермы адсорбции Лэнгмюра 462
— изотермы химической реакции 109, 122
— изохоры химической реакции 122
— Кирхгофа 78, 126
— Клапейрона — Клаузиуса 156 — 160
— Клапейрона — Менделеева 62, 101, 103
— Кольрауша см. Закон Кольрауша
— конвективной диффузии нестационарной 389
— — — стационарной (Нернста) 382 — 394
— Коттреля 391
— Михаэлиса 450
— поляризационной кривой 414
— Праута — Томпкинса 408
— Рауля 192, 207, 216
— секулярное (вековое) 15
— Сеченова 195
— сжимающейся сферы 407
— состояния реального газа 101
— Стирлинга 133, 136
— Стокса — Эйнштейна 360, 385
— термохимическое 66, 68
— Фика 389, 391
— Фрейндлиха адсорбционное 465
— Фрумкина — Темкина адсорбционное 465
— Шредера 199
— Шредингера волновое 9, 48 — 50
— Эйнштейна для теплоемкости 146
Уровень энергии Ферми 482
Уровни энергии молекулы 47, 56, 143
Условие ортогональности 10
— равновесия 89, 108, 152 — 153
— — в гетерогенной системе см. Условие фазового равновесия
— самосопряженности оператора 11
— фазового равновесия 154

Фаза газообразная (газовая) 120, 153
конденсированная 67, 120, 152 — 157, 163
метастабильная 161, 168
— парообразная 153, 159
— равновесная 159
— сопряженная 165, 175
Фазовое пространство 129
Фактор ангармоничности см. Коэффициент ангармоничности
— внешний 156
— интенсивности 60, 86
— стерический см. Энтропийный фактор
— экстенсивности (емкости) 60, 86
Ферменты 431
— иммобилизованные 453
Фигуративная точка 164 — 181
Физико-химический анализ 162
Формально простая реакция 298 — 306
Формула интерполяционная для теплоемкости 74, 157
— Линдемана 77
Фотолиз 372
Фотохимия 382 — 385
Фронт диффузии 389
Фугитивность 101
— парциальная 102, 112, 120, 153
Функция антисимметричная 21
— Гаусса 141
— кислотности 457
— пробная 19
— симметричная 21
— Слэтеровская 18, 34
— характеристическая 97
— энергетическая 14

Химический потенциал 98 — 108, 153 — 154, 184 — 195, 226

Центр адсорбционный см. Адсорбционные центры
— инверсии см. Симметрия относительно центра инверсии
Цеолиты 462
Цепи коцентрационные 260 — 262
Цепные реакции 373 — 382

Частичный заряд 43
Частота вращательных линий 54
— гармонический колебаний собственная 50
— излучения 46
— — нормальная 52
— — собственная 51
— перехода 54
— характеристическая 53, 77
Число волновое 47
— переноса ионов 243 — 246
— симметрия молекулы 144
— степеней свободы 76, 130, 155

Эбуллиоскопическая постоянная 197
Эвтектика 166, 174 — 180
Эвтектическая прямая 164
Эвтоника 180
Экстрагент 204
Экстракция 204
Электрическая проводимость 234 — 242
Электрод амальгамный 258
— водородный 257
— газовый 257
— каломельный 257
— медный 256
— окислительно-восстановительный 258
— селеновый 256
— стеклянный 274
— хингидронный 273
— хлорсеребряный 257
Электродвижущая сила (ЭДС) 93, 248 — 253, 260 — 262
Электродный потенциал (равновесный) 251 — 252
Электродные процессы 408 — 430
Электролиз 409
Электролиты 225
Электронная конфигурация 16
Электронный переход 56
Электронная плотность 35
Электроотрицательность атома 41 —42
Электрохимический элемент 247
Электрохимия 225
Электрохимический потенциал 253
Энантиотропия (энантиотропное превращение) 160
Энергия 60, 89, 94
— активации 316, 410
— вращательного движения молекул 46, 54, 143
— Гельмгольца 94 — 98
— Гиббса 94 — 98, 108 — 111
— диссоциации молекулы 51
— квантовая 10
— кванта света (фотона) 46
— квантового перехода 46
— кинетическая (молекулы) 129
— молекулы нулевая 149
— молекулярной орбитали 27
— поступательного движения молекул 137
— свободная 96
— связанная 96
— связи 71 — 72
— форма передачи (перехода) 60
— химической связи 29
— электрическая 61
— электронов 142
— ядерная 137
Энтальпия 65, 73, 90, 138
— активации 354
— вращательного движения 149
— колебательного движения 147, 149
— изменение при абсолютном нуле 149
— поступательного движения 149
Энтропия 85 — 93, 126 — 138
Энтропийный (стерический) множитель 347, 355
Эффект Зеемана 13
— изотопии 148
— релаксационный 241 — 242
— электрофоретический 241 — 242

Яды каталитические 461
Ячейка фазовая 130 — 133
— электролитическая 408

Оглавление

Предисловие 3
Введение 5

1 часть. Химическая связь и строение молекул 8

Глава I. **Основы теории химической связи. Спектрохимия** 8

А. Основы квантовой механики

§ I.1. Основные понятия и постулаты квантовой механики 8
§ I.2. Основные приближения при решении волнового уравнения 11

Б. Теория химической связи

§ I.3. Квантово-химический расчет молекул 15
§ I.4. Расчет молекулы водорода методом валентных связей (ВС) 19
§ I.5. Применение метода МО ЛКАО к молекулярному иону и молекуле водорода. Сравнение методов ВС и МО ЛКАО 24
§ I.6. Характеристики молекулярных орбиталей. Молекулярные термы . . 29
§ I.7. Полуэмпирические методы расчета молекул 32
§ I.8. π-Электронное приближение в квантово-химических расчетах органических соединений. Метод МО в приближении Хюккеля 35
§ I.9. Расчет молекул с гетероатомами методом МОХ 40
§ I.10. Описание свойств молекул по данным метода МО Хюккеля 42

В. Основы спектрохимии

§ I.11. Основные понятия спектроскопии 46
§ I.12. Вращательные спектры 47
§ I.13. Колебательные спектры 49
§ I.14. Колебательно-вращательные спектры 54
§ I.15. Электронные спектры (электронно-колебательно-вращательные) . . 56

2 часть. Химическая термодинамика 59

Глава II. **Первое и второе начала термодинамики** 59

А. Первое начало термодинамики

§ II.1. Основные определения 59
§ II.2. Внутренняя энергия, теплота и работа. Первое начало термодинамики 60
§ II.3. Работа расширения идеального газа в разных процессах 62
§ II.4. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Закон Гесса 64
§ II.5. Термохимия 67
§ II.6. Приближенные методы расчета теплот образования и сгорания . . 71

Б. Теплоемкость

§ II.7. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями 72

§ II.8. Зависимость теплоемкости от температуры. Истинная и средняя теплоемкости . . . 74
§ II.9. Теплоемкость газов и твердых тел . . . 76
§ II.10. Зависимость теплового эффекта от температуры . . . 78

В. Второе начало термодинамики. Энтропия

§ II.11. Основные понятия . . . 81
§ II.12. Второе начало термодинамики. Принцип Каратеодори . . . 83
§ II.13. Второе начало термодинамики для обратимых процессов . . . 85
§ II.14. Второе начало термодинамики для необратимых процессов . . . 87
§ II.15. Изменение энтропии в разных процессах . . . 90

Г. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Химический потенциал. Фугитивность. Активность

§ II.16. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца . . . 94
§ II.17. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца . . . 97
§ II.18. Химический потенциал . . . 98
§ II.19. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность . . . 100
§ II.20. Вычисление фугитивности и коэффициента фугитивности реальных газов . . . 102
§ II.21. Активность и коэффициент активности . . . 105

Глава III. **Химическое равновесие** . . . 108

А. Уравнение изотермы химической реакции

§ III.1. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия . . . 108
§ III.2. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции . . . 111
§ III.3. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции . . . 113

Б. Константа равновесия химической реакции и состав системы

§ III.4. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси . . . 115
§ III.5. Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия . . . 118
§ III.6. Гетерогенное химическое равновесие . . . 119

В. Зависимость константы равновесия от температуры

§ III.7. Уравнение изобары и изохоры реакции. Принцип смещения равновесия . . . 121
§ III.8. Постулат Планка. Абсолютные энтропии химических соединений . . . 124
§ III.9. Определение констант равновесия химических реакций при любых температурах с использованием абсолютных энтропий . . . 126

Глава IV. **Элементы статистической термодинамики** . . . 129

А. Статистическое обоснование второго начала термодинамики

§ IV.1. Основные положения статистической термодинамики . . . 129
§ IV.2. Энтропия и вероятность . . . 131

Б. Определение термодинамических функций

§ IV.3. Сумма по состояниям . . . 133
§ IV.4. Термодинамические функции газов, обусловленные поступательным и электронным движениями . . . 140
§ IV.5. Термодинамические функции газов, обусловленные вращательным движением молекул . . . 143
§ IV.6. Термодинамические функции газов, обусловленные колебательным и другими видами движения молекул . . . 145
§ IV.7. Константа равновесия химических реакций . . . 148

3 часть. Фазовое равновесие и растворы . . . 152

Глава V. **Фазовое равновесие** . . . 152

А. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

§ V.1. Основные понятия и определения. Условие равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы 152
§ V.2. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса 154
§ V.3. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды 158
§ V.4. Моно- и энантиотропные фазовые переходы 160

Б. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

§ V.5. Физико-химический анализ. Термический анализ 162
§ V.6. Системы с эвтектикой 164
§ V.7. Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями. Правило рычага 166
§ V.8. Системы с твердыми растворами, компоненты которых взаимно неограниченно и ограниченно растворимы 170
§ V.9. Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе. Сложные диаграммы состояния 174

В. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

§ V.10. Графическое представление состава тройных систем 175
§ V.11. Трехкомпонентные жидкие системы 177
§ V.12. Трехкомпонентные системы с тройной эвтектикой 178

Глава VI. **Растворы** 181

А. Термодинамическая теория растворов

§ VI.1. Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов 182
§ VI.2. Зависимость равновесных свойств раствора от химического потенциала и других парциальных молярных величин 186
§ VI.3. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы . . . 189
§ VI.4. Давление насыщенного пара компонента над раствором. Уравнения Рауля и Генри. Растворимость газов 192
§ VI.5. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов 195
§ VI.6. Растворимость твердых веществ 199
§ VI.7. Осмотическое давление растворов 201
§ VI.8. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция 202
§ VI.9. Определение активности и коэффициента активности компонентов раствора 206

Б. Термодинамика жидких летучих смесей

§ VI.10. Закономерности общего давления пара летучих смесей. Два закона Коновалова 210
§ VI.11. Летучие смеси с неограниченно смешивающимися жидкостями. Идеальные летучие смеси 213
§ VI.12. Перегонка летучих жидких смесей 218
§ VI.13. Ограниченно растворимые и практически взаимно нерастворимые летучие смеси 221

4 часть. **Электрохимия** 225

Глава VII. **Растворы электролитов** 225

А. Термодинамическая и электростатическая теория растворов электролитов

§ VII.1. Основные понятия и соотношения термодинамики растворов электролитов 225
§ VII.2. Средний коэффициент активности сильного электролита 229
§ VII.3. Основные понятия электростатической теории растворов сильных электролитов 232

Б. Электрическая проводимость растворов электролитов

§ VII.4. Удельная и молярная электрические проводимости 234
§ VII.5. Зависимость электрической проводимости растворов слабых и сильных электролитов от концентрации электролита. Основы теории электрической проводимости Онзагера 238
§ VII.6. Подвижность и числа переноса ионов 242
§ VII.7. Кондуктометрия 246

В. Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы и электродные потенциалы

§ VII.8. Термодинамика электрохимического элемента 247
§ VII.9. Равновесный и стандартный электродные потенциалы. Типы электродов 253
§ VII.10. Химические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Диффузионный потенциал 259

Г. Потенциометрия

§ VII.11. Потенциометрическое определение стандартных термодинамических функций и константы равновесия электрохимических реакций . . 265
§ VII.12. Потенциометрическое определение среднего коэффициента активности электролита и активности металла в сплаве 270
§ VII.13. Потенциометрическое определение pH растворов 272

Д. Строение двойного электрического слоя на границе электрод — раствор электролита

§ VII.14. Образование двойного электрического слоя 275
§ VII.15. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда . . . 279
§ VII.16. Емкость двойного электрического слоя 281

5 часть. Кинетика химических реакций 284

Глава VIII. **Химическая кинетика** 284

§ VIII.1. Основные понятия 284
§ VIII.2. Элементарные стадии реакции 285
§ VIII.3. Сложные реакции 287
§ VIII.4. Скорость образования компонента и скорость реакции 289
§ VIII.5. Открытые системы 294

Глава IX. **Формальная кинетика. Элементарные и формально простые гомогенные односторонние реакции** 295

§ IX.1. Моделирование химических процессов 295
§ IX.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс 296
§ IX.3. Формальная кинетика элементарных и формально простых гомогенных односторонних реакций в закрытых системах 300
§ IX.4. Способы определения порядка реакции и константы скорости реакции для элементарных и формально простых реакций в закрытых системах 306
§ IX.5. Формальная кинетика элементарных и формально простых реакций в открытых системах 311
§ IX.6. Зависимость скорости реакции от температуры. Определение энергии активации 314
§ IX.7. Неизотермическая кинетика. Определение кинетических параметров 316

Глава X. **Формальная кинетика. Сложные реакции** 319

§ X.1. Основные понятия 319
§ X.2. Двусторонние (обратимые) реакции 321
§ X.3. Параллельные реакции 325
§ X.4. Последовательные реакции 327
§ X.5. Сложные реакции в открытых системах 331
§ X.6. Сопряженные реакции 334
§ X.7. Автокаталитические реакции 335
§ X.8. Стационарное и квазистационарное протекание реакций 338

Глава XI. **Теоретические представления химической кинетики** 343

§ XI.1. Теория активных столкновений 343
§ XI.2. Теория активированного комплекса или переходного состояния. Теория абсолютных скоростей реакций 348
§ XI.3. Применение теории абсолютных скоростей реакций к оценке предэкспоненциального множителя в элементарных реакциях 355
§ XI.4. Мономолекулярные реакции 358
§ XI.5. Кинетика реакций в растворе. Диффузионный механизм кинетики . 361
§ XI.6. Применение теории абсолютных скоростей реакций к растворам . 363
§ XI.7. Квантово-химический подход к оценке реакционой способности молекул 366
§ XI.8. Правило сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана и корреляционные диаграммы. Оценка энергии активации . . . 368

Глава XII. **Цепные и фотохимические реакции** 373

§ XII.1. Основные понятия кинетики цепных реакций 373
§ XII.2. Основы теории кинетики цепных реакций 375
§ XII.3. Горение и взрыв 379
§ XII.4. Фотохимические реакции 382
§ XII.5. Радиационно-химические реакции 385

Глава XIII. **Кинетики гетерогенных реакций** 387

§ XIII.1. Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии 387
§ XIII.2. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии 392
§ XIII.3. Кинетика топохимических реакций 396

Глава XIV. **Кинетика электрохимических реакций** 408

§ XIV.1. Основные понятия 408
§ XIV.2. Обратимые электродные процессы 412
§ XIV.3. Электрохимическая реакция как лимитирующая стадия. Теория замедленного разряда — ионизации 417
§ XIV.4. Электродные процессы с двумя контролирующими стадиями . . 424
§ XIV.5. Электродные процессы, осложненные дополнительными стадиями . 428

6 часть. Катализ 431

Глава XV. **Гомогенный катализ** 431

§ XV.1. Основные понятия. Причины каталитического действия 431
§ XV.2. Каталитическая активность и селективность 435
§ XV.3. Соотношение Бренстеда — Поляни 437
§ XV.4. Металлокомплексный и ферментативный катализ 441
§ XV.5. Кинетика металлокомплексного и ферментативного катализа . . 448
§ XV.6. Кислотно-основной катализ. Другие виды гомогенного катализа . 454
§ XV.7. Гомогенный катализ в газовой фазе 458

Глава XVI. **Гетерогенный катализ** 459

§ XVI.1. Гетерогенные катализаторы 459
§ XVI.2. Адсорбция на поверхности катализатора 462
§ XVI.3. Макрокинетика гетерогенного катализа 466
§ XVI.4. Внешнекинетическая область гетерогенного катализа 467
§ XVI.5. Адсорбционная и промежуточная области гетерогенного катализа 470
§ XVI.6. Внешнедиффузионная и промежуточная области гетерогенного катализа 472
§ XVI.7. Внутридиффузионная и внутрикинетическая области гетерогенного катализа 474
§ XVI.8. Теория гетерогенного катализа 479
§ XVI.9. Предвидение каталитической активности 484

Приложение **489**

Введение в теорию самоорганизации материи. Элементы синергетики 489

Литература 511
Предметный указатель 516

Учебное издание

Стромберг Армин Генрихович
Семченко Дмитрий Платонович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *Т. С. Костян.* Художник *К. Э. Семенков.*
Художественный редактор *Ю. Э. Иванова.*
Технические редакторы *Л. А. Овчинникова, Н. В. Быкова.* Корректор *Л. В. Демешова*
Операторы *О. М. Чернова, В. Н. Новоселова*
Компьютерная верстка *Н. С. Михайлова*

ЛР № 010146 от 25.12.96. Изд. № X/E-170. Подписано в печать 06.02.2001
Формат 70x100 1/16. Бум. газетн. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная
Объем: 42,90 усл. печ. л., 42,90 усл. кр.-отт., 35,76 уч.-изд. л. Тираж 8000 экз. Зак. 420
ГУП «Издательство «Высшая школа», 127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14
Факс: 200-03-01, 200-06-87 E-mail: V-shkola@g23.relcom.ru
http://www.v-shkola.ru

Набрано на персональном компьютере издательства
Отпечатано в ГУП ИПК «Ульяновский Дом печати». 432980. г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

А.Г.Стромберг Д.П.Семченко

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЫСШАЯ ШКОЛА