

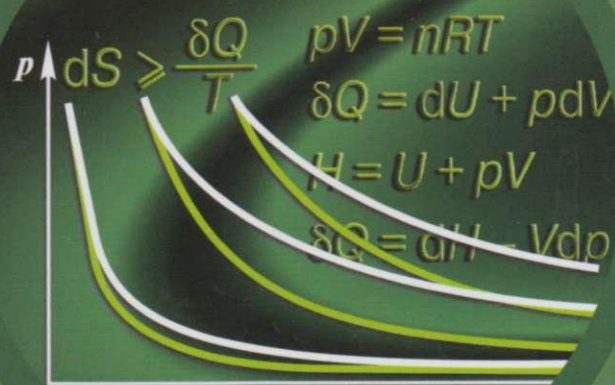
541.1  
Б43

Профессиональное образование

В. В. Белик  
К. И. Киенская

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебник



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ACADEMA

541.1  
Б.4

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

В. В. БЕЛИК, К. И. КИЕНСКАЯ

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

*Рекомендовано  
Федеральным государственным автономным учреждением  
«Федеральный институт развития образования»  
в качестве учебника для использования  
в учебном процессе образовательных учреждений,  
реализующих программы среднего  
профессионального образования*

*Регистрационный номер рецензии 755  
от 26 декабря 2012 г. ФГАУ «ФИРО»*

9-е издание, стереотипное

97534



Москва

Издательский центр «Академия»

2015

УДК 544.77(075.32)  
ББК 24.5я723  
Б43

Рецензенты:  
зав. кафедрой физической и коллоидной химии  
Московского государственного университета пищевых производств,  
д-р хим. наук, профессор *К. И. Попов*,  
преподаватель Московского промышленно-экономического колледжа  
*Г. М. Яшина*

97554

**Белик В. В.**  
Б43 Физическая и коллоидная химия : учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / В. В. Белик, К. И. Киенская. — 9-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2015. — 288 с.  
ISBN 978-5-4468-2311-6

Учебник создан в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта по специальности укрупненной группы «Химические технологии»; ОП «Физическая и коллоидная химия». Изложены основы термодинамики, химического и фазового равновесия, теории химической кинетики и катализа, элементы электрохимии, термодинамики поверхностных явлений, свойства и методы исследования дисперсных систем.

Для студентов учреждений среднего профессионального образования.

УДК 544.77(075.32)  
ББК 24.5я723

Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается

© Белик В. В., Киенская К. И., 2005  
© Белик В. В., Киенская К. И., 2013, с изменениями  
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2013  
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2013  
ISBN 978-5-4468-2311-6

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Коллоидная химия, по сравнению с физической химией, является более молодой наукой. Ее возникновение относят к началу XIX в., когда в 1861 г. Томас Грэм выделил особый класс веществ, обладающих повышенной вязкостью и клеящими способностями. В связи с этим и возник термин «коллоид», происходящий от греческого слова «η κόλλα» — клей. Позже было установлено, что не только клеящие вещества обладают рядом особенных свойств, и также и то, что не существует каких-либо специальных «коллоидных веществ», а есть, так называемые, «коллоидные состояния», в которых может находиться практически любое вещество.

Современная коллоидная химия представляет собой науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Дисперсная система состоит из дисперсной (раздробленной) фазы, распределенной в сплошной дисперсионной среде. Примерами дисперсных систем являются хорошо известные и применяемые в различных областях технологии и быту композиции — эмульсии, суспензии, аэрозоли и т. д. Между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой возникает граница раздела фаз или поверхностный слой, свойства которого отличаются от свойств контактирующих фаз. Явления, протекающие на такой границе раздела фаз, называются поверхностными. Они хорошо известны — это адсорбция, адгезия, смачивание и ряд других, которые будут подробно рассмотрены в предлагаемом учебнике.

Нельзя не отметить, что современная и широко развивающаяся сейчас нанотехнология базируется на классических закономерностях коллоидной химии, поскольку именно дисперсные системы с наноразмерными частицами дисперсной фазы обладают рядом уникальных и специфических свойств. Развитие медицины невозможно без применения коллоидной химии, когда речь идет, например, о гемодиализе и электрофорезе. Практически вся продукция пищевой промышленности представляет собой объекты коллоидной химии. И наконец, все, что касается косметической промышленности, является типичным примером дисперсных систем — кремы, лосьоны, шампуни и т. д. Таким образом, знание основ коллоидной химии открывает широкие возможности для создания новых, перспективных материалов широкого спектра действия.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A$  — энергия Гельмгольца, Дж;  
 $a_i$  — активность компонента  $i$ ;  
 $c_V$  — теплоемкость при постоянном объеме, Дж/К;  
 $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении, Дж/К;  
 $C_i$  — молярная концентрация компонента  $i$ , моль/м<sup>3</sup>;  
 $E$  — энергия активации, Дж;  
 $e$  — заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  
 $F$  — постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль);  
 $G$  — энергия Гиббса, Дж;  
 $H$  — энтальпия, Дж;  
 $h$  — постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  
 $K_a$  — константа равновесия, выраженная через активности компонентов (термодинамическая константа равновесия);  
 $k$  — постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  
 $M$  — молярная масса, кг/моль;  
 $m_i$  — масса компонента  $i$ , кг;  
 $N_A$  — число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  
 $n$  — суммарное число молей компонентов в системе;  
 $n_i$  — число молей компонента  $i$ ;  
 $p$  — давление, Па;  
 $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$ , Па;  
 $Q$  — теплота, Дж;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));  
 $S$  — энтропия, Дж/К;  
 $S_i$  — молярная энтропия компонента  $i$ , Дж/(моль·К);  
 $T$  — абсолютная температура, К;  
 $t$  — время, с;  
 $U$  — внутренняя энергия, Дж;  
 $U_i$  — молярная внутренняя энергия компонента  $i$ , Дж/моль;  
 $V$  — объем системы, м<sup>3</sup>;  
 $V_i$  — молярный объем компонента  $i$ , м<sup>3</sup>/моль;  
 $W$  — работа, Дж;  
 $w$  — скорость реакции;  
 $X_i$  — молярная доля компонента  $i$ ;  
 $\alpha$  — степень диссоциации;  
 $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента  $i$ ;  
 $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ , Дж/моль;  
 $\pi$  — осмотическое давление, Па;  
 $\rho$  — плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение, Н/м.

## СПИСОК ИНДЕКСОВ

- г — газообразная фаза;
- ж — жидкая фаза;
- исх — исходные вещества (реагенты), вступающие в реакцию;
- кип — кипение;
- кр — критическое значение;
- пар — парообразование;
- пл — плавление;
- прод — вещества (продукты), образующиеся в результате реакции;
- с — сгорание (*combustion*);
- см — смешивание;
- суб — сублимация;
- тв — твердая (кристаллическая) фаза;
- ф.п — фазовый переход;
- f* — образование (*formation*) химического соединения из простых веществ;
- i, j* — номер компонента системы;
- p* — значение при постоянном давлении;
- V* — значение при постоянном объеме;
- r* — химическая реакция (*reaction*);
- $\alpha\beta$  — полиморфное превращение;
- $^{\circ}$  — стандартное состояние, отвечающее стандартным условиям ( $p^{\circ} = 1$  атм);
- 0 — индивидуальное вещество.

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия — наука, объясняющая строение и химические превращения веществ на основе законов физики. Основная задача физической химии — исследование закономерностей протекания химических реакций во времени и установления химического равновесия при различных внешних условиях, что позволяет оптимально проводить химический процесс. Для исследования химических явлений физическая химия использует теоретические и экспериментальные методы физики и свои собственные методы. Квантово-механический метод, основанный на свойствах частиц, составляющих молекулы, позволяет определять свойства молекул и природу химической связи. Термодинамический метод, базирующийся на фундаментальных законах термодинамики, позволяет выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул и механизме процессов. Статистический метод объясняет свойства веществ на основе свойств составляющих эти вещества частиц. Кинетический метод, изучая зависимость скорости химических реакций от различных факторов, позволяет установить их механизм и создать теорию химических процессов. Физико-химический анализ систем выявляет зависимость свойств систем от их состава и внешних условий.

Физическая химия является научным фундаментом химической технологии. Она позволяет создавать вещества с заданными свойствами, получать особо чистые вещества, разрабатывать новые источники энергии, решать проблемы очистки отходов различных производств. Все большую роль играет физическая химия в развитии биологии и биотехнологии. Охрана окружающей среды, освоение богатств Мирового океана, покорение космоса непосредственно связаны с решением ряда конкретных физико-химических задач.

Возникновение физической химии и определение ее как науки связано с именем М. В. Ломоносова и относится к середине XVIII в. До этого времени между физикой и химией существовала резкая граница, и все явления природы делились на физические и химические. Однако М. В. Ломоносов увидел, что в большинстве случаев невозможно установить определенные границы между этими двумя науками. Он, в частности, писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так едины между собой, что одна без другой в совершенстве

быть не могут». В 1752—1754 гг. М. В. Ломоносов читал впервые созданный им курс «Введение в истинную физическую химию» для студентов Академии наук. М. В. Ломоносовым было дано определение содержания и задач этой новой дисциплины: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физических причину того, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Параллельно с чтением лекций велись практические занятия по физической химии. Теоретические и экспериментальные исследования привели М. В. Ломоносова к многочисленным открытиям, не потерявшим своего значения до настоящего времени. Однако идеи М. В. Ломоносова опередили свой век, и труды, опубликованные на латыни, не были оценены современниками.

В последующем столетии физическая химия так и не обособилась в отдельную науку, термин «физическая химия» не использовался, но многие крупные физики и химики вели исследования и совершали открытия, которые следует отнести к физической химии. Преподавание физической химии впервые после М. В. Ломоносова начал Н. Н. Бекетов, организовавший в Харьковском университете отделение физической химии и определивший ее как науку, которая занимается «соотношением физических и химических свойств...». Вслед за Н. Н. Бекетовым и в других университетах России начали преподавание физической химии: Ф. М. Флавицкий (Казань, 1874), В. Оствальд (Юрьев, ныне — Тарту, 1880), И. А. Каблуков (Московский университет, 1886). Идея единства физических и химических процессов поддерживалась Д. И. Менделеевым в курсе теоретической химии, который он читал студентам Петербургского университета в 1873—1874 гг.

Большое значение для физической химии как самостоятельной науки и учебной дисциплины имела деятельность В. Оствальда, который в 1887 г. организовал в Лейпцигском университете кафедру физической химии и учебную лабораторию, а также начал издание первого научного журнала по физической химии. В конце XIX в. Лейпцигский университет был центром развития физической химии. В это время физическая химия бурно развивается в ряде западных стран и окончательно формируется в самостоятельную дисциплину. Этому способствовали исследования Дж. У. Гиббса, Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Нернста и др.

В конце XIX и начале XX в. развитие физической химии в России связано с работами Н. С. Курнакова, Д. П. Коновалова, И. А. Каблукова. К началу XX в. физическая химия определилась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, химическую кинетику и электрохимию.

В XX в. физическая химия развивается еще быстрее, используя выдающиеся достижения физики и новейшие экспериментальные методы.



Большую роль в развитии физической химии сыграли труды российских ученых: лауреата Нобелевской премии по химии 1956 г. академика Н. Н. Семенова, академиков А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера, А. А. Баландина.

Название коллоидной химии произошло от греч. *κόλλα* — клей. Это название было принято раньше, чем коллоидная химия сформировалась в отдельную науку и были определены объекты и методы ее исследования, поэтому исторически сложившееся название этой науки сейчас не соответствует ее содержанию. В настоящее время вместо названия «коллоидная химия» лучше использовать «поверхностные явления и дисперсные системы».

Дисперсными системами являются большинство окружающих нас реальных тел, состоящих, как правило, из двух и более фаз. Например, почва, тела растительного и животного мира, многие продукты промышленных производств — все это дисперсные системы, свойства которых изучает данная наука, являясь пограничной областью знания, объединяющей физическую химию и физику поверхностных явлений.

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз; поверхностные явления обусловлены различием свойств самих контактирующих фаз, а также свойств поверхностного слоя, который образуется в результате таких взаимодействий.

Поверхностные явления широко распространены в химической технологии. Получение адсорбентов и катализаторов, очистка сточных вод, обогащение руд и т. д. — все эти процессы протекают в дисперсных системах, где большую роль играют коллоидно-химические явления, такие как смачивание, адсорбция, седиментация (осаждение), коагуляция и др.

Таким образом, знание химии дисперсных систем и поверхностных явлений открывает широкие возможности для развития современных технологий и создания различных материалов нового поколения.

Большой вклад в развитие этих научных направлений внесли работы П. А. Ребиндера, Н. П. Пескова, Н. Н. Цурюпы, М. М. Дубинина, Ю. Г. Фролова и многих других ученых.

# ГЛАВА 1

## АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

---

### 1.1. Основные понятия

*Вещество* — это совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц (атомов, молекул, ионов и др.). В зависимости от расстояния между частицами и характера их взаимодействия вещество может находиться в твердом, жидком, газообразном и плазменном состоянии.

При низкой ( $T < 120$  К) температуре состояние вещества следует рассматривать как упорядоченное состояние, соответствующее температуре 0 К. Тепловые колебания не нарушают геометрическую структуру вещества, поскольку энергия взаимодействия между частицами больше энергии тепловых колебаний. Вещество находится в *твердом* состоянии. Силы, действующие между частицами в твердом веществе, удерживают их вблизи равновесных положений, поэтому твердые вещества имеют собственную форму и объем.

При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, и при определенном значении температуры, конкретном для каждого вещества, энергия тепловых колебаний становится выше энергии взаимодействия между частицами. Связи между частицами начинают разрываться и вновь образовываться, частицы совершают вращательные и колебательные движения и перемещаются относительно друг друга. Частицы еще остаются в контакте, хотя правильная геометрическая структура нарушается. Вещество переходит в *жидкое* состояние. В жидком состоянии вещество легко меняет форму, но сильно сопротивляется изменению объема. Твердое и жидкое состояния часто объединяют общим термином — *конденсированное* состояние.

При дальнейшем повышении температуры тепловые колебания настолько возрастают, что частицы становятся практически не связанными друг с другом. Вещество переходит в *газообразное* состояние, когда силы взаимодействия между частицами очень малы, а расстояния между частицами значительно превосходят их размер.

Таким образом, при повышении температуры вещество переходит из упорядоченного (твердого) состояния в неупорядоченное (газообразное) состояние; жидкое состояние является промежуточным.

При нагревании до температуры порядка 1000 К (и выше) энергия столкновений между частицами газа столь велика, что молекулы разрушаются, а атомы теряют электроны. В результате образуется плазма. В общем случае *плазма* — это смесь непрерывно перемещающихся атомов, электронов, ионов и даже атомных ядер; ее можно рассматривать как четвертое агрегатное состояние вещества.

## 1.2. Газообразное состояние

### 1.2.1. Идеальный газ. Газовые законы

При высокой температуре и низком давлении частицы газа настолько удалены друг от друга, что можно пренебречь энергией их взаимодействия и занимаемым ими объемом по сравнению с объемом, занимаемым газом. В таком случае газы подчиняются простым закономерностям, свойственным идеальному газу.

*Идеальный газ* — теоретическая модель газообразного состояния, которая основана на следующих допущениях: частицы газа представляют собой материальные точки; частицы газа друг с другом не взаимодействуют.

Поведение реальных газов всегда отличается от поведения идеального газа; при этом тем больше, чем ближе расположены друг к другу частицы газа и чем сильнее они взаимодействуют между собой.

Физическое состояние некоторого количества любого газа характеризуется следующими величинами: температурой  $T$ , давлением  $p$ , и объемом  $V$ . Все эти величины связаны между собой  $f(p, V, T) = 0$ . Эту зависимость называют *уравнением состояния*. Уравнение состояния идеального газа вытекает из законов Бойля — Мариотта, Шарля, Гей-Люссака и Авогадро.

Законы Бойля — Мариотта, Шарля, Гей-Люссака были установлены для идеального газа постоянной массы при постоянстве одной из величин  $(p, V, T)$ , характеризующих состояние газа.

Взаимосвязь между изменениями  $p$  и  $V$  выражает *закон Бойля* (1662) — *Мариотта* (1676): при постоянной температуре давление газа обратно пропорционально его объему:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

или

$$pV = \text{const},$$

где  $\text{const}$  зависит от массы газа и его температуры, но не зависит от давления и объема.

Если нагревать газ при постоянном давлении, то с повышением температуры на каждый градус объем газа увеличивается на одну и ту же долю  $\alpha$  от первоначального объема при температуре  $0^\circ\text{C}$ :

$$V = V_0 (1 + \alpha t), \quad (1.1)$$

где  $V_0$  — объем, занимаемый газом при  $0^\circ\text{C}$ ;  $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$  — коэффициент теплового расширения газа;  $t$  — температура газа,  $^\circ\text{C}$ .

Если температурную шкалу Цельсия заменить абсолютной температурной шкалой (шкалой Кельвина):

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,15,$$

тогда уравнение (1.1) принимает вид:

$$V = \frac{V_0 T}{273,15} = \text{const} \cdot T,$$

или

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad (1.2)$$

где  $\text{const}$  зависит от давления и массы газа, но не зависит от объема и температуры.

Таким же образом находим для случая нагревания газа при постоянном объеме:

$$p = p_0 (1 + \alpha t), \quad (1.3)$$

где  $p_0$  — давление газа при температуре  $0^\circ\text{C}$ .

При подстановке в (1.3) значения  $\alpha$  и замене температурной шкалы получим

$$p = \frac{p_0 T}{273,15} = \text{const} \cdot T,$$

или

$$\frac{p}{T} = \text{const}, \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad (1.4)$$

где  $\text{const}$  зависит от массы газа, но не зависит от давления и температуры.

Уравнения (1.2) и (1.4) — математическая формулировка *законов Гей-Люссака* (1802) и *Шарля* (1787): при постоянном давлении объем газа пропорционален абсолютной температуре, а при постоянном объеме давление газа пропорционально абсолютной температуре.

Законы Бойля — Мариотта, Шарля, Гей-Люссака выполняются лишь для идеальных газов. Реальные газы им следуют тем точнее, чем меньше их плотность, т. е. чем ниже давление и выше температура.

Другой важный физический закон, которому подчиняются лишь идеальные газы, был открыт Авогадро (1811): при одинаковом давлении и одинаковой температуре одинаковые объемы разных газов содержат одинаковое число молекул. Поскольку одному и тому же числу молекул отвечает равное число молей, то при заданных значениях  $p$  и  $T$  один моль любого идеального газа занимает одинаковый объем. При нормальных условиях ( $p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $T = 273,15 \text{ К}$  ( $t = 0^\circ \text{C}$ )) один моль идеального газа занимает объем 22,4 л. Число молекул, содержащихся в одном моле, называют числом Авогадро ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ). Закон Авогадро сыграл огромную роль в развитии химии, так как он впервые разграничил атомы и молекулы, а также позволил достоверно определять атомные и молекулярные массы.

На основе трех газовых законов, устанавливающих зависимость между каждой парой из трех величин  $p, V, T$  при постоянстве третьей, можно вывести объединенный газовый закон — уравнение состояния идеального газа.

Пусть первоначальное (произвольное) состояние газа характеризуется параметрами  $p_1, V_1, T_1$ , а конечное (также произвольное) — параметрами  $p_2, V_2, T_2$ . Перейдем из одного состояния в другое в две стадии. Сначала при постоянной температуре  $T_1$  изменим давление от  $p_1$  до  $p_2$ , при этом объем изменится от  $V_1$  до  $V'$ . Согласно закону Бойля — Мариотта получим

$$p_1 V_1 = p_2 V'. \quad (1.5)$$

При постоянном давлении  $p_2$  изменим температуру от  $T_1$  до  $T_2$ , при этом объем изменится от  $V'$  до  $V_2$ . Согласно закону Гей-Люссака имеем

$$\frac{V'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2},$$

тогда

$$V' = \frac{T_1 V_2}{T_2}. \quad (1.6)$$

Подставляя  $V'$  согласно выражению (1.6) в уравнение (1.5), получим *объединенный газовый закон*

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2},$$

или

$$\frac{pV}{T} = r = \text{const}, \quad (1.7)$$

где постоянная  $r$  не зависит от давления, объема и температуры, но может зависеть от массы и природы газа.

Согласно закону Авогадро объемы  $V_A$  и  $V_B$  двух газов (одинаковых или разных) при равных значениях  $p$  и  $T$  относятся как число их молей  $n_A$  и  $n_B$ :

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A}{n_B}. \quad (1.8)$$

Используя соотношение (1.7), можно записать

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{r_A}{r_B},$$

тогда из уравнения (1.8) следует, что

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

или

$$r = nR,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, которая не зависит не только от давления, объема и температуры, но и от массы и природы газа. Подставляя в (1.7)  $r = nR$ , получим уравнение

$$pV = nRT, \quad (1.9)$$

где  $n = m/M$  — число молей идеального газа. Подставляя последнее выражение в уравнение (1.9), получим

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.10)$$

Уравнение идеального газа в форме (1.9) и (1.10) является *уравнением Клапейрона (1834) — Менделеева (1874)*.

Вводя молярный объем  $V_i = V/n$ , получим уравнение состояния для одного моля идеального газа:

$$pV_i = RT. \quad (1.11)$$

Уравнение Клапейрона — Менделеева — одно из основных в физической химии.

Универсальная газовая постоянная  $R$  не зависит ни от природы газа, ни от условий его существования (конечно, в пределах применимости законов идеальных газов), ни от каких-либо других факторов:

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм)} / (\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,98 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Физический смысл универсальной газовой постоянной можно показать, если уравнение (1.11) записать для температуры  $T$  и для температуры  $(T + 1)$  при одинаковом давлении  $p$ . Вычитая из второго уравнения первое и обозначая изменение объема  $\Delta V$ , получаем  $R = p \Delta V$ . Тогда универсальная газовая постоянная  $R$  равна работе расширения одного моля идеального газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.

В обычных условиях различные газы при смешивании друг с другом в произвольных соотношениях образуют однородные смеси. Молекулы идеального газа двигаются независимо друг от друга. Если в ограниченном объеме  $V$  смешать несколько газов, то каждый газ сохраняет в смеси те же свойства, которые он имел бы в данном объеме в отсутствие других газов. Это следует из того, что молекулы идеальных газов не взаимодействуют друг с другом. Так, каждый газ будет оказывать свое собственное давление, называемое *парциальным* давлением, такое, как если бы он один занимал весь объем.

В пределах применимости законов идеальных газов общее давление полученной смеси определяется *законом Дальтона* (1801): общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов:

$$p = \sum p_i, \quad (1.12)$$

где  $p$  — общее давление газовой смеси;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, т.е. давление, которое имел бы  $i$ -й компонент после удаления из сосуда всех остальных газов.

Например, пусть в трех сосудах объемом 1 л каждый находятся идеальные газы: в первом при давлении  $0,25 \cdot 10^5$  Па, во втором при давлении  $0,5 \cdot 10^5$  Па и в третьем при давлении  $0,75 \cdot 10^5$  Па. Если все три газа перевести в один сосуд объемом 1 л, то общее давление в нем будет равно  $p = (0,25 + 0,5 + 0,75) \cdot 10^5$  Па =  $1,5 \cdot 10^5$  Па, а парциальное давление каждого из компонентов смеси будет равно тому давлению, которое он имел, находясь в своем сосуде.

Закон Дальтона можно доказать исходя из уравнения состояния идеального газа.

Предположим, что в ограниченном объеме  $V$  при температуре  $T$  содержится смесь трех идеальных газов, число молей которых равно соответственно  $n_1, n_2, n_3$ . Полное давление смеси составляет  $p$ . Тогда состояние смеси газов определяется числом молей  $(n_1 + n_2 + n_3)$

при температуре  $T$ , объеме  $V$  и давлении  $p$ . Для парциальных давлений  $p_1, p_2, p_3$  каждого газа в смеси справедливы следующие соотношения:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, p_3 = \frac{n_3 RT}{V}, \quad (1.13)$$

где  $V$  — общий объем смеси.

Поскольку общее давление  $p$  равно сумме парциальных давлений, то

$$p = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = \frac{nRT}{V}, \quad (1.14)$$

где  $n = \sum n_i$  — общее число молей газов в смеси.

Уравнение (1.14) не отличается от уравнения (1.9) состояния идеального газа (Клапейрона—Менделеева). Таким образом, уравнение состояния идеального газа применимо к каждому компоненту смеси и к смеси в целом.

Разделив (1.13) на (1.14), находим соотношение между парциальным давлением  $p_i$  и общим давлением  $p$  газовой смеси

$$p_1 = \frac{n_1}{n} p, p_2 = \frac{n_2}{n} p, p_3 = \frac{n_3}{n} p$$

или в общем виде

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = X_i p, \quad (1.15)$$

где  $X_i = n_i/n$  — мольная доля  $i$ -го компонента в смеси.

### 1.2.2. Молекулярно-кинетическая теория газов

Основы молекулярно-кинетической теории газов были сформулированы Д. Бернулли (1738) и М. В. Ломоносовым (1746). В середине XIX в. молекулярно-кинетическая теория была развита Р. Клаузиусом, Д. Максвеллом и У. Кельвином.

Молекулярно-кинетическая теория газов строится на следующих допущениях. Идеальный газ состоит из молекул, которые непрерывно и беспорядочно двигаются. Молекулы имеют сферическую форму. Молекулы не взаимодействуют друг с другом за исключением момента столкновения. В период между столкновениями молекулы движутся прямолинейно. Собственный объем молекулы пренебрежимо мал по сравнению с объемом, занимаемым газом. Столкновения молекул друг с другом и со стенкой сосуда, в котором находится газ, являются упругими: при столк-



новении частиц происходит обмен только кинетической энергией, при этом полная кинетическая энергия газа сохраняется.

Таким образом, согласно молекулярно-кинетической теории молекулы газа непрерывно двигаются в разных направлениях. Некоторые молекулы вырываются из сосуда в окружающее пространство, что обусловлено стремлением газа занять возможно больший объем. Другие молекулы ударяются о стенки сосуда, что является причиной давления газа. При нагревании газа увеличиваются его температура и энергия. Кинетическая энергия молекул газа может служить мерой его температуры. Остается найти количественные закономерности и вывести основные газовые законы, которые до сих пор мы рассматривали как опытные факты.

На основании допущений молекулярно-кинетической теории газов можно доказать, что давление газа равно

$$p = \frac{1}{3} n' m \bar{u}^2.$$

Здесь  $n' = N/V$  — число молекул в единице объема;  $N$  — общее число молекул;  $V$  — объем, занимаемый газом;  $m$  — масса одной молекулы;  $\bar{u}$  — средняя квадратичная скорость молекул (ее квадрат равен среднему арифметическому квадратов скоростей  $u$  всех

$$\text{молекул } \bar{u}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i^2).$$

Таким образом, получим

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{u}^2,$$

отсюда

$$pV = \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2. \quad (1.16)$$

Уравнение (1.16) — основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов. Из него можно вывести известные нам газовые законы и ряд других закономерностей. Правая часть уравнения (1.16) зависит лишь от средней квадратичной скорости молекул, которая в свою очередь зависит только от температуры. Поэтому при данной температуре произведение  $pV = \text{const}$  (закон Бойля — Мариотта).

Выражение  $\frac{1}{3} Nm \bar{u}^2$  можно представить в следующем виде:

$\frac{2}{3} \frac{Nm \bar{u}^2}{2}$ , где  $\frac{m \bar{u}^2}{2} = \bar{\epsilon}$  — средняя кинетическая энергия молекулы идеального газа.

Температуру одноатомного газа можно рассматривать как меру средней кинетической энергии  $\bar{\epsilon}$  поступательного движения его частиц

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \text{const} \cdot T, \quad (1.17)$$

где коэффициент пропорциональности (const) остается постоянным, если пользоваться одними и теми же единицами для энергии и одной и той же температурной шкалой.

Сравнение (1.17) и (1.16) дает

$$pV = \left( \frac{2}{3} N \cdot \text{const} \right) T. \quad (1.18)$$

Из выражения (1.18) можно вывести законы Шарля и Гей-Люссака. Действительно, при  $p = \text{const}$  объем газа пропорционален температуре, а при  $V = \text{const}$  давление газа пропорционально температуре.

Сравнение уравнения (1.18) с уравнением Клапейрона — Менделеева показывает, что выражение в скобках совпадает с газовой постоянной, умноженной на число молей  $n$ . Для одного моля  $n = 1$

и  $N = N_A$  (число Авогадро) имеем  $\frac{2}{3} N_A \cdot \text{const} = R$ . Следовательно:

$$\text{const} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{3}{2} k, \quad (1.19)$$

$$k = R/N_A, \quad (1.20)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана.

Сравнение (1.17) и (1.19) дает выражение для средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы газа

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Важно подчеркнуть, что энергия  $\bar{\epsilon}$  зависит только от температуры газа и не зависит от его давления, объема и природы.

Средняя кинетическая энергия одного моля газа  $E = N_A \bar{\epsilon}$  согласно (1.20) равна

$$E = \frac{3}{2} RT$$

45957

Учебник по физике  
17

Остается доказать справедливость закона Авогадро. Сравнивая два различных газа при одинаковых значениях давления  $p$  и объема  $V$ , согласно (1.16) имеем

$$\frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 \bar{u}_2^2.$$

При одинаковых значениях температуры средние кинетические энергии газов равны

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{u}_2^2.$$

Разделив одно выражение на другое, получаем  $N_1 = N_2$ , т.е. выполняется закон Авогадро: два разных газа при равных значениях  $p$ ,  $V$  и  $T$  содержат одинаковое число молекул. Объяснение закона Авогадро заключается в том, что определяющие его величины не зависят от природы газа.

### 1.2.3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Реальные газы не подчиняются законам идеального газа. Отклонения от этих законов увеличиваются с ростом давления и уменьшением температуры газа.

Й. Ван-дер-Ваальс (1873) предложил уравнение состояния реального газа, аналогичное уравнению Клапейрона—Менделеева для идеального газа, в которое введены поправочные параметры, учитывающие собственный объем молекул газа и их взаимное притяжение.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа имеет вид

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (1.21)$$

Слагаемое  $a/V^2$  характеризует внутреннее давление газа; параметр  $a$  — способность молекул к взаимному притяжению; параметр  $b$  учитывает собственный объем молекул и их взаимное отталкивание при малых расстояниях. Параметры  $a$  и  $b$  определяют из экспериментальных данных индивидуально для каждого газа. По смыслу параметры  $a$  и  $b$  не должны зависеть от температуры и давления, поэтому их называют постоянными. Однако, как показывают опытные данные, эти параметры не являются постоянными; причем параметр  $a$  изменяется в большей степени в зависимости от температуры, параметр  $b$  — в зависимости от объема.

Уравнение (1.21) является приближенным. Это одно из наиболее ранних и наиболее полно изученных уравнений состояния ре-

альных газов. Всего таких уравнений предложено около двухсот, что свидетельствует о сложности точного описания свойств реальных газов.

На практике для расчета свойств реальных газов применяют соотношение

$$\frac{pV}{RT} = C, \quad (1.22)$$

где  $C$  — безразмерный коэффициент сжимаемости газа.

Поскольку для идеальных газов в любых условиях  $pV = RT$ , т. е.  $C = 1$ , то коэффициент сжимаемости характеризует отклонение поведения газа от идеального.

Коэффициенты сжимаемости определяют, изучая сжимаемость газов в широком диапазоне температур и давлений, и приводят в специальных таблицах.

#### 1.2.4. Сжижение газов. Эффект Джоуля — Томсона

Характерным свойством реальных газов является их способность при определенных условиях превращаться в жидкость. Понижая температуру и увеличивая давление, реальные газы можно превратить в жидкость. Однако оказалось, что для каждого газа имеется предельная температура, выше которой он не может быть превращен в жидкость, как бы сильно не увеличивали давление. Эта температура получила название *критической*. При температуре ниже критической приложенное для сжижения газа давление должно быть тем меньше, чем меньше температура. Так, для сжатия водяного пара при температуре 373 К (100 °С) необходимо давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм), а при температуре 273 К (0 °С) давление должно быть в 165 раз меньше. Для индивидуальных веществ критическая температура определяется как температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящимися в равновесии. При критической температуре плотность насыщенного пара и плотность жидкости становятся одинаковыми, граница между ними исчезает, и теплота парообразования обращается в нуль. В этом случае говорят о непрерывном переходе из жидкого в газообразное состояние.

Давление, которое нужно приложить к газу для его сжижения при критической температуре, называют критическим давлением, а объем газа при этой температуре — критическим объемом. Состояние, отвечающее критическому давлению, критической температуре и критическому объему, называют *критическим состоянием* или *критической точкой*.

Сжижение газов широко применяется в промышленности. Аммиак, хлор и некоторые другие газы, как правило, сохраняют и транс-

портируют в сжиженном состоянии. Сжижение воздуха проводят для разделения его на составные части, главным образом для выделения азота и кислорода. Для легкосжижаемых газов, таких как аммиак, диоксид углерода, достаточно сжатия при комнатной температуре или после небольшого предварительного охлаждения.

Если критическая температура значительно ниже комнатной, приходится применять специальные методы. Одним из таких методов является дросселирование. *Дросселирование* — понижение давления в потоке жидкости или пара при прохождении его через дроссель — местное гидродинамическое сопротивление (сужение трубопровода, вентиль, кран и т. д.). Дросселирование проводят в условиях, когда поток не совершает внешней работы, теплообмен с окружающей средой отсутствует. При дросселировании реальные газы изменяют свою температуру. Дроссельный эффект Джоуля — Томсона (1853) определяется величиной  $\alpha = dT/dp$ , зависящей от природы газа, давления и температуры. Для большинства газов при обычных температурах и умеренных давлениях  $\alpha > 0$ , т. е. дросселирование сопровождается охлаждением. При повышении давления и температуры наступает инверсия, когда значение  $\alpha$  становится отрицательным, дросселирование сопровождается нагреванием и не достигает цели. Дросселирование применяется для измерения и регулирования расхода жидкостей и газов (в расходомерах), для сжижения газов.

### 1.3. Жидкое состояние

Жидкости занимают промежуточное положение между твердыми веществами со строго упорядоченной структурой и газами, в которых отсутствует какая-либо структура и движение частиц беспорядочно. Таким образом, для жидкости характерно, с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой — отсутствие определенной формы.

При температуре, близкой к температуре кипения, свойства жидкостей приближаются к свойствам газов, а при приближении к температуре кристаллизации — к свойствам твердых веществ.

Структура и физические свойства жидкостей зависят от химической природы образующих их частиц, а также от характера и энергии взаимодействия между ними. Внутреннее строение жидкостей значительно сложнее внутреннего строения газов и кристаллов. Расстояния между молекулами в жидкостях настолько малы, что свойства жидкости в значительной степени определяются собственным объемом молекул и взаимным притяжением между ними. При малых расстояниях между молекулами имеют значение также их геометрическая форма и полярные свойства. Полярные молекулы могут образовывать комплексы. Если взаимное притяжение

между молекулами относительно невелико, то образовавшиеся комплексы распадаются под действием теплового движения других молекул. Если же взаимное притяжение значительно, то комплексы не распадаются. Повышение температуры усиливает тепловое движение и способствует распаду комплексов. Образование таких комплексов называют *ассоциацией*. К ассоциированным жидкостям относят воду, спирты, ацетон, сжиженный аммиак и др. Степень ассоциации бывает различной. При обычных температурах одного дипольного взаимодействия недостаточно, чтобы вызвать ассоциацию в такой же степени, какая наблюдается у сильноассоциированных жидкостей. Основной причиной ассоциации в последнем случае является образование между молекулами водородных связей. Это характерно для тех жидкостей, молекулы которых содержат атом водорода и электроотрицательный атом (главным образом, O, N, F), способный связываться с водородом. Например, вода и простейшие спирты являются сильноассоциированными жидкостями, потому что их молекулы содержат гидроксильную группу, атом водорода и атом кислорода которой способны к образованию водородных связей с соответствующими атомами другой гидроксильной группы. Размеры таких ассоциатов, как правило, невелики, и они могут свободно перемещаться относительно друг друга. Отдельные молекулы могут сравнительно легко выходить из состава одного ассоциата и переходить в другой.

При комнатной температуре в жидкостях может наблюдаться некоторая упорядоченность в расположении молекул. Упорядоченность частиц в небольшом объеме называют ближним порядком. В этих условиях внутреннее строение жидкости оказывается более близким к строению кристалла. В отдельных случаях существуют настоящие жидкие кристаллы. Однако в отличие от твердых кристаллов, в которых частицы совершают колебания около строго фиксированного положения, частицы жидкости способны к перемещению. Перемещение одних молекул относительно других не является совершенно свободным.

Количественной характеристикой подвижности молекул жидкости служит вязкость. Вязкостью, или внутренним трением, называют сопротивление, оказываемое средой при движении одних ее частей относительно других. Величину, обратную вязкости, называют текучестью. На вязкость и текучесть влияют силы притяжения между молекулами жидкости, их молярная масса и другие факторы. При низких температурах вязкость некоторых жидкостей увеличивается настолько, что они перестают быть текучими и приобретают прочность твердых тел. Давление также влияет на вязкость. С увеличением давления вязкость жидкостей сильно увеличивается.

Одно из важнейших свойств жидкости — ее поверхностное натяжение (это свойство не присуще ни газам, ни твердым веще-

ствам). Причиной поверхностного натяжения служит взаимное притяжение частиц жидкости. На молекулу, находящуюся в жидкости, со всех сторон равномерно действуют межмолекулярные силы. На поверхности жидкости баланс этих сил нарушается, силы притяжения нижних слоев не уравниваются верхними. Вследствие этого молекулы, находящиеся на поверхности, оказываются под действием силы, направленной внутрь жидкости. Все молекулы, отстоящие от поверхности на расстоянии меньше радиуса их сферы действия, подвержены такой же силе, что и является причиной поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение зависит не только от природы жидкости, но и от природы граничащей с ней среды. Поэтому следует говорить, например, не просто о поверхностном натяжении воды, а о поверхностном натяжении воды на границе с воздухом или насыщенным водяным паром. Тонкий поверхностный слой жидкости состоит из молекул, находящихся в ином энергетическом состоянии, чем молекулы внутри жидкости. В поверхностном слое создается избыточная поверхностная энергия, которой не обладают частицы жидкости в ее объеме. Поверхностная энергия является причиной особых свойств поверхности жидкости, сильно отличающихся от свойств остальной части жидкости. Это различие вызывает разнообразные поверхностные явления, например искривление горизонтальной поверхности жидкости вблизи стенок сосуда с образованием вогнутого или выпуклого мениска. Поверхностным натяжением объясняется и каплевидная форма свободно падающих частиц жидкости.

Плотностью жидкости называют массу единицы ее объема при данной температуре. Плотность жидкости в сотни и тысячи раз больше плотности газа, а молярный объем соответственно меньше. От кристаллического состояния в этом отношении жидкости мало отличаются. Их плотности близки к плотности твердых веществ, а сжимаемость очень мала, и для того чтобы заметно сжать жидкость, необходимо очень высокое давление.

Молярные объемы различных жидкостей в одинаковых условиях не равны, как газов, а могут отличаться весьма сильно для состояний, далеких от критического. Молярные объемы жидкостей не сильно отличаются от молярных объемов в твердом состоянии.

#### **1.4. Кристаллическое и аморфное твердое состояние**

Различают два состояния твердых веществ — кристаллическое и аморфное. Кристаллическое состояние характеризуется упорядоченной структурой. Упорядоченность в кристаллах — это правильное геометрическое расположение частиц, из которых состоит твердое вещество. Эта упорядоченность позволяет эксперимен-

тально и теоретически изучать структуру твердого состояния и явления, связанные с природой сил взаимодействия в твердых веществах. Твердые вещества, не обладающие кристаллической структурой, являются аморфными.

Аморфные вещества отличаются от кристаллических изотропностью, т.е. их свойства (механические, электрические и др.) не зависят от направления. Аморфная структура, также как и жидкая, характеризуется ближним порядком. В отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления, при которой происходит скачкообразное изменение свойств, аморфное вещество характеризуется температурным интервалом размягчения и непрерывным изменением свойств в этом интервале. При нагревании аморфные вещества постепенно размягчаются, начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими. Иногда аморфные вещества рассматривают как переохлажденные жидкости с очень большой вязкостью, однако, при этом следует помнить, что в отличие от жидкостей в аморфном веществе обмен между соседними частицами практически не происходит.

Поскольку типичными аморфными веществами являются силикатные стекла, то часто аморфное состояние называют стеклообразным, понимая под стеклом аморфно (т.е. без кристаллизации) застывший расплав.

Аморфными веществами являются и органические полимеры. Они образуются из соответствующих жидкостей (мономеров) не в результате понижения температуры, а в результате химического соединения молекул.

Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом, и в аморфном состоянии, например сера, селен, оксид кремния(IV).

По сравнению с кристаллическим аморфное состояние является менее устойчивым и всегда обладает некоторым избыточным запасом внутренней энергии. Поэтому самопроизвольно может происходить лишь переход из аморфного состояния в кристаллическое, но не обратный, и этот процесс всегда сопровождается выделением теплоты, хотя и в небольшом количестве. Однако многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удается.

Подавляющее большинство твердых веществ имеют кристаллическое строение. Характерными признаками кристаллических веществ служат определенная геометрическая форма и явно выраженная температура перехода в жидкое состояние.

Одно и то же вещество может существовать в нескольких кристаллических формах — модификациях. Это явление называют полиморфизмом. Примером его служат алмаз и графит, являющиеся различными кристаллическими модификациями углерода. Температура плавления данной кристаллической модификации индивидуального вещества при постоянном давлении является константой.



Однако не все кристаллические вещества при нормальном давлении переходят в жидкое состояние. Например, при нормальном давлении при медленном нагревании кристаллы иода возгоняются, т. е. превращаются в пар, минуя жидкое состояние. При быстром нагревании в запаянном сосуде иод плавится, превращаясь в черную жидкость. Кроме того, известно много веществ, нагревать которые до температуры плавления не удается вследствие разложения их при более низких температурах.

Одиночные кристаллы (монокристаллы) иногда встречаются в природе; в большом количестве их получают искусственно. Чаще всего кристаллические вещества представляют собой поликристаллические образования — сростки большого числа по-разному ориентированных мелких кристаллов неправильной формы, но правильного внутреннего строения. Характерной особенностью кристаллических веществ, вытекающей из их строения, является анизотропия. Она проявляется в том, что механические, электрические и другие свойства зависят от направления в кристалле.

Кристаллы классифицируют по различным признакам. Форму кристаллов изучает кристаллография. В кристаллографии принято классифицировать кристаллы по геометрической закономерности расположения частиц в пространстве.

В курсе физической химии целесообразно в основу классификации положить различие в характере связи между частицами (ионами, атомами, молекулами), образующими кристалл. В кристаллических веществах частицы размещены в пространстве в определенном порядке, образуя пространственную кристаллическую решетку — каркас пересекающихся друг с другом воображаемых прямых линий. В точках пересечения — узлах решетки — находятся центры частиц, образующих кристалл. Кристаллическая решетка построена из одинаковых структурных единиц, индивидуальных для каждого кристалла.

В зависимости от типа частиц, образующих кристалл, и природы сил взаимодействия между ними различают четыре класса кристаллических решеток.

1. Если в узлах решетки расположены ионы, решетку называют ионной. Разноименные ионы удерживаются вместе за счет электростатических сил. Примером ионных кристаллов служат KF, KCl, NaCl. Ионы могут быть простыми ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) и сложными ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). В зависимости от знака заряда ионы взаимно притягиваются или отталкиваются. Поскольку каждый ион в кристалле окружен противоположно заряженными ионами, то притяжение преобладает над отталкиванием. Этим объясняется значительная прочность ионных решеток. Ионные кристаллы обладают сравнительно высокими температурами плавления и малой летучестью.

2. Если в узлах решетки находятся атомы, соединенные ковалентной связью, решетку называют ковалентной. Ковалентная

связь возникает между атомами, обладающими неспаренными электронами. Веществ с ковалентной решеткой сравнительно немного. К ним относят алмаз, кремний, соединения некоторых элементов с углеродом и кремнием — карбиды и силициды. Поскольку ковалентные связи весьма прочные, вещества, имеющие такие решетки, всегда характеризуются высокой прочностью, тугоплавкостью. Они мало летучи и практически нерастворимы. Многие из них не способны переходить в жидкое и газообразное состояние, так как при высоких температурах разлагаются. Ковалентные кристаллы — плохие проводники электричества. Действительно, поскольку они построены из атомов, ионная проводимость исключена. С другой стороны, электронная проводимость не может осуществляться из-за отсутствия свободных электронов.

3. Молекулярные кристаллы образуются из атомов или молекул, связанных между собой слабыми межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми или водородными) связями. Например, лед состоит из молекул воды, удерживаемых в кристаллической решетке водородными связями. Молекулярную структуру имеют ряд неорганических соединений (например, твердый аммиак), а также большинство органических соединений (твердый бензол, фенол, нафталин). Вещества с молекулярными решетками обладают сравнительно низкими температурами плавления и характеризуются значительной летучестью. Простейшие из относящихся к этой группе веществ, например  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , обладают температурами плавления и кипения значительно более низкими, чем  $20^\circ C$ , и в обычных условиях находятся в газообразном состоянии. Растворимость соединений, имеющих молекулярные решетки, зависит от природы молекул, из которых они состоят, и, в частности, от полярности этих молекул. Если решетка построена из полярных молекул, то вещество растворяется в полярных растворителях. Если молекулы, входящие в решетку, не имеют полярных групп, то они практически не взаимодействуют с полярными растворителями.

4. В узлах кристаллических решеток металлов находятся катионы металлов, а электроны двигаются между ними в разных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют электронным газом. Такое строение решетки металлов обуславливает их высокую электрическую проводимость, теплопроводность и пластичность. При механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

Известны также промежуточные типы кристаллических решеток. Например, графит несет в себе черты ковалентной, молекулярной и металлической решеток. Переходные формы между металлической и ковалентной решетками характерны для некоторых простых веществ, например для мышьяка.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «идеальный газ».
2. Сформулируйте законы Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.
3. Сформулируйте закон Авогадро.
4. Сформулируйте закон Дальтона.
5. Напишите уравнение состояния для одного моля идеального газа.
6. Приведите значения универсальной газовой постоянной в Дж/(моль·К), л·атм/(моль·К), кал/(моль·К).
7. Напишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
8. Укажите причины отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа.
9. Какими параметрами характеризуется критическое состояние вещества?
10. Может ли вода находиться в жидком состоянии при температуре 360 °С?
11. Перечислите основные свойства жидкости.
12. Укажите основные отличия кристаллических твердых тел от аморфных.
13. Почему в таблицах температур плавления различных веществ не указана температура плавления стекла?
14. Газ находится в баллоне при температуре 288 К и давлении  $1,8 \cdot 10^6$  Па. При какой температуре давление газа станет равным  $1,55 \cdot 10^6$  Па? Объем баллона считать постоянным. (Ответ:  $T = 248$  К.)
15. Газ занимает объем  $2 \text{ м}^3$  при температуре 546 К. Каким будет его объем при температуре 819 К? (Ответ:  $V = 3 \text{ м}^3$ .)
16. Газ, имеющий объем  $0,01 \text{ м}^3$ , изотермически расширяется до объема  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Каково было давление газа, если после расширения оно стало равно  $5,3 \cdot 10^4$  Па? (Ответ:  $p = 10^5$  Па.)
17. Какое давление на стенки сосуда производит газ, если его масса 5 г, объем 1 л, средняя квадратичная скорость молекул 500 м/с? (Ответ:  $4,2 \cdot 10^5$  Па.)
18. В сосуде объемом  $500 \text{ см}^3$  содержится 0,89 г водорода при температуре 290 К. Определите давление газа. (Ответ:  $2,14 \cdot 10^6$  Па.)

## ГЛАВА 2

# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

### 2.1. Первый закон термодинамики

#### 2.1.1. Термодинамическая система и термодинамические параметры

*Термодинамической системой* называют совокупность тел, выделенных из окружающей среды реальными или воображаемыми границами, находящаяся в энергетическом и (или) материальном взаимодействии.

Термодинамические системы могут быть классифицированы по ряду признаков. Исходя из характера взаимодействия с окружающей средой системы подразделяют на открытые, закрытые и изолированные. *Открытая* система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. В *закрытой* системе отсутствует обмен с окружающей средой веществом, но имеет место обмен энергией. В *изолированной* системе исключен обмен с окружающей средой веществом и энергией. Примером системы, приближающейся к изолированной, является закрытый сосуд Дьюара (термос), заполненный смесью воды со льдом. К закрытой системе можно отнести тот же сосуд, но без вакуумной оболочки. В этом случае возможен теплообмен с окружающей средой, при комнатной температуре лед будет таять. Наконец, открытая система соответствует сосуду без теплоизолирующей оболочки и без пробки. В результате постепенного испарения воды и теплообмена изменяется как масса, так и энергия системы.

По числу образующих систему компонентов различают однокомпонентные, двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные (тройные) и многокомпонентные системы.

Систему, обособленную от окружающей среды, не имеющую внутренних поверхностей раздела, называют *гомогенной*. Примером гомогенной системы может служить смесь газов в закрытом сосуде.

*Гетерогенная* система состоит из нескольких различных по свойствам частей (фаз), отделенных поверхностями раздела. Примером трехфазной гетерогенной системы может служить система, состоящая из кристаллов хлорида натрия, насыщенного раствора хлорида натрия и водяного пара, находящегося над раствором. Каждая *фаза* является гомогенной частью гетерогенной системы. Фаза характеризуется одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех точках.

Состояние любой термодинамической системы определяется ее химическим составом, фазовым составом и значениями основных (независимых) *термодинамических параметров*. К ним относят температуру  $T$  [К], давление  $p$  [Па], объем  $V$  [м<sup>3</sup>], массу  $m$  [кг], число молей  $n$  [моль], концентрации  $C_1, C_2, \dots$  [кг/м<sup>3</sup>, моль/м<sup>3</sup>] компонентов. В порядке исключения в качестве единицы давления разрешено использовать нормальную физическую атмосферу; 1 атм равна 101 325 Па.

Состояние термодинамической системы может быть охарактеризовано также с помощью *термодинамических величин (свойств)*, являющихся функциями основных параметров. К ним относят внутреннюю энергию  $U$  [Дж], энтальпию  $H$  [Дж], энтропию  $S$  [Дж/К], энергию Гиббса  $G$  [Дж], энергию Гельмгольца  $A$  [Дж].

Термодинамические свойства и параметры подразделяют на *интенсивные*, которые не зависят от массы, и *экстенсивные*, которые пропорциональны массе системы. К интенсивным относятся температура, давление, плотность, вязкость, концентрация, химический потенциал; к экстенсивным — объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, теплоемкость.

При формировании сложной системы интенсивные свойства выравниваются, а экстенсивные суммируются.

### 2.1.2. Термодинамический процесс и термодинамическое равновесие

Всякое изменение, происходящее в системе и связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называют *термодинамическим процессом*. Так, если привести в контакт две системы с различными температурами, то начнется процесс выравнивания температур. В конечном итоге системы перейдут в состояние теплового равновесия.

Химическая термодинамика рассматривает процессы, связанные с переходом системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние.

*Термодинамически равновесным* называют такое состояние системы, при котором наблюдается тепловое и механическое равновесие с окружающей средой, а также внутреннее фазовое химическое и электрохимическое равновесие. *Тепловое равновесие* означает равенство температуры во всех частях системы и в окружающей среде. *Механическое равновесие* означает равенство давления внутри системы и внешнего давления.

Термодинамические процессы можно классифицировать по различным признакам. Например, различают изохорный, изобарный, изотермический процессы в зависимости от того, какой из

термодинамических параметров (объем, давление или температура) поддерживают постоянным. При адиабатном процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой.

Процесс называют *равновесным*, если он бесконечно медленно проходит через непрерывную последовательность состояний, связанных с бесконечно малой разностью действующих сил и совершением наибольшей работы. При этом абсолютные значения работы прямого и обратного процессов равны, а их пути совпадают. Понятие равновесного процесса является абстрактным, ибо в действительности таких процессов не бывает. Реальные процессы могут лишь приближенно считаться равновесными, и это приближение тем справедливее, чем медленнее они протекают. *Обратимый* процесс не приводит к изменениям в окружающей среде, будучи проведен в прямом и обратном направлениях. В ходе обратимого процесса совершается максимальная работа и не нарушается равновесие (тепловое, механическое, фазовое, химическое) с окружающей средой. Понятие обратимого процесса также является абстрактным. Любой равновесный процесс является и обратимым. В дальнейшем мы будем считать понятия равновесного и обратимого процесса совпадающими.

Если в результате термодинамического процесса система возвращается в исходное состояние, то говорят, что она совершила циклический процесс.

Процессы, происходящие в определенном направлении без затрат энергии из внешней среды и завершающиеся установлением состояния равновесия, называют самопроизвольными. Это, например, распрямление сжатой пружины, взрыв, коррозия, заряд аккумулятора. Несамостоятельные процессы (например, заряд аккумулятора) требуют подвода энергии от внешнего источника.

Рассчитать характеристики самостоятельных необратимых процессов при переходе системы из начального состояния в конечное бывает весьма трудно (в отличие от обратимых процессов), так как параметры состояния (например, давление и температура) в разных частях системы в один и тот же момент времени могут отличаться и, кроме того, изменяться во времени.

### 2.1.3. Функции состояния и функции пути осуществления процесса

Состояние термодинамической системы считается заданным, если указаны ее химический состав, фазовый состав и значения основных (независимых) термодинамических параметров: давления  $p$ , объема  $V$ , температуры  $T$ , массы  $m$  или числа молей  $n$  вещества, концентраций  $C_i$ .

Состояние термодинамической системы может быть охарактеризовано также с помощью термодинамических величин, являющихся функциями основных параметров: внутренней энергии  $U$ , энтальпии  $H$ , энтропии  $S$ , энергии Гиббса  $G$ , энергии Гельмгольца  $A$ , теплоемкостей  $c_p$ ,  $c_v$ .

Взаимодействие системы с окружающей средой может осуществляться в форме теплообмена либо в форме работы (либо в двух формах одновременно). Д. Гиббс определял работу как взаимодействие между системой и окружающей средой, единственным результатом которого является (или могло бы явиться) поднятие груза в системе либо в окружающей среде. Слова «могло бы» подчеркивают то обстоятельство, что производимая работа не всегда является механической, т. е. не всегда осуществляется против сил внешнего давления. Она может производиться против электрических сил, может быть связана с изменением химического состава системы и пр., но каждый из видов немеханической работы может быть преобразован в работу поднятия груза.

Термодинамические процессы, связанные с теплообменом и совершением работы, всегда сопровождаются изменением термодинамических функций системы. Для одной группы функций эти изменения зависят от пути процесса. Так, теплота процесса  $Q$  и механическая работа  $W$  не являются свойствами системы. Поэтому о теплоте, как и о работе, можно говорить только в связи с процессом, который совершает система, но не в связи с ее состоянием. Эти характеристики процесса называют *функциями пути*. Бесконечно малые значения функций пути будем обозначать знаком  $\delta$ .

Изменения функций другой группы не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы. Свойства, зависящие только от состояния системы, называют *функциями состояния*. К ним относятся внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , энергия Гиббса  $G$ , энергия Гельмгольца  $A$ , объем  $V$ , теплоемкости  $c_v$ ,  $c_p$ .

Конечное изменение функции состояния будем обозначать знаком  $\Delta$ , а бесконечно малое изменение —  $d$  или  $\delta$  (в частных производных):  $\Delta X = X_2 - X_1$ , где  $\Delta X$  — конечное изменение функции состояния;  $X_1$  — значение данной функции состояния в начале процесса;  $X_2$  — ее значение в конце процесса.

#### 2.1.4. Формулировки первого закона термодинамики

Первый закон термодинамики является законом сохранения энергии применительно к процессам, которые сопровождаются совершением работы, выделением или поглощением теплоты.

Существуют следующие формулировки первого закона термодинамики.

- Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
- В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.
- Вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно создать механизм, который совершал бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.
- В условиях постоянства кинетической и потенциальной энергий теплота  $Q$ , поглощенная системой, расходуется на увеличение ее внутренней энергии  $U$  и совершение системой работы  $W$ :

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.1)$$

Для бесконечно малых приращений уравнение (2.1) первого закона термодинамики записывают в виде

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (2.2)$$

Уравнения (2.1), (2.2) справедливы для любой системы, для анализа любого физического или химического процесса и любого агрегатного состояния вещества. Различие в обозначении бесконечно малых величин связано с тем, что бесконечно малое изменение внутренней энергии, являющейся функцией состояния, обладает свойствами полного дифференциала. Бесконечно малые количества теплоты и работы, которые являются функциями пути, свойствами полного дифференциала не обладают. Эти бесконечно малые величины  $\delta Q$  и  $\delta W$  называют элементарной теплотой и элементарной работой.

### 2.1.5. Работа, внутренняя энергия, теплота

В механике дано следующее определение работы: если предмет перемещается на расстояние  $dL$  под действием силы  $F$ , то совершенная работа вычисляется по уравнению  $\delta W = FdL$ . Заметим, что для выполнения работы необходимо, чтобы сила и расстояние были отличны от нуля. Можно истратить все силы, толкая кирпичную стену, но если не сдвинуть ее с места, то не будет произведено никакой работы. Точно так же при свободном падении тела в отсутствие сдерживающей силы (например, троса, перекинутого через блок) не совершается никакой работы, с какой бы высоты тело ни падало, т. е. как бы ни было велико перемещение.

В определении работы важное значение имеют два признака. Во-первых, работа зависит от пройденного пути, и, во-вторых, работа зависит от того, как изменяется сила вдоль этого пути. Различные пути между двумя точками могут быть связаны с различным количеством работы. Это распространяется и на циклические процессы. Однако поскольку в циклическом процессе система возвращается



в исходное состояние, следует сделать вывод, что работа характеризуется не состоянием системы, а процессом передачи энергии.

Простейшим примером термодинамической работы является работа расширения или сжатия в цилиндре с поршнем. В этом случае общая работа, выполненная системой, для конечного изменения объема равна

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — соответственно начальный и конечный объем системы.

Работа расширения, т.е. работа, совершаемая системой над окружающей средой, считается положительной. Работа сжатия, т.е. работа, совершаемая окружающей средой над системой, считается отрицательной. (В американской литературе — наоборот.)

В координатах давление — объем (рис. 2.1) работа представляет собой площадь фигуры под кривой. Переход системы из состояния 1, характеризуемого параметрами  $p_1$  и  $V_1$ , в состояние 2 с параметрами  $p_2$  и  $V_2$  может совершаться различными путями, каждому из которых отвечает свое значение работы.

Систему, в которой единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (механическая работа), называют простой. В общем же случае термодинамическая система может совершать не только механическую работу, но и работу против электрических и магнитных сил, работу против сил поверхностного натяжения, работу, связанную с изменением химического состава системы, и др. Все разновидности работы, кроме

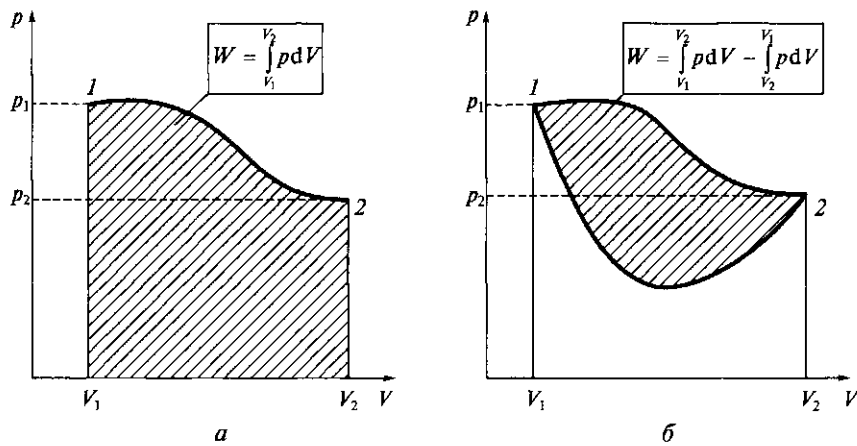


Рис. 2.1. Геометрический способ определения работы с помощью  $p$ — $V$ -диаграммы:

$a$  — одностадийное расширение газа;  $b$  — циклический процесс

механической работы расширения — сжатия, называют полезными и обозначают  $W'$ . В таких случаях выражение первого закона термодинамики записывают в виде

$$\delta Q = dU + p dV + \delta W', \quad (2.3)$$

где  $\delta W'$  — элементарная полезная работа.

Если все виды работы, кроме механической, отсутствуют, т. е. полезная работа равна нулю ( $dW' = 0$ ), то

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (2.4)$$

Здесь  $p$  — давление в системе в случае обратимого процесса. При необратимом процессе внешнее давление и давление в системе не равны.

Первый закон термодинамики определяет понятие внутренней энергии следующим образом: для всех систем существует функция состояния, называемая *внутренней энергией*, изменение которой при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 равно разности между теплотой, поглощенной системой из окружающей среды, и работой, совершенной системой.

В этом определении подразумевается, что речь идет об общем запасе энергии системы за вычетом кинетической энергии движения центра масс и потенциальной энергии системы. Этот общий запас включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергию взаимодействия ядер и электронов, энергию взаимодействия нуклонов в ядре.

Внутренняя энергия индивидуальных веществ зависит от их химической природы, фазового состояния, массы, а также температуры и давления. Для газов зависимость внутренней энергии от давления обнаруживается только в области температур и давлений, близких к критическим значениям. Внутренняя энергия конденсированных фаз также практически не зависит от давления.

Внутренняя энергия сложной (многофазной) системы постоянного состава складывается из значений внутренней энергии каждой ее фазы. В случае систем переменного состава, в которых возможно протекание химических реакций, внутренняя энергия зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их фазового состояния, концентрации, температуры и давления.

Абсолютное значение внутренней энергии системы не известно. В термодинамических расчетах оперируют не абсолютными, а разностными значениями внутренней энергии, характеризующими ее изменение при переходе системы из начального в конечное состояние, которые могут быть определены по значениям работы и теплоты, поддающимся непосредственному измерению.

В отличие от внутренней энергии теплота не является свойством системы и не может существовать вне процесса. Теплота

есть совокупность микрофизических процессов передачи энергии от источника к системе. В любом циклическом процессе внутренняя энергия системы остается неизменной  $\Delta U = 0$ , что приводит к равенству  $Q = W$  и, следовательно, теплота и работа являются функциями пути процесса.

### 2.1.6. Энтальпия

Энтальпия  $H$  — экстенсивная функция состояния, зависящая от природы вещества, давления и температуры:

$$H = U + pV.$$

Введение этой новой функции вполне оправданно, так как многие процессы часто проводят при постоянном давлении (в открытом реакторе), а не при постоянном объеме (в автоклаве). Такие процессы удобнее описывать в терминах энтальпии.

Используя энтальпию, можно получить еще одну математическую формулировку первого закона термодинамики:

$$\delta Q = dH - Vdp. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) получено на основе выражения для полного дифференциала внутренней энергии ( $U = H - pV$ ):  $dU = dH - p dV - V dp$  и уравнения (2.4).

### 2.1.7. Взаимосвязь работы, теплоты и изменения внутренней энергии

Рассмотрим процессы с участием одного моля идеального газа, в которых совершается работа расширения и не производится полезная работа.

1. *Изохорный* процесс протекает при постоянном объеме:  $dV = 0$ . Элементарная работа расширения системы будет равна  $\delta W = p dV = 0$ . При этих условиях уравнение (2.4) преобразуется к виду

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Следовательно, при  $V = \text{const}$  вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии. При  $V = \text{const}$  теплота  $Q_V$  приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути процесса.

2. *Изобарный* процесс совершается при постоянном давлении:  $dp = 0$ . Элементарная работа расширения системы будет равна

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

Для одного моля идеального газа имеем  $V = RT/p$ , тогда уравнение для работы расширения переходит в соотношение

$$W = R(T_2 - T_1).$$

Уравнение (2.4) при  $p = \text{const}$  имеет вид

$$\delta Q_p = dU + p dV = dH$$

или для конечного изменения состояния системы

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V = \Delta H.$$

Таким образом, при  $p = \text{const}$  подводимая теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение работы расширения. Поскольку энтальпия является функцией состояния, то теплота  $Q_p$  приобретает свойства функции состояния.

3. *Изотермический* процесс протекает при постоянной температуре:  $dT = 0$ . Изменение внутренней энергии 1 моля идеального газа, участвующего в изотермическом процессе, равно нулю ( $dU = 0$ ) и первый закон термодинамики принимает вид

$$\delta Q = \delta W = p dV.$$

Таким образом, вся подводимая теплота расходуется на совершение работы (или вся работа переходит в теплоту):

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

4. *Адиабатный* процесс совершается в отсутствие теплообмена ( $\delta Q = 0$ ) между системой и окружающей средой. В этом случае уравнение первого закона термодинамики принимает вид

$$\delta W = -dU$$

или

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2.$$

Следовательно, при адиабатном процессе работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии последней.

Графики в координатах давление—объем для рассмотренных процессов представлены на рис. 2.2. Площадь фигуры под кривой равна работе расширения (с изменением объема от  $V_1$  до  $V_2$ ) идеального газа. Если сравни-

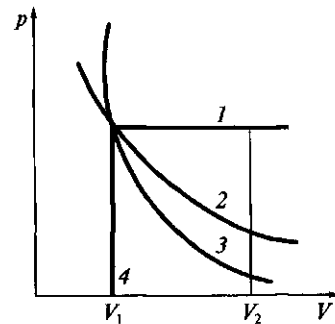


Рис. 2.2. Работа расширения идеального газа в изобарном (1), изотермическом (2), адиабатном (3) и изохорном (4) процессе

вать работу расширения идеального газа, производимую в рассмотренных термодинамических процессах, то наибольшая работа расширения совершается в изобарном процессе, меньшая — в изотермическом, затем — в адиабатном. Работа расширения в изохорном процессе равна нулю.

### 2.1.8. Теплоемкость

*Теплоемкость* — отношение количества теплоты, сообщенной системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры. В зависимости от условий протекания процесса различают теплоемкости при постоянном объеме  $c_V$  и при постоянном давлении  $c_p$ :

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = c_V$$

или

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.6)$$

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = c_p$$

или

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7)$$

Следовательно, теплоемкости  $c_V$  и  $c_p$  показывают, как изменяется с температурой соответственно внутренняя энергия и энтальпия вещества, и поэтому теплоемкости могут быть названы температурными коэффициентами этих величин. Приведенные соотношения справедливы для любых веществ и любого агрегатного состояния.

Для практики большее значение имеет теплоемкость при постоянном давлении.

Теплоемкость, отнесенную к одному молю вещества, называют *молярной* теплоемкостью и выражают в Дж/(моль·К). Молярная теплоемкость индивидуальных веществ является функцией химической природы вещества, его фазового состояния, температуры и давления. Если теплоемкость измерена при внешнем давлении 1 атм, то ее принято обозначать  $c_p^\circ$ . Теплоемкость многокомпонентной системы равна сумме теплоемкостей всех входящих в нее компонентов.

При постоянном объеме вся сообщаемая веществу теплота идет на увеличение его внутренней энергии. При нагревании вещества при постоянном давлении увеличивается внутренняя энергия системы и совершается работа против сил внешнего давления вследствие расширения вещества при повышении температуры. Эта работа требует дополнительного количества теплоты. Поэтому изобарная теплоемкость всегда больше изохорной:  $c_p > c_v$ . Для жидких и твердых веществ, незначительно изменяющих объем при нагревании, разница в значениях изобарной и изохорной теплоемкостей невелика. Для газов изменение объема с увеличением температуры велико, поэтому разность  $(c_p - c_v)$  оказывается значительной и должна всегда учитываться.

Разность молярных теплоемкостей идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме равна универсальной газовой постоянной:

$$c_p - c_v = R. \quad (2.8)$$

Это уравнение соответствует физическому смыслу универсальной газовой постоянной. Работа, совершаемая одним молем идеального газа при изобарическом нагревании на 1 К, осуществляется за счет поглощения дополнительного количества теплоты, равному  $R$ .

Теплоемкость является сложной функцией температуры. При  $T > 298$  К теплоемкость в большинстве случаев слабо возрастает с повышением температуры. Для неорганических веществ зависимость теплоемкости от температуры описывается степенной функцией:

$$c_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (2.9)$$

для органических веществ

$$c_p = a + bT + cT^2. \quad (2.10)$$

Следует подчеркнуть, что коэффициент  $a$  в приведенных уравнениях не имеет смысла теплоемкости при абсолютном нуле, так как оба уравнения справедливы только при  $T > 298$  К.

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  экспериментально найдены для нескольких тысяч индивидуальных веществ и приведены в справочниках. Следует отметить, что теплоемкость и коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  изменяются при фазовом переходе.

### 2.1.9. Фазовые переходы первого рода

Каждое индивидуальное вещество может существовать, по крайней мере, в трех фазовых состояниях: твердом, жидком и газообразном.

**Фаза** — гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Если при фазовом превращении происходит изменение объема (и соответственно плотности) сосуществующих фаз, превращение называют *фазовым переходом первого рода*. К фазовым переходам первого рода относят следующие фазовые превращения:

кристалл  $\rightleftharpoons$  жидкая фаза (плавление  $\rightleftharpoons$  кристаллизация)

жидкость  $\rightleftharpoons$  пар (парообразование  $\rightleftharpoons$  конденсация)

кристалл  $\rightleftharpoons$  пар (сублимация (возгонка)  $\rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons$  десублимация (кристаллизация из паровой фазы))

кристалл  $\alpha$   $\rightleftharpoons$  кристалл  $\beta$  (полиморфные превращения)

При постоянном внешнем давлении фазовые переходы первого рода происходят при постоянной температуре. Они сопровождаются поглощением энергии при нагревании вещества и ее выделением при его охлаждении. Соответствующее количество энергии в пересчете на один моль вещества называют молярной энтальпией фазового превращения.

При постоянном давлении теплота фазового перехода равна изменению энтальпии. Изменение внутренней энергии можно рассчитать по энтальпии фазового перехода

$$\Delta U_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} - p\Delta V_{\text{ф.п}},$$

где  $\Delta V_{\text{ф.п}}$  — изменение молярного объема при фазовом переходе, рассчитанное по молярной массе  $M$  и плотности сосуществующих фаз:

$$\Delta V_{\text{ф.п}} = M \left( \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right),$$

где  $\rho_1, \rho_2$  — плотность исходной и конечной фазы соответственно.

Энтальпия парообразования  $\Delta H_{\text{пар}}$  вещества, как правило, много больше энтальпии плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$ . Последняя в свою очередь больше, чем энтальпия полиморфного превращения  $\Delta H_{\alpha\beta}$ :

$$\Delta H_{\alpha\beta} < \Delta H_{\text{пл}} \ll \Delta H_{\text{пар}}.$$

### 2.1.10. Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры

По соотношениям (2.6) и (2.7) можно рассчитать изменение внутренней энергии и энтальпии вещества при изменении температуры. Если фазовое состояние вещества не изменяется, то для расчета изменения внутренней энергии и энтальпии при повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  необходимо проинтегрировать уравнения (2.6) и (2.7):

$$\Delta U = (U_{T_2} - U_{T_1})_V = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT,$$

$$\Delta H = (H_{T_2} - H_{T_1})_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT.$$

Интегрирование необходимо проводить с учетом зависимости теплоемкости от температуры.

Поскольку при всех значениях температуры теплоемкость индивидуальных веществ больше нуля (нагревание вещества всегда сопровождается поглощением энергии), внутренняя энергия и энтальпия монотонно возрастают с увеличением температуры.

Приведенные уравнения характеризуют расход теплоты на изохорное и изобарное нагревание одного моля вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$ .

Если в интервале температуры от  $T_1$  до  $T_2$  фазовое состояние вещества изменяется, то уравнения для расчета  $\Delta U$  и  $\Delta H$  будут включать дополнительные слагаемые, связанные с энергетическими изменениями при фазовых превращениях.

Например, если твердое вещество при нагревании в интервале температуры от  $T_1$  до  $T_2$  плавится, то изменение энтальпии вычисляют по уравнению

$$\Delta H = (H_{T_2} - H_{T_1})_p = \int_{T_1}^{T_{пл}} c_{p,тв} dT + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_2} c_{p,ж} dT,$$

которое включает изменение энтальпии при плавлении и интегралы, соответствующие изменениям энтальпии кристаллической фазы при нагревании от  $T_1$  до  $T_{пл}$  и жидкой фазы от  $T_{пл}$  до  $T_2$ .

В общем случае, когда в интервале от  $T_1$  до  $T_2$  могут существовать несколько фаз, следует учесть изменение энтальпии при всех фазовых превращениях и найти интегралы, соответствующие изменениям энтальпии при нагревании каждой из фаз, существующих в рассматриваемом температурном интервале.

Расчет зависимости внутренней энергии от температуры выполняется аналогично с учетом того, что для газов  $c_V = c_p - R$ ; для конденсированных фаз  $c_V = c_p$ ; для фазовых переходов выполняется соотношение  $\Delta U_{ф.п} = \Delta H_{ф.п} - p\Delta V_{ф.п}$ .

### 2.1.11. Термохимия. Закон Гесса

*Термохимия* — раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения. Тепловой эффект — это теплота, выделяемая или по-



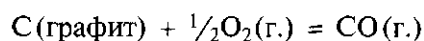
глощаемая системой в результате химической реакции или фазового превращения. При этом должны соблюдаться следующие условия:

- процесс протекает термодинамически необратимо;
- объем или давление постоянны;
- не совершается никакой работы кроме работы расширения при постоянном давлении;
- температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

Основным законом термохимии является закон Гесса (1840): тепловой эффект превращения зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний и путей перехода.

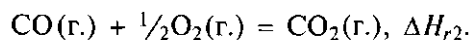
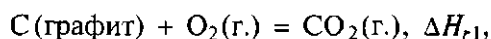
Профессор Горного института в Петербурге Г. И. Гесс установил основной закон термохимии до того, как был сформулирован первый закон термодинамики, хотя, строго говоря, основной закон термохимии является следствием первого закона термодинамики. (Как показано в подразд. 2.1.7,  $Q_V = \Delta U$ ,  $Q_p = \Delta H$ , т. е. тепловой эффект приобретает свойства функции состояния, следовательно, не зависит от пути процесса.)

В термохимии при написании уравнения химической реакции принято указывать агрегатное состояние веществ (если таковое очевидно) и тепловой эффект реакции. Для твердых веществ должна быть указана модификация. Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями, как с алгебраическими, т. е. складывать, вычитать, умножать и делить на целые или дробные числа, если только тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям. Закон Гесса позволяет определять тепловые эффекты реакций, которые невозможно измерить экспериментально. Например, применяя закон Гесса, можно вычислить тепловой эффект реакции  $\Delta H_r$  образования монооксида углерода из углерода и кислорода:



которую не удастся провести в чистом виде, так как всегда образуется некоторое количество диоксида углерода.

Представим этот процесс как комбинацию реакций



Тепловые эффекты этих реакций могут быть измерены экспериментально. Изменение энтальпии в результате интересующей нас реакции равно  $\Delta H_r = \Delta H_{r1} - \Delta H_{r2}$ .

В соответствии с международным соглашением о термодинамической системе знаков, если реакция сопровождается выделе-

нием теплоты из системы в окружающую среду (экзотермический процесс), тепловому эффекту приписывают знак минус (от системы), и, наоборот, если реакция сопровождается поглощением теплоты из окружающей среды (эндотермический процесс), тепловому эффекту приписывают знак плюс (к системе).

Как уже отмечалось, при постоянном давлении (реакция в открытом сосуде) тепловой эффект  $Q_p$  равен изменению энтальпии  $\Delta H_r$ , а при постоянном объеме (реакция в автоклаве) тепловой эффект  $Q_V$  равен изменению внутренней энергии  $\Delta U_r$ . Разность ( $Q_p - Q_V$ ) равна работе, совершаемой системой или над системой, по завершению реакции, если единственным видом работы является работа против внешнего давления:

$$Q_p - Q_V = \Delta H_r - \Delta U_r = p\Delta V_r,$$

где  $\Delta V_r = (V_{\text{прод}} - V_{\text{исх}})$  — разность объемов продуктов и исходных веществ, вступивших в реакцию.

При этом возможны следующие случаи:

- 1) если  $\Delta V_r > 0$ , то  $Q_p > Q_V$ ,  $\Delta H_r > \Delta U_r$ ;
- 2) если  $\Delta V_r < 0$ , то  $Q_p < Q_V$ ,  $\Delta H_r < \Delta U_r$ ;
- 3) если  $\Delta V_r = 0$ , то  $Q_p = Q_V$ ,  $\Delta H_r = \Delta U_r$ .

Для реакций, протекающих с участием только конденсированных фаз, изменение объема практически равно нулю ( $\Delta V_r \approx 0$ ), поэтому  $Q_p \approx Q_V$ ,  $\Delta H_r \approx \Delta U_r$ .

Для идеальной газовой смеси согласно уравнению Клапейрона — Менделеева имеем  $p\Delta V_r = \Delta\nu RT$ , где  $\Delta\nu = \left( \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i \right)$  — изменение числа молей веществ в результате протекания реакции в соответствии с ее стехиометрическим уравнением ( $\nu_i$ ,  $\nu_j$  — стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов в уравнении химической реакции). Тогда

$$\Delta H_r = \Delta U_r + \Delta\nu RT, \quad Q_p = Q_V + \Delta\nu RT.$$

Эти соотношения будут справедливы и для реальных газовых смесей при невысоких давлениях. Например, для реакции  $\text{CH}_4(\text{г.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.})$  имеем  $\Delta\nu = (2 + 2) - (1 + 1) = 2$ ,  $\Delta H_r = \Delta U_r + 2RT$ ,  $Q_p = Q_V + 2RT$ .

Если в реакции наряду с газообразными веществами участвуют твердые или жидкие, то при вычислении  $\Delta\nu$  следует учитывать изменение числа молей только для газообразных веществ, так как механическая работа расширения — сжатия может совершаться только за счет изменения их объема. Например, для реакции  $\text{NH}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.})$  имеем  $\Delta\nu = 0 - (1 + 1) = -2$ ; для реакции  $\text{CO}_2(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) = \text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  имеем  $\Delta\nu = 1 - (1 + 4) = -4$ .

При фазовом превращении возможно существенное изменение объема, поэтому  $Q_p$  и  $Q_V$  могут отличаться. Так, при испарении 1 моля воды  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{п.})$  ( $V_{\text{ж}} \approx 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $V_{\text{п}} \approx 30000 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) имеем  $\Delta H_{\text{пар}} - \Delta U_{\text{пар}} = Q_p - Q_V = p\Delta V_{\text{пар}} = \Delta vRT$ ,  $\Delta v = 1 - 0 = 1$ , следовательно,  $Q_p - Q_V = RT$  и для расчета не обязательно знать объем жидкой и объем паробразной фазы.

Для процесса плавления, в котором участвуют только конденсированные фазы, имеем  $Q_p \approx Q_V$ ,  $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta U_{\text{пл}}$ .

Все выводы, сделанные при анализе взаимосвязи между тепловой процесса и работой, справедливы в том случае, когда единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (механическая работа). Если же, например, реакция происходит в электрохимической цепи, она сопровождается полезной работой и  $Q_p = \Delta H_r + W'_{\text{эл}}$ , где  $W'_{\text{эл}}$  — полезная работа электрохимической цепи.

### 2.1.12. Стандартные тепловые эффекты

Тепловые эффекты химических превращений зависят от температуры и давления. Для того чтобы сравнивать различные термодатные данные, необходимо договориться о состоянии, которое будет считаться стандартным. В соответствии с международным соглашением *стандартное состояние* индивидуального вещества определяют следующим образом:

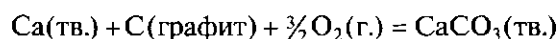
- для твердых и жидких веществ это состояние при данной температуре под внешним давлением 1 атм;
- для газообразных веществ это реальное или гипотетическое состояние идеального газа с давлением 1 атм при данной температуре;
- для простых веществ (элементов) это состояние в термодинамически наиболее устойчивой форме при данной температуре под внешним давлением 1 атм.

Температура, строго говоря, не стандартизируется. Однако, учитывая тот факт, что многочисленные справочные данные относятся, как правило, к температуре 18—25 °С, в качестве базисной температуры предпочитают выбирать 298,15 К, называя ее иногда стандартной температурой.

Стандартную энтальпию образования элемента в основном стандартном состоянии принимают равной нулю. Если элемент находится в состоянии, отличном от наиболее устойчивого, то стандартная энтальпия его образования равна изменению энтальпии при переходе из основного в указанное состояние.

Стандартной энтальпией образования соединения называют изменение энтальпии в процессе образования одного моля данного вещества, находящегося в стандартном состоянии, из про-

стых веществ, находящихся в основном стандартном состоянии. Например, стандартная энтальпия образования твердого карбоната кальция отвечает изменению энтальпии реакции



Стандартную энтальпию образования обозначают  $\Delta H_{f, 298,15}^\circ$  ( $\Delta$  — изменение;  $H$  — энтальпия;  $f$  — образование (*formation*); 298,15 — при температуре  $T = 298,15$  К; индекс  $^\circ$  указывает на стандартное состояние ( $p = 1$  атм)). Например, стандартную теплоту образования  $\text{CaCO}_3$  при  $T = 298,15$  К обозначают  $\Delta H_{f, 298,15}^\circ(\text{CaCO}_3)$ .

Стандартные энтальпии образования могут быть измерены непосредственно либо вычислены косвенным путем.

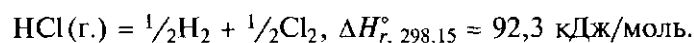
Стандартные энтальпии образования одного моля вещества с указанием его агрегатного состояния можно найти в справочниках термодинамических величин. Общая база данных включает информацию о более чем десяти тысячах индивидуальных веществ.

Стандартной энтальпией сгорания  $\Delta H_c^\circ$  называют изменение энтальпии в процессе полного сгорания одного моля органического вещества до высших оксидов, когда исходные вещества и продукты сгорания находятся в стандартном состоянии при выбранной температуре.

Следует отметить, что широко использовавшиеся ранее данные о стандартных энтальпиях сгорания органических веществ в настоящее время имеют вспомогательное значение. В современных справочниках эти данные, как правило, отсутствуют, так как могут быть вычислены по стандартным теплотам образования.

### 2.1.13. Следствия из закона Гесса

1. Тепловой эффект образования соединения из данных веществ при выбранной температуре и давлении 1 атм равен взятому с обратным знаком тепловому эффекту разложения данного соединения при этих условиях до тех же исходных веществ. Например:



2. Тепловой эффект реакции, происходящей при данной температуре и давлении 1 атм, равен разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_j (v_j \Delta H_{f,j}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{исх}}$$

3. Тепловой эффект реакции, происходящей при данной температуре и давлении 1 атм, равен разности сумм стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i (v_i \Delta H_{c,i}^\circ)_{\text{исх}} - \sum_j (v_j \Delta H_{c,j}^\circ)_{\text{прод}}$$

При вычислении теплового эффекта следует предпочесть стандартные энтальпии образования, так как значения стандартных энтальпий сгорания больше, чем стандартных энтальпий образования, и, следовательно, ошибка в вычислении  $\Delta H_r^\circ$  будет меньше.

Справочные данные по стандартным теплотам образования позволяют вычислить при стандартных условиях и  $T = 298,15$  К теплоты химических реакций, фазовых переходов, ионизации, атомизации и пр.

#### 2.1.14. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Химические превращения далеко не всегда осуществляются при  $T = 298,15$  К. Поэтому необходимо знать процедуру пересчета данных о тепловом эффекте процесса при  $T = 298,15$  к температуре, при которой реально происходит превращение.

Для того чтобы вывести соответствующее уравнение, проведем дифференцирование по температуре выражения

$$\Delta H_r^\circ = \sum_j (v_j H_j^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i H_i^\circ)_{\text{исх}}$$

В результате получим

$$\frac{d\Delta H_r^\circ}{dT} = \frac{d\left(\sum_j (v_j H_j^\circ)_{\text{прод}}\right)}{dT} - \frac{d\left(\sum_i (v_i H_i^\circ)_{\text{исх}}\right)}{dT}$$

Учитывая, что теплоемкость равна  $c_{p,i} = dH_i/dT$ , запишем

$$\frac{d\Delta H_r^\circ}{dT} = \sum_j (v_j c_{p,j}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i c_{p,i}^\circ)_{\text{исх}} = \Delta c_{p,r}^\circ$$

Здесь  $\Delta c_{p,r}^\circ$  — изменение стандартной теплоемкости системы в результате полного протекания реакции, равное разности сумм стан-

дартных молярных теплоемкостей продуктов  $c_{p,j}^\circ$  и исходных веществ  $c_{p,i}^\circ$  с учетом стехиометрических коэффициентов  $\nu_j, \nu_i$  уравнения химической реакции.

Таким образом, температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции, осуществляемой при постоянном давлении, равен разности сумм изобарных теплоемкостей продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции:

$$\frac{d\Delta H_r^\circ}{dT} = \Delta c_{p,r}^\circ. \quad (2.11)$$

Это выражение представляет собой *закон Кирхгофа в дифференциальной форме*.

Таким же образом можно получить уравнение для процессов, протекающих при постоянном объеме:

$$\frac{d\Delta U_r}{dT} = \sum_j (\nu_j c_{V,j})_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i c_{V,i})_{\text{исх}},$$

или

$$\frac{d\Delta U_r}{dT} = \Delta c_{V,r}.$$

Поскольку большинство химических реакций протекают при постоянном давлении, при исследовании зависимости теплового эффекта от температуры используют уравнение (2.11).

Из уравнения Кирхгофа следует, что изменение теплового эффекта реакции в зависимости от температуры определяется изменением теплоемкости в ходе процесса.

Рассмотрим несколько примеров (рис. 2.3). При анализе приведенных зависимостей следует обратить внимание на то, что суммы теплоемкостей продуктов и исходных веществ всегда возрастают с температурой, а тангенс угла наклона графика зависимости энтальпии реакции от температуры при каждом значении  $T$  равен  $\Delta c_{p,r}^\circ$ . Таким образом, если  $\Delta c_{p,r}^\circ > 0$ , то энтальпия реакции возрастает с повышением температуры и тем сильнее, чем больше значение  $\Delta c_{p,r}^\circ$ ; если  $\Delta c_{p,r}^\circ < 0$ , то энтальпия реакции уменьшается с ростом температуры; энтальпия реакции проходит через максимум, если в области низких температур  $\Delta c_{p,r}^\circ > 0$ , а в области высоких температур  $\Delta c_{p,r}^\circ < 0$ ; энтальпия реакции проходит через минимум, если ситуация противоположна предыдущей.

Чтобы дать аналитическое описание зависимости теплового эффекта от температуры, уравнение Кирхгофа следует проинтегрировать. Интегрирование уравнения Кирхгофа осуществляют от базисной (обычно  $T = 298,15 \text{ K}$ ) до требуемой температуры  $T$ .

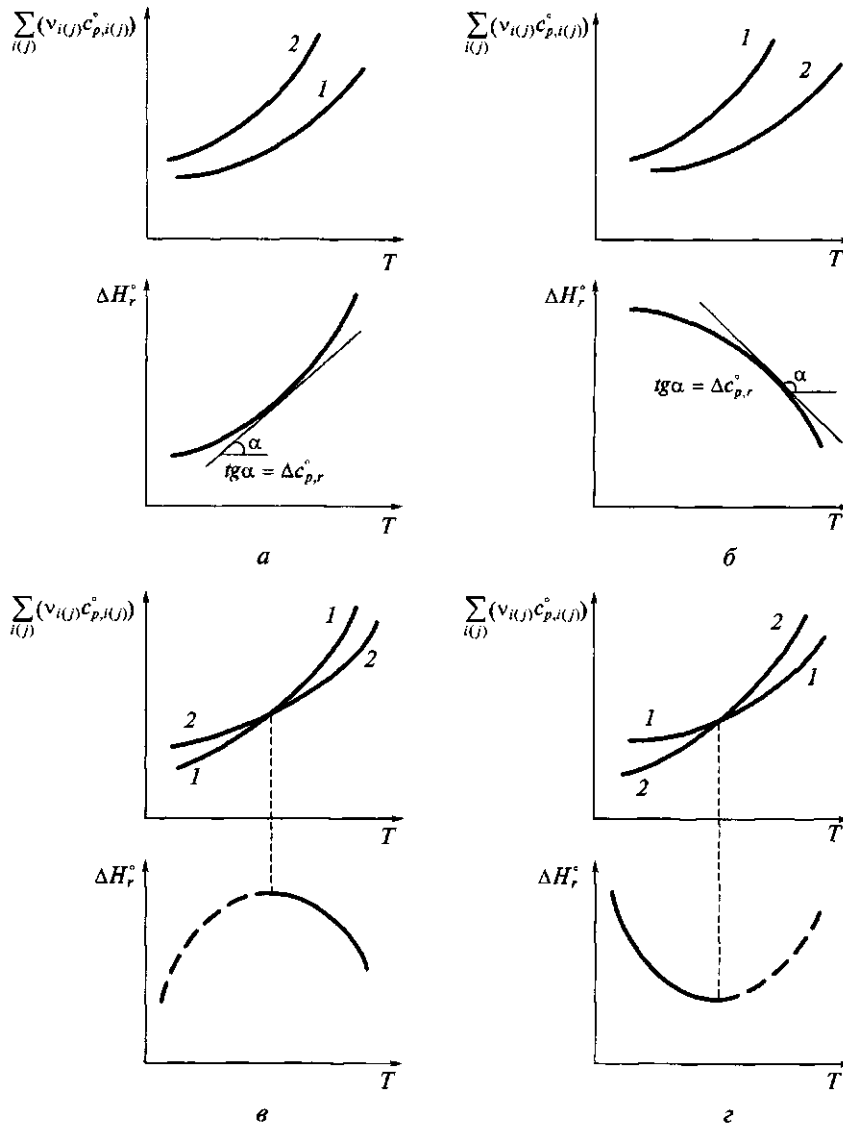


Рис. 2.3. Зависимость стандартной энтальпии реакции  $\Delta H_r^0$  и стандартной теплоемкости исходных веществ  $\sum_i (v_i c_{p,i}^0)_{\text{исх}}$  (1) и продуктов  $\sum_j (v_j c_{p,j}^0)_{\text{прод}}$  (2) от температуры  $T$  и разности  $\Delta c_{p,r}^0 = \sum_j (v_j c_{p,j}^0) - \sum_i (v_i c_{p,i}^0)$ :  
 а —  $\Delta c_{p,r}^0 > 0$ ; б —  $\Delta c_{p,r}^0 < 0$ ; в, г —  $\Delta c_{p,r}^0 < 0$  (сплошная линия),  $\Delta c_{p,r}^0 > 0$  (пунктирная линия)

Если в указанном интервале температуры фазовое состояние веществ, принимающих участие в реакции, остается неизменным, то расчет теплового эффекта сводится к нахождению интеграла

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T \Delta c_p^\circ dT. \quad (2.12)$$

Для упрощения записи здесь и далее в разд. 2.1.14 индекс  $r$  указывать не будем.

Уравнение Кирхгофа может быть проинтегрировано с различной степенью точности. Точное интегрирование уравнения (2.12) предполагает наличие данных о зависимости теплоемкостей участников реакции от температуры. Учитывая, что в реакции могут одновременно принимать участие органические и неорганические вещества, эта зависимость может быть представлена в виде

$$\Delta c_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} + \Delta cT^2. \quad (2.13)$$

Это выражение объединяет уравнения (2.9) и (2.10). В уравнении (2.13)  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$ ,  $\Delta c$  — разность сумм коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c'$ ,  $c$  продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции, например:

$$\Delta a = \sum_j (v_j a_j)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}} \text{ и т. п.}$$

После интегрирования (2.12) получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3). \end{aligned}$$

Объединяя все независимые от температуры слагаемые, получаем уравнение зависимости теплового эффекта от температуры:

$$\Delta H_T^\circ = A + BT + CT^2 + D'T^{-1} + DT^3. \quad (2.14)$$

Постоянная  $A$  при этом не равна  $\Delta H_{f, 298,15}^\circ$ . Она также не равна энтальпии процесса при  $T = 0$  К, так как уравнения (2.9), (2.10) справедливы только при  $T > 298$  К. По уравнению (2.14) можно рассчитать тепловой эффект при любой температуре в интервале от 298 до  $T$ , в котором справедливы уравнения  $c_p = f(T)$  для веществ, участвующих в реакции.

Для некоторых реакций в справочниках можно найти информацию о температурной зависимости теплового эффекта реакции в виде (2.14) с указанием всех констант. Однако в большинстве



случаев расчет энтальпии процесса приходится выполнять, интегрируя уравнение (2.12), рассчитывая значения  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$ ,  $\Delta c$ . Значение  $\Delta H_{r, 298,15}^\circ$  находят по закону Гесса или зависимостям, из него вытекающим. При отсутствии данных о температурной зависимости для одного или нескольких участников реакции принимают  $\Delta c_p^\circ = \Delta c_{p, 298,15}^\circ$ . В таком случае при интегрировании (2.12)  $\Delta c_p^\circ$  можно вынести за знак интеграла, что приводит к следующему выражению:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ + \Delta c_{p, 298,15}^\circ (T - 298).$$

Наконец, при полном отсутствии данных о теплоемкости полагают, что  $\Delta c_p^\circ = 0$ , следовательно, тепловой эффект не зависит от температуры:  $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298,15}^\circ$ .

Оба приближения вполне приемлемы для процессов, которые сопровождаются большими тепловыми эффектами, т. е. в тех случаях, когда слагаемое, учитывающее изменение теплоемкости с температурой, вносит малый вклад в энтальпию реакции.

Если алгебраическое выражение для  $\Delta c_p^\circ = f(T)$  неизвестно или подбирается с трудом, можно использовать графический способ расчета. Для вычисления второго слагаемого в (2.12) строят график

в координатах  $\Delta c_p^\circ - T$ . Интеграл  $\int_{298,15}^T \Delta c_p^\circ dT$  равен площади фигу-

ры под кривой в интервале температуры от  $T = 298,15$  К до  $T = K$ . Если в рассматриваемом температурном интервале происходит один или несколько фазовых переходов, для нахождения теплового эффекта реакции используют уравнение

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ + \sum \int_{298,15}^T \Delta c_p^\circ dT + \sum (v_k \Delta H_{\text{ф.п.}, k}^\circ).$$

Второе слагаемое правой части этого уравнения учитывает изменение энтальпии реакции за счет изменения теплоемкостей компонентов, а третье слагаемое связано с наличием фазовых переходов первого рода ( $v_k$  — число таких переходов). После каждого фазового превращения зависимость  $\Delta H_T^\circ = f(T)$  претерпевает скачок, а в случае зависимости  $\Delta c_p^\circ = f(T)$  имеем полное изменение характеризующего ее набора коэффициентов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$ ,  $\Delta c$ .

Возможность определения теплового эффекта химической реакции при заданной температуре только расчетным путем имеет большое значение. Экспериментальное определение тепловых эффектов при повышенных температурах часто сопряжено с большими трудностями, чем измерение в тех же условиях теплоемкостей.

## 2.2. Второй закон термодинамики

### 2.2.1. Формулировки второго закона термодинамики

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) говорит об эквивалентности различных форм энергии. Согласно первому закону термодинамики энергия может превращаться из одной формы в другую, но не может возникать или исчезать. С точки зрения первого закона возможны и равновероятны любые процессы, в которых вместо исчезнувшего одного вида энергии появляется эквивалентное количество другого вида энергии. Так, по этому закону одинаково возможен процесс перехода теплоты от горячего тела к холодному и наоборот. Но не всякий процесс, не противоречащий первому закону термодинамики, осуществим на практике. Мы постоянно сталкиваемся с тем, что реально протекающие в природе процессы имеют определенное направление.

На основе второго закона термодинамики все допускаемые первым законом термодинамики процессы могут быть разделены на самопроизвольные и несамопроизвольные. Кроме того, второй закон термодинамики устанавливает критерии равновесия в системе.

В отличие от первого закона второй закон термодинамики имеет более ограниченную область применения. Второй закон термодинамики применим к системам, состоящим из очень большого числа частиц, т.е. носит статистический характер.

Известно более двадцати формулировок второго закона термодинамики. Одни формулировки имеют строгую форму, другие носят качественный характер, а некоторые могут показаться абстрактными.

- Энергия Вселенной постоянна, а ее энтропия стремится к максимуму (Р. Клаузиус).
- Энтропия — это стрелка, отмеряющая время (А. Эддингтон).
- Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы во всех возможных изменениях состояния системы, при которых не изменяется ее энергия, изменение ее энтропии было бы нулевым или отрицательным (Дж. У. Гиббс).
- Теплота не может сама по себе переходить от холодного к более теплomu телу (Р. Клаузиус).

Существуют несколько определений понятия энтропии. Все они, как и второе начало термодинамики, носят характер постулатов, и каждое определение может рассматриваться в качестве формулировки второго закона термодинамики.

Примем в качестве постулата и *основной формулировки второго закона термодинамики* следующее утверждение.

- Существует некоторая экстенсивная функция состояния  $S$ , называемая *энтропией*, изменение которой связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.15)$$

при этом знак равенства отвечает обратимым процессам, знак неравенства — необратимым (самопроизвольным) процессам.

### 2.2.2. Свойства энтропии

1. Энтропия является функцией состояния. Следовательно, изменение энтропии зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути процесса  $\Delta S = S_2 - S_1$ , где  $S_1, S_2$  — энтропия системы в начальном и конечном состоянии соответственно. Это свойство энтропии делает ее особенно полезной для описания самопроизвольных, т. е. необратимых, процессов. Изменение энтропии одинаково, независимо от того протекает процесс обратимо или необратимо, если начальное и конечное состояния одинаковы.

2. Энтропия является экстенсивным свойством вещества и аддитивным свойством сложной системы, включающей несколько веществ. Это означает, что энтропия пропорциональна массе (числу молей) вещества и при наличии в системе нескольких компонентов энтропию системы находят суммированием произведений молярных энтропий на число молей каждого компонента:

$$S = \sum_i (n_i S_i).$$

3. Энтропия — мера хаотичности (беспорядка) системы. Энтропия вещества в твердом состоянии меньше, чем энтропия этого вещества в жидком, и меньше, чем в газообразном состоянии:  $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$ .

Размерность энтропии [Дж/К] совпадает с размерностью теплоемкости. Значение энтропии принято относить к одному молю вещества, таким образом получаем размерность энтропии [Дж/(моль·К)].

4. Свойство энтропии быть критерием направленности и равновесия процессов обнаруживается при рассмотрении изолированной системы. В изолированной системе  $U = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ , следовательно,  $dU = 0$ ,  $dV = 0$ .

Согласно первому закону термодинамики ( $\delta Q = dU + p dV$ ) в изолированной системе теплообмен с внешней средой исключен, т. е.  $\delta Q = 0$ . Следовательно, для изолированной системы при  $\delta Q = 0$  самопроизвольные (необратимые) процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы:  $dS > 0$ . Очевидно, что в изолированной системе самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока система не перейдет в равновесное состояние ( $dS = 0$ ), которому отвечает максимальное значение энтропии ( $d^2S < 0$ ).

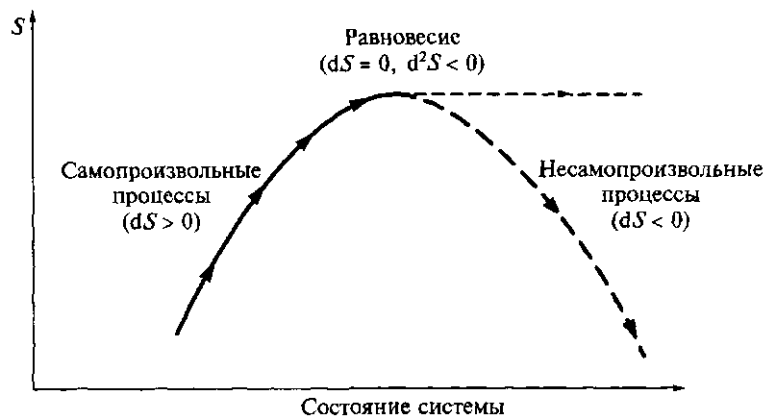


Рис. 2.4. Изменение энтропии изолированной системы при  $U = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$

Если в изолированной системе совершается только обратимый процесс, то  $dS = 0$ , т. е. в обратимом процессе энтропия сохраняет постоянное значение.

Для любого процесса, протекающего в изолированной системе, энтропия не изменяется в обратимом процессе (или при равновесии) и возрастает в самопроизвольном (необратимом) процессе:  $dS \geq 0$  или  $\Delta S \geq 0$ . Графически это поясняет рис. 2.4.

В неизолированных системах, для которых возможен обмен энергией и массой, изменение энтропии может быть как больше, так и меньше нуля.

### 2.2.3. Связь энтропии с параметрами состояния в процессах с участием идеального газа

Из определения энтропии обратимого термодинамического процесса  $dS = \delta Q_{\text{обр}}/T$  очевидно, что изменение энтропии при любом изменении температуры можно вычислить, определяя теплоту обратимого процесса.

Для систем, в которых осуществляются обратимые превращения при постоянстве давления или объема, можно записать

$$\delta Q_p = dH = TdS, \quad \delta Q_V = dU = TdS,$$

так как

$$dH = c_p dT, \quad dU = c_V dT,$$

то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T},$$

где  $c_p, c_v$  — теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Поскольку теплоемкости индивидуальных веществ имеют положительные значения, то энтропия вещества всегда возрастает с повышением температуры.

Для идеального газа интегрирование полученных уравнений приводит к выражениям, описывающим изменение энтропии при изобарном ( $p = \text{const}$ ) нагревании:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nc_p}{T}, \Delta S = (S_{T_2} - S_{T_1})_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p}{T} dT = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

при изохорном ( $V = \text{const}$ ) нагревании:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nc_v}{T}, \Delta S = (S_{T_2} - S_{T_1})_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v}{T} dT = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где  $n$  — число молей газа, участвующих в процессе.

Рассмотрим теперь зависимость энтропии идеального газа от объема и давления при постоянной температуре. Подставляя выражение  $\delta Q = TdS$  для обратимых процессов в уравнение первого закона термодинамики ( $\delta Q = dU + pdV$ ), получаем  $TdS = dU + pdV$ . Разделив правую и левую части полученного уравнения на температуру и используя соотношение  $dU = c_v dT$ , находим

$$dS = \frac{c_v dT}{T} + \frac{pdV}{T}.$$

Тогда для одного моля идеального газа при постоянной температуре имеем

$$dS = \frac{pdV}{T} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T} = \frac{R}{V}.$$

После разделения переменных и интегрирования в пределах от  $V_1$  до  $V_2$  получаем

$$\Delta S = (S_{V_2} - S_{V_1})_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Отсюда следует, что энтропия идеального газа возрастает с увеличением объема и уменьшается при увеличении давления.

В случае если в ходе процесса изменяются два параметра состояния одновременно, например газ расширяется и нагревается, переходя из состояния с параметрами  $V_1, T_1$  в состояние с пара-

метрами  $V_2, T_2$ , то, учитывая независимость изменения энтропии от пути процесса, результат можно представить как сумму изменений на этапах изотермического расширения и изохорного нагревания или наоборот:

$$\Delta S = S_{V_2, T_2} - S_{V_1, T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Если в процессе принимают участие  $n$  молей газа, то результат следует увеличить в  $n$  раз.

#### 2.2.4. Изменение энтропии при смешивании идеальных газов

Смешивание газов — типичный пример самопроизвольно протекающего процесса. Представим, что в двух сосудах, разделенных перегородкой, находятся два идеальных газа. Пусть объем газов в первом и втором сосудах и число молей газов в сосудах равны  $V_1, n_1$  и  $V_2, n_2$ . (Индексы 1, 2 отвечают первому и второму газу соответственно.) Когда перегородку убирают, газы смешиваются и энтропия возрастает.

Полное изменение энтропии при смешивании  $\Delta S_{\text{см}}$  двух идеальных газов можно представить как сумму двух процессов изотермического расширения:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Поскольку полученный объем  $(V_1 + V_2)$  больше любого из первоначальных, энтропия системы при смешивании должна возрасти.

Отношение объемов можно заменить отношением чисел молей смешивающихся газов:

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{(n_1 RT/p) + (n_2 RT/p)}{n_1 RT/p} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} = \frac{1}{X_1},$$

где  $X_1$  — мольная доля первого газа в смеси.

Для второго газа получим

$$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{X_2}.$$

Уравнение изменения энтропии при смешивании газов можно теперь представить в форме

$$\Delta S_{\text{см}} = -n_1 R \ln X_1 - n_2 R \ln X_2.$$

Для идеальной газовой смеси получим

$$\Delta S_{\text{см}} = -\sum_i (n_i R \ln X_i).$$

После деления на суммарное число молей  $\sum_i n_i$  компонентов, образующих газовую смесь, получим изменение энтропии для одного моля смеси:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \sum_i (X_i \ln X_i). \quad (2.16)$$

### 2.2.5. Изменение энтропии при обратимых фазовых переходах. Правило Трутона

Фазовые переходы (плавление, парообразование, сублимация, полиморфные превращения и обратные им) происходят при постоянных значениях давления и температуры. Следовательно:

$$T_{\text{ф.п}} dS = \delta Q_p = d(\Delta H_{\text{ф.п}})$$

или

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (2.17)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  — изменение энтальпии при фазовом переходе;  $T_{\text{ф.п}}$  — температура фазового перехода.

В случае индивидуальных веществ выполняется соотношение:

$$\Delta S_{\text{сб}} < \Delta S_{\text{пл}} < \Delta S_{\text{пар}}.$$

Если рассматривать данные о значениях  $\Delta S_{\text{пар}}$  при нормальной температуре кипения  $T_{\text{н.т.к}}$  (при внешнем давлении 1 атм), то в соответствии с правилом Трутона для неполярных и неассоциированных жидкостей энтропия парообразования изменяется в сравнительно узком интервале  $(10,5 - 11,0)R$  и составляет

$$\Delta S_{\text{пар}}(p = 1 \text{ атм}) = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{н.т.к}}} \approx 89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Это правило позволяет оценить теплоту парообразования индивидуального вещества, если известна температура его кипения при давлении 1 атм.

На основании первого и второго законов термодинамики можно определить лишь изменение энтропии  $\Delta S$  в различных процес-

сах. Однако, как будет показано далее, дополняя эти законы, можно рассчитать и абсолютное значение энтропии.

### 2.3. Третий закон термодинамики (постулат Планка)

Как и два предыдущих закона, третий закон термодинамики — постулат (постулат Планка), базирующийся на экспериментальных фактах.

Согласно постулату Планка: энтропия правильно сформированного кристалла индивидуального вещества при абсолютной температуре  $T = 0$  К равна нулю. Правильно сформированный (идеальный) кристалл — это бездефектный кристалл, в решетке которого атомы занимают узлы в строгом соответствии с геометрическими законами. В реальных кристаллах почти всегда имеются дефекты. Поэтому энтропия реальных кристаллов при  $T = 0$  К должна быть больше нуля. Установлено, что существуют индивидуальные вещества, энтропия которых при  $T = 0$  К отличается от нуля. Фактически же энтропия реальных кристаллов при  $T = 0$  К очень мало отличается от нуля, и этой разницей можно пренебречь при проведении термодинамических расчетов.

Постулат Планка позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии вещества в любом агрегатном состоянии, так как устанавливает начало отсчета энтропии. Такое вычисление возможно, если известны значения теплоемкостей при температуре от 0 К до  $T$  и тепловые эффекты фазовых переходов.

Если, например, повышать температуру одного моля идеального кристалла вещества от  $T = 0$  К до  $T = T$  К при давлении  $p = 1$  атм, то при отсутствии полиморфных превращений и других фазовых переходов для нахождения абсолютного значения энтропии необходимо проинтегрировать уравнение

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT = \int_0^T c_p^\circ d \ln T.$$

Если в интервале температуры от 0 К до  $T$  вещество претерпевает фазовые превращения, то они должны быть учтены.

Стандартная абсолютная энтропия одного моля газа при температуре  $T$  может быть вычислена по уравнению

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\alpha\beta}} \frac{c_{p,\alpha}^\circ}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha\beta}^\circ}{T_{\alpha\beta}} + \int_{T_{\alpha\beta}}^{T_{пл}} \frac{c_{p,\beta}^\circ}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^\circ}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{н.т.к}} \frac{c_{p,\text{ж}}^\circ}{T} dT + \\ + \frac{\Delta H_{пар}^\circ}{T_{н.т.к}} + \int_{T_{н.т.к}}^T \frac{c_{p,\text{г}}^\circ}{T} dT,$$



где  $c_{p,\alpha}^\circ, c_{p,\beta}^\circ, c_{p,ж}^\circ, c_{p,г}^\circ$  — изобарная теплоемкость вещества в твердом (в виде модификации  $\alpha$  и  $\beta$ ), жидком и газообразном состоянии соответственно;  $\Delta H_{\alpha\beta}^\circ, \Delta H_{пл}^\circ, \Delta H_{пар}^\circ$  — тепловой эффект перехода кристаллической модификации  $\alpha$  в  $\beta$ , плавления и парообразования соответственно;  $T_{\alpha\beta}, T_{пл}$  — температура перехода кристаллической модификации  $\alpha$  в  $\beta$  и температура плавления соответственно;  $T_{н.т.к}$  — нормальная температура кипения.

Общее выражение для расчета стандартной абсолютной энтропии может быть записано следующим образом:

$$S_T^\circ = \sum \left[ \int_0^T \frac{c_p^\circ}{T} dT \right] + \sum \frac{\Delta H_{ф.п}^\circ}{T_{ф.п}}$$

Здесь первое слагаемое описывает изменение энтропии при нагревании, второе слагаемое — изменение энтропии при фазовых переходах.

При интегрировании учитывают зависимость теплоемкости от температуры  $c_p^\circ = f(T)$ . С этой целью экспериментальные данные представляют в координатах  $c_p^\circ/T = f(T)$  или  $c_p^\circ = f(\ln T)$ . На графике зависимости  $c_p^\circ/T = f(T)$  (рис. 2.5) можно выделить несколько участков, отвечающих существующим в рассматриваемом температурном интервале фазам.

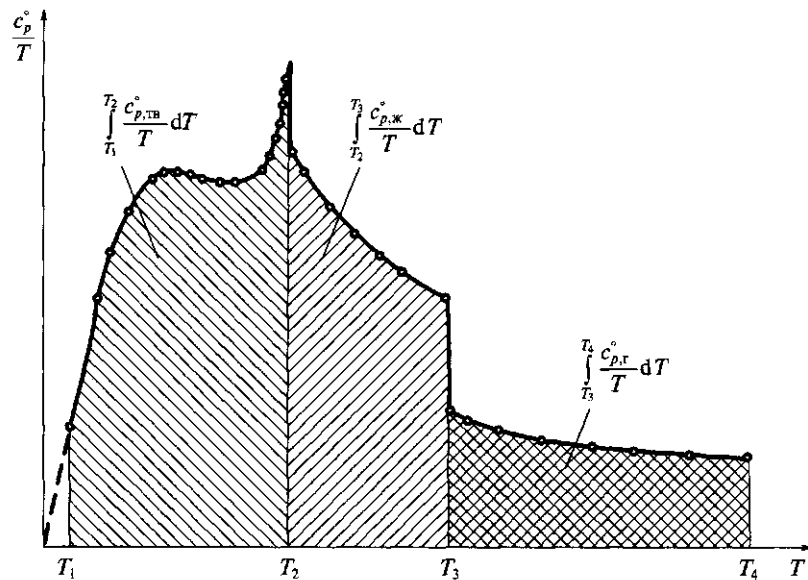


Рис. 2.5. Графическое интегрирование зависимости  $c_p^\circ/T = f(T)$  при расчете абсолютной энтропии

Современная криогенная техника позволяет проводить измерения теплоемкости при весьма низких, но все же отличных от абсолютного нуля, температурах. Поскольку интегрирование должно быть выполнено во всем интервале температуры, всегда существует необходимость экстраполировать данные о теплоемкости к абсолютному нулю. Если при проведении экспериментов в качестве хладагента применяют жидкий гелий, позволяющий охладить вещество почти до температуры 4 К, экстраполяция не вносит существенной ошибки в значение энтропии.

За пределами области экстраполяции для каждого из участков проводят графическое интегрирование зависимости  $c_p^\circ/T = f(T)$ . Затем суммируют значения отдельных составляющих энтропии, включая в сумму изменения энтропии при всех фазовых переходах. Сумма всех слагаемых с учетом экстраполяции к температуре  $T = 0$  К дает значение абсолютной энтропии.

Если известны стандартные энтропии исходных веществ и продуктов, то стандартное изменение энтропии в результате химической реакции равно разности сумм стандартных энтропий продуктов реакции  $S_{T,j}^\circ$  и исходных веществ  $S_{T,i}^\circ$  с учетом стехиометрических коэффициентов  $\nu_j$ ,  $\nu_i$  уравнения реакции:

$$\Delta S_T^\circ = \sum_j (\nu_j S_{T,j}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i S_{T,i}^\circ)_{\text{исх}}$$

## 2.4. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

### 2.4.1. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца

Объединяя уравнения первого и второго законов термодинамики для простых систем, в которых происходят обратимые процессы:

$$\delta Q = dU + p dV, \quad dS = \frac{\delta Q}{T},$$

приходим к выражению

$$dU = T dS - p dV. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) является одним из самых важных в химической термодинамике.

В общем случае объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов записывают в виде

$$dU = T dS - p dV - \delta W'_{\text{max}}, \quad (2.19)$$

где  $\delta W'_{\max}$  — работа против всех сил кроме сил внешнего давления (так называемая максимальная полезная работа).

Уравнение (2.19) принято называть *фундаментальным уравнением Гиббса*. Оно составляет основу математического аппарата термодинамики при рассмотрении различных процессов и явлений. С помощью этого уравнения были установлены критерии направленности процессов и равновесия в закрытых системах постоянного и переменного состава.

Второй закон термодинамики утверждает, что любые самопроизвольные процессы в изолированных системах должны сопровождаться возрастанием энтропии. Однако энтропия в качестве критерия направленности процессов и равновесия мало подходит для характеристики процессов в реальных системах, взаимодействующих с окружающей средой.

В конце 70-х гг. XIX в. Дж. У. Гиббсом, Г. Гельмгольцем, Ф. Масье и другими учеными были предложены новые критерии направленности процессов и равновесия, которые оказались гораздо удобнее, чем энтропия. Эти критерии были установлены для закрытых систем, последние, как и изолированные, не могут обмениваться с окружающей средой массой, но свободно обмениваются энергией.

Чтобы установить эти критерии, запишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для системы, которая может совершать механическую и полезную работу:

$$TdS \geq (\delta Q = dU + pdV + \delta W'),$$

или

$$TdS - dU - pdV \geq \delta W'.$$

Здесь знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства — к самопроизвольным (необратимым) процессам.

Для простых систем, совершающих только механическую работу, имеем  $\delta W' = 0$  и можно записать

$$TdS - dU - pdV \geq 0. \quad (2.20)$$

При  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  имеем  $pdV = 0$  и  $-d(U - TS)_{V,T} \geq 0$ , что тождественно выражению  $d(U - TS)_{V,T} \leq 0$ . Выражение в скобках — функция  $A$ , включающая внутреннюю энергию и энтропию:

$$A = U - TS.$$

Эта функция была названа *энергией Гельмгольца* (функция была введена Г. Гельмгольцем в 1882 г.).

Для энергии Гельмгольца можно записать  $dA \leq 0$  и, следовательно, любой самопроизвольный процесс, происходящий в закрытой системе при постоянстве объема и температуры, сопро-

вождается убылью энергии Гельмгольца и завершается достижением равновесия при  $dA = 0$  ( $\Delta A = 0$ ).

Если при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  система совершает работу не только против сил внешнего давления (механическую работу), но и полезную работу, то в обратимом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полезной работе:  $-dA = \delta W'_{\text{max}}$ . В самопроизвольном (необратимом) процессе полезная работа меньше убыли энергии Гельмгольца:  $-dA > \delta W'$ .

Энергию Гельмгольца иногда называют свободной внутренней энергией, подчеркивая тем самым наличие так называемой связанной энергии  $TS$ , которая не может быть превращена в работу.

В практическом отношении более важный случай отвечает условию  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Тогда для простых систем получим

$$TdS - dU - pdV \geq 0$$

или, учитывая определение энтальпии  $H = U + pV$ , находим

$$TdS - dH \geq 0 \text{ или } -d(H - TS)_{p,T} \geq 0,$$

что тождественно выражению  $d(H - TS)_{p,T} \leq 0$ .

Выражение в скобках — функция  $G$ , включающая энтальпию и энтропию:

$$G = H - TS.$$

Эта функция называется *энергия Гиббса* (свободная энтальпия, свободная энергия Гиббса). Функция была введена Дж. У. Гиббсом в 1875 г.

Возвращаясь к неравенствам, можно записать  $dG \leq 0$  и, следовательно, любой самопроизвольный процесс, происходящий в закрытой системе при постоянстве давления и температуры, сопровождается убылью энергии Гиббса и завершается достижением равновесия при  $dG = 0$  ( $\Delta G = 0$ ).

Схематически сказанное выше показано на рис. 2.6.

Если при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  система совершает работу не только против внешних сил, но и полезную работу, то получим  $-dG \geq \delta W'$ , т.е. полезная работа равна убыли энергии Гиббса. Для обратимого процесса полезная работа будет максимальной.

Перечислим основные свойства рассматриваемых функций.

1. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются экстенсивными функциями состояния, т.е. их значение пропорционально количеству вещества, а изменение функций в ходе процесса не зависит от пути его осуществления и определяется только начальным и конечным состояниями системы.

2. Взаимосвязь между энергиями  $G$  и  $A$  с учетом уравнений

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad A = U - TS$$

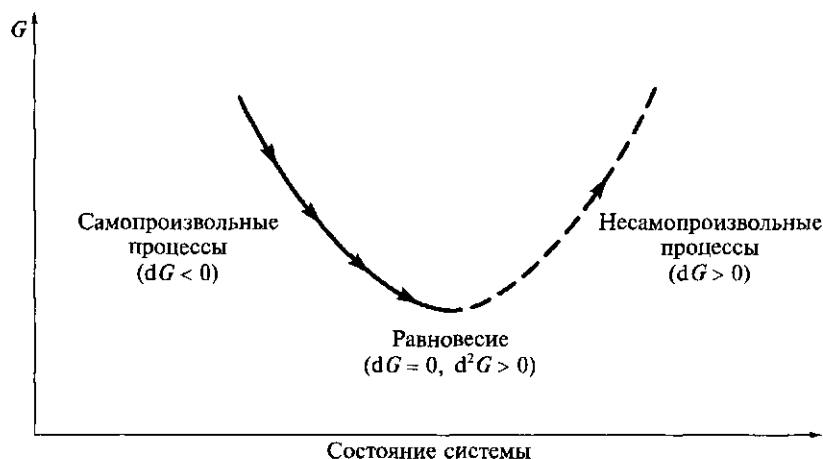


Рис. 2.6. Изменение энергии Гиббса закрытой системы при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

для одного моля вещества описывается следующим образом:

$$G - A = pV.$$

Это уравнение для одного моля идеального газа может быть представлено в виде

$$G - A = RT.$$

В случае конденсированных фаз вследствие малости их молярного объема (по сравнению с газами) получим  $G \approx A$ .

3. Поскольку уравнения, определяющие функции  $G$  и  $A$ , включают внутреннюю энергию, то по абсолютному значению энергии Гиббса и энергия Гельмгольца определены быть не могут.

4. Энергию Гиббса и энергию Гельмгольца (а также внутреннюю энергию и энтальпию) называют характеристическими функциями. Эти функции обладают двумя важными свойствами. Первое свойство состоит в том, что характеристические функции обращаются в нуль при постоянстве относящихся к ним так называемых естественных переменных. Для энергии Гиббса естественными переменными являются  $p$  и  $T$ , для энергии Гельмгольца —  $V$  и  $T$ . Второе свойство характеристических функций заключается в том, что через их производные по естественным переменным можно в явной форме установить связь термодинамических свойств системы с основными термодинамическими параметрами.

5. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются термодинамическими потенциалами, т.е. функциями, убыль которых при постоянстве естественных переменных в условиях обратимости равна максимальной полезной работе. (Термодинамическими по-

тенциалами могут быть внутренняя энергия и энтальпия при постоянстве их естественных переменных.)

#### 2.4.2. Связь энергии Гиббса и энергии Гельмгольца с параметрами состояния

Энергия Гельмгольца определяется уравнением

$$A = U - TS.$$

Полный дифференциал этой функции может быть представлен в виде

$$dA = dU - TdS - SdT.$$

С учетом уравнения (2.18) получаем

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT.$$

При  $T = \text{const}$  имеем  $SdT = 0$ , тогда получим  $dA = -pdV$ . Следовательно, производная энергии Гельмгольца по объему при  $T = \text{const}$  равна  $(\partial A / \partial V)_T = -p$ . Поскольку давление всегда больше нуля, то для индивидуальных веществ увеличение объема должно приводить к уменьшению энергии Гельмгольца.

Для одного моля идеального газа  $p = RT/V$  и  $(\partial A / \partial V)_T = -RT/V$ , что после интегрирования приводит к уравнению

$$(A_{V_2} - A_{V_1})_T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

При постоянном объеме  $pdV = 0$ , тогда  $dA = -SdT$ . Следовательно, производная энергии Гельмгольца по температуре при  $V = \text{const}$  равна  $(\partial A / \partial T)_V = -S$ . Так как энтропия индивидуальных веществ всегда больше нуля, то энергия Гельмгольца уменьшается с ростом температуры.

Энергия Гиббса определяется уравнением

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

Полный дифференциал этой функции может быть представлен в виде

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

Поскольку  $dU = TdS - pdV$ , то

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

При  $p = \text{const}$  имеем  $Vdp = 0$ , тогда  $dG = -SdT$ . Следовательно, производная энергии Гиббса по температуре при  $p = \text{const}$  равна

$(\partial G/\partial T)_p = -S$ . Поскольку энтропия индивидуальных веществ всегда больше нуля, энергия Гиббса уменьшается с ростом температуры.

При постоянной температуре  $SdT = 0$ ,  $dG = Vdp$ . Следовательно, производная энергии Гиббса по давлению при  $T = \text{const}$  равна  $(\partial G/\partial p)_T = V$ . Так как объем индивидуальных веществ всегда больше нуля, то энергия Гиббса будет возрастать с увеличением давления.

Рассмотрим теперь, как можно в количественной форме учесть влияние давления на энергию Гиббса газов, жидкостей и твердых тел.

Поскольку для одного моля идеального газа  $V = RT/p$ , то

$$(G_{p_2} - G_{p_1})_T = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Следовательно, стократное сжатие одного моля идеального газа при  $T = 298 \text{ К}$  приведет к увеличению энергии Гиббса на 11400 Дж:

$$G(p = 100 \text{ атм}) - G(p = 1 \text{ атм}) = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 100 = 11400 \text{ Дж/моль}.$$

В случае конденсированных фаз, сжимаемость которых очень мала в сравнении с газами, можно принять  $V \neq f(p)$ ,  $V = \text{const}$ , и, следовательно,

$$(G_{p_2} - G_{p_1})_T = \int_{p_1}^{p_2} V dp = V(p_2 - p_1),$$

где  $V$  — молярный объем конденсированной фазы. Эта зависимость выражена очень слабо из-за малости молярного объема конденсированной фазы. Например, для одного моля жидкой воды увеличение давления от 1 до 100 атм (от  $1,013 \cdot 10^5$  до  $1,013 \cdot 10^7$  Па) приводит к изменению энергии Гиббса на 182 Дж:

$$G(p = 100 \text{ атм}) - G(p = 1 \text{ атм}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (1,013 \cdot 10^7 - 1,013 \cdot 10^5) = 182 \text{ Дж/моль}.$$

Полученное значение почти на два порядка меньше, чем значение  $\Delta G$ , характеризующее поведение идеального газа.

### 2.4.3. Изменение энергии Гиббса при смешивании идеальных газов

Допустим, что в двух сосудах, разделенных перегородкой, при одинаковой температуре содержатся  $n_1$  и  $n_2$  молей двух идеальных газов, имеющих одинаковое давление  $p$ . После смешивания общее давление газов останется неизменным, но их парциальные давления станут равными  $p_1$  и  $p_2$ .

Общее изменение энергии Гиббса в процессе смешивания может быть вычислено как сумма изменений для каждого газа в отдельности:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p}.$$

Согласно закону Дальтона  $p_i/p = X_i$ , поэтому

$$\Delta G_{\text{см}} = n_1 RT \ln X_1 + n_2 RT \ln X_2,$$

где  $X_1, X_2$  — мольная доля соответственно первого и второго газа в смеси.

После деления на общее число молей  $\sum_i n_i$  в газовой смеси получим уравнение

$$\Delta G_{\text{см}} = X_1 RT \ln X_1 + X_2 RT \ln X_2,$$

показывающее, как изменяется энергия Гиббса при смешивании двух идеальных газов в расчете на один моль смеси.

Для газовой смеси, содержащей  $n$  компонентов, это уравнение приобретает вид

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \sum_i (X_i \ln X_i). \quad (2.21)$$

Поскольку мольная доля  $i$ -го компонента в смеси всегда меньше единицы ( $X_i < 1$ ), то при смешивании газов энергия Гиббса уменьшается, как это и должно быть в случае самопроизвольного процесса, происходящего в закрытой системе при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

Изменение энергии Гиббса при смешивании связано с изменениями энтальпии и энтропии следующим соотношением:  $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}$ . Подставляя сюда выражение для  $\Delta G_{\text{см}}$  и выведенное ранее выражение для энтропии (2.16), получаем  $\Delta H_{\text{см}} = 0$ .

Таким образом, смешивание идеальных газов происходит без теплового эффекта (не сопровождается выделением или поглощением теплоты).

#### 2.4.4. Изменение энергии Гиббса при обратимых фазовых переходах

Вещество подвергается фазовому превращению при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , это означает, что энергия Гиббса в этих превращениях не изменяется ( $dG_{p,T} = 0$ ), что следует из уравнения  $dG = Vdp - SdT$ . Таким образом, в условиях равновесия энергии Гиббса сосуществующих фаз должны быть одинаковыми. Например, в случае равновесного парообразования:  $(G_{p,T})_{\text{ж}} = (G_{p,T})_{\text{п}}$ .



Если фазовый переход осуществляется необратимо, для расчета изменения энергии Гиббса процесс представляют как совокупность нескольких стадий, осуществляемых как гипотетические обратимые процессы.

#### 2.4.5. Изменение стандартной энергии Гиббса химических реакций

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции  $\Delta G_{r,T}^\circ$  равно разности сумм стандартных энергий Гиббса образования  $\Delta G_{f,T}^\circ$  продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов  $\nu_i, \nu_j$  уравнения реакции

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \sum_j (\nu_j \Delta G_{f,T,j}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,T,i}^\circ)_{\text{исх}}.$$

Стандартную энергию Гиббса образования простого вещества принимают равной нулю.

Для определения  $\Delta G_{r,T}^\circ$  химической реакции можно использовать и другие методы. Например, аналогично определению теплового эффекта реакции можно комбинировать уравнения химических реакций с известными значениями  $\Delta G_{r,T}^\circ$ .

#### 2.4.6. Уравнения Гиббса—Гельмгольца

Энергия Гиббса  $G = H - TS$  и энергия Гельмгольца  $A = U - TS$  связаны через энтропию:

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

С учетом последних соотношений уравнения для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца могут быть представлены в форме

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V,$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V.$$

Это и есть уравнения Гиббса—Гельмгольца. Они представляют энтальпию как функцию энергии Гиббса и ее производной по температуре и внутреннюю энергию как функцию энергии Гельмгольца и ее производной по температуре.

Довольно часто уравнение  $G = H + T(\partial G/\partial T)_p$  представляют в более удобной для интегрирования форме.

Запишем производную  $G/T$  по температуре, вынесем за скобку  $-1/T^2$ , переставим слагаемые в квадратных скобках:

$$\begin{aligned}\frac{\partial(G/T)_p}{\partial T} &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \left[ -T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + G \right] = \\ &= -\frac{1}{T^2} \left[ G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right].\end{aligned}$$

Разность слагаемых в квадратных скобках — это энтальпия. Следовательно,

$$\frac{\partial(G/T)_p}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}.$$

Аналогично можно получить уравнение для изохорных процессов, протекающих при постоянной температуре:

$$\frac{\partial(A/T)_v}{\partial T} = -\frac{U}{T^2}.$$

Запишем уравнения Гиббса—Гельмгольца для двух состояний системы, после почленного вычитания получим уравнения Гиббса—Гельмгольца для химических реакций:

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= G_2 - G_1, \\ \Delta G_r &= \Delta H_r + T \left( \frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_p,\end{aligned}\tag{2.22}$$

$$\frac{\partial(\Delta G_r/T)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H_r}{T^2}.\tag{2.23}$$

Здесь  $G_1, G_2$  — энергия Гиббса исходных веществ и продуктов соответственно;  $\Delta H_r$  — тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

#### 2.4.7. Критерии направленности процессов и равновесия в системах переменного состава. Химический потенциал

Изменение состава системы связано либо с протеканием химических реакций, либо с перераспределением вещества между

соответствующими фазами. Поэтому чтобы определить критерии направленности самопроизвольных процессов и равновесия в системах переменного состава, необходимо представить характеристическое свойство ( $G, A, U, H$ ) системы не только как функцию двух естественных переменных, но и как функцию числа молей всех веществ, присутствующих в системе:

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

$$A = f(V, T, n_1, n_2, \dots),$$

$$H = f(p, S, n_1, n_2, \dots),$$

$$U = f(V, S, n_1, n_2, \dots).$$

С учетом сказанного полный дифференциал энергии Гиббса, выраженный через частные производные, следует записать в виде

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} dn_i.$$

Частные производные энергии Гиббса по числу молей каждого компонента находят при условии, что число молей всех остальных компонентов остается постоянным. Индекс  $n_j \neq n_i$  указывает на постоянство чисел молей всех веществ  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , кроме вещества  $i$ . Эти частные производные являются химическими потенциалами соответственно 1-го, 2-го, ...,  $i$ -го компонентов:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3}, \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i}.$$

Понятие химического потенциала было введено Дж. У. Гиббсом в 1875 г. для описания равновесия в системах переменного состава.

*Химический потенциал* показывает, как изменяется энергия Гиббса при добавлении одного моля  $i$ -го компонента к системе бесконечно большой массы при постоянных значениях давления и температуры. Когда говорят о бесконечно большой массе, имеют в виду неизменность состава при добавлении одного моля  $i$ -го компонента.

Аналогичным образом могут быть получены выражения полного дифференциала для  $U, H, A$  и выражения для химического потенциала

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

Поскольку условия  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  наиболее часто встречаются в химии, мы будем использовать величину

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}.$$

Это связано и с тем, что в случае других характеристических функций невозможно обеспечить постоянство естественных переменных при изменении состава системы. Например, трудно представить, что добавление одного моля компонента не приведет к изменению объема или энтропии системы.

Для системы переменного состава уравнение полного дифференциала энергии Гиббса имеет вид

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i).$$

При  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  получим

$$dG = \sum_i (\mu_i dn_i). \quad (2.24)$$

Поскольку число молей  $n_i > 0$  и, следовательно,  $dn_i > 0$ , то можно заключить, что самопроизвольные процессы в системах переменного состава сопровождаются убывлю химического потенциала

$$dG < 0, \quad \sum_i (\mu_i dn_i) < 0,$$

а состояние равновесия достигается при

$$dG = 0, \quad \sum_i (\mu_i dn_i) = 0.$$

Химический потенциал индивидуального вещества равен мольной энергии Гиббса. Поэтому все уравнения, выведенные ранее для энергии Гиббса, справедливы и для химического потенциала, например:

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_i,$$

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p = -S_i,$$

где  $G_i$ ,  $V_i$ ,  $S_i$  — соответственно энергия Гиббса, объем, энтропия одного моля вещества  $i$ .

Химический потенциал является интенсивной величиной, т. е. не зависит от массы (числа молей). Особое значение химического потенциала в химии связано с тем, что разность  $\Delta\mu_i$  является количественной характеристикой способности данного компонента перемещаться из области с высоким значением  $\mu_i$  в область с низким значением. Процесс завершается равновесием, когда химические потенциалы выравниваются. (Это аналогично выравниванию температуры при контакте более нагретого тела с менее нагретым. Процесс заканчивается, когда температуры обоих тел становятся одинаковыми.)

Химический потенциал одного моля идеального газа равен энергии Гиббса одного моля идеального газа. Поскольку абсолютное значение энергии Гиббса неизвестно, то, естественно, неизвестно и абсолютное значение химического потенциала. В связи с этим приходится выбирать состояние (реальное или воображаемое), относительно которого будет проводиться отсчет. (Высоту дома отсчитывают от его основания, а высоту горы от уровня моря.) Для газов в качестве стандартного принимают состояние при любой температуре  $T$  и давлении 1 атм.

Для одного моля вещества при  $T = \text{const}$  имеем  $dG_T = Vdp$  и  $d\mu = Vdp$ . Интегрируя последнее уравнение от  $p^\circ = 1$  атм до давления  $p$  с учетом того, что для одного моля идеального газа  $V = RT/p$ , получим

$$\int_{\mu_T^\circ}^{\mu_T} d\mu = \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p} dp,$$

тогда

$$\mu_T - \mu_T^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ},$$

или

$$\mu_T = \mu_T^\circ + RT \ln p. \quad (2.25)$$

Здесь  $\mu_T$  — химический потенциал идеального газа при давлении  $p$ ;  $\mu_T^\circ$  — стандартный (при  $p^\circ = 1$  атм) химический потенциал газа. Значение стандартного химического потенциала зависит только от природы газа и температуры. Давление под логарифмом в выражении (2.25) должно быть выражено в атмосферах.

Для химического потенциала компонента  $i$  идеальной газовой смеси получим

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

где  $\mu_i^\circ(T)$  — химический потенциал компонента  $i$  в стандартном (при  $p^\circ = 1$  атм) состоянии (зависит от природы газа и температуры);  $p_i$  — парциальное давление компонента  $i$  идеальной газовой смеси. Согласно закону Дальтона имеем  $p_i = X_i p$ , тогда

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln X_i.$$

Сумма первых двух слагаемых правой части этого уравнения равна химическому потенциалу  $i$ -го индивидуального компонента газовой смеси при давлении  $p$  и температуре  $T$  и, следовательно, уравнение можно записать в виде

$$\mu_i(T) = \mu_i(T, p) + RT \ln X_i. \quad (2.26)$$

Поскольку  $X_i < 1$  и  $\ln X_i < 0$ , то химический потенциал любого компонента газовой смеси всегда меньше, чем химический потенциал индивидуального газа при том же давлении.

Следовательно, если при некотором давлении газ будет приведен в контакт с газовой смесью или другим газом, имеющими то же давление, то он будет самопроизвольно распределяться в другом газе или в газовой смеси.

Выражение (2.26) можно рассматривать как определение химического потенциала  $i$ -го компонента идеальной смеси любого агрегатного (твердого, жидкого, газообразного) состояния. В этом случае  $\mu_i(T, p)$  — химический потенциал индивидуального вещества в том же агрегатном состоянии, что и смесь при температуре  $T$  и давлении  $p$ .

#### Контрольные вопросы

1. Напишите математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.
2. Напишите уравнения для расчета работы расширения одного моля идеального газа в изобарном, изотермическом и изохорном процессах.
3. Напишите выражение, связывающее энтальпию и внутреннюю энергию термодинамической системы.
4. Дайте определение понятия «тепловой эффект химической реакции».
5. Сформулируйте закон Гесса.
6. Напишите формулу для расчета теплового эффекта химической реакции: по теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции; по теплотам сгорания исходных веществ и продуктов.
7. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры и чем определяется эта зависимость?
8. Каково соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями для идеального газа?
9. При изобарном нагревании 400 молей идеального газа ему сообщили  $5,4 \cdot 10^6$  Дж теплоты. Определите работу газа и изменение его внутренней энергии. (Ответ:  $W = 9,972 \cdot 10^5$  Дж,  $U = 4,4 \cdot 10^6$  Дж.)

10. Рассчитайте (в Дж) разность тепловых эффектов реакции  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ , протекающей при температуре 298 К, постоянном давлении или постоянном объеме. Чему будет равна эта разность, если температуру повысить до 400 К и спирт перевести в газообразное состояние? (Ответ:  $(Q_p - Q_V)_{T=298 \text{ К}} = -4955 \text{ Дж}$ ;  $(Q_p - Q_V)_{T=400 \text{ К}} = -3326 \text{ Дж}$ .)

11. Рассчитайте изменение энтальпии при испарении одного моля воды, считая разность теплоемкостей водяного пара и жидкой воды постоянной и равной  $c_{p, 298}^\circ$ . (Ответ: 40,9 кДж.)

12. Сформулируйте второй закон термодинамики для бесконечно малого изменения состояния изолированной системы, участвующей в обратимом и необратимом процессах.

13. Является ли энтропия функцией состояния?

14. Напишите уравнения, характеризующие изменение энтропии в изобарном, изохорном и изотермическом процессах.

15. К какому значению стремится энтропия идеального кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

16. В каком соотношении находятся молярные энтропии вещества в трех агрегатных состояниях: парообразном, жидком, твердом?

17. При постоянстве каких термодинамических параметров изменение энергии Гиббса и изменение энергии Гельмгольца могут служить критериями самопроизвольного процесса? Каковы знаки  $\Delta G$  и  $\Delta A$  в этих условиях?

18. В результате расширения 20 кг гелия при температуре 298 К объем газа увеличился в 1000 раз. Рассчитайте изменение энтропии. (Ответ: 574,3 кДж/К.)

19. Рассчитайте изменение энергии Гельмгольца реакции  $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2$ , протекающей в газовой фазе при температуре 300 К, если тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении  $\Delta H = 237 \text{ кДж}$ , а изменение энтропии  $\Delta S = 230 \text{ Дж/К}$ . (Ответ: 163 кДж.)

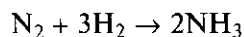
ГЛАВА 3  
**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

---

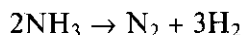
**3.1. Закон действующих масс**

Химические реакции не всегда протекают так глубоко, чтобы исходные вещества полностью превратились в продукты. Это происходит потому, что по мере накопления продуктов могут создаваться условия для протекания реакции в противоположном направлении. Реакции протекают до установления равновесия, при котором имеются как продукты, так и исходные вещества, и тенденции к изменению их концентраций не наблюдается.

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака. Если смешать азот с водородом, то при определенных внешних условиях начнется процесс



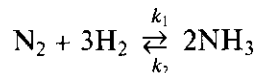
Как только в смеси образуются молекулы аммиака, возникает обратный процесс



Очевидно, что в этом случае не произойдет ни полного разложения аммиака по второй реакции (так как продукты реакции способны реагировать между собой), ни полного образования аммиака по первой реакции.

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут протекать в противоположных направлениях, называют *обратимыми*.

При написании уравнений обратимых реакций вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки:



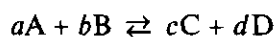
Реакцию, протекающую слева направо называют *прямой* ( $k_1$  — константа скорости прямой реакции), а справа налево — *обратной* ( $k_2$  — константа скорости обратной реакции).

В обратимых реакциях скорость прямой реакции вначале имеет максимальное значение, затем убывает вследствие уменьшения



концентрации исходных веществ. И наоборот, скорость обратной реакции в начальный момент минимальная и увеличивается по мере роста концентрации продуктов реакции. Наконец, наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. Состояние системы, при котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью, называют *химическим равновесием*. Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия.

Соотношение скоростей прямой и обратной реакций согласно закону действующих масс зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ. Так, для обратимой реакции, которая может быть описана одним стехиометрическим уравнением (это возможно далеко не всегда, но мы будем рассматривать именно такой случай):



согласно закону действующих масс выражения для скорости прямой  $w_1$  и скорости обратной  $w_2$  реакции имеют следующий вид:

$$w_1 = k_1 C_A^a C_B^b,$$

$$w_2 = k_2 C_C^c C_D^d.$$

В момент достижения химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$$

или

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (3.1)$$

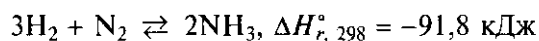
где  $K_C$  — константа химического равновесия — отношение констант скоростей прямой и обратной реакций.

Таким образом, *константа равновесия* — это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам этих веществ в уравнении химической реакции.

Уравнение (3.1) — одно из выражений закона действующих масс при химическом равновесии. Константа равновесия связывает равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции. При этом концентрация ни одного из веществ не может быть изменена так, чтобы концентрации всех остальных веществ остались неизменными при данном значении константы равновесия в конкретных условиях.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться любое время. Изменение условий нарушает состояние равновесия, так как при этом скорости противоположно направленных процессов изменяются в разной степени. Однако спустя некоторое время система вновь приходит в состояние равновесия, но уже отвечающее новым условиям.

Смещение равновесия в зависимости от условий в общем случае определяется *принципом Ле Шателье* (или принципом подвижного равновесия) (1884): внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к тому, что система переходит в такое состояние, при котором эффект внешнего воздействия ослабевает. Внешнее воздействие на систему изменяет соотношение скоростей прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему воздействию. Так, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции. Повышение давления смещает равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления — в противоположную сторону. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе. Например, повышение температуры при проведении обратимой реакции



способствует разложению аммиака на водород и азот, так как этот процесс эндотермический. Повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака, поскольку при этом уменьшается объем (число молей газообразных веществ). При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации — в сторону образования этого вещества.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и к физическим процессам, таким как плавление, парообразование и т.д.

Изучение химического равновесия имеет большое значение как для теоретических исследований, так и для решения практических задач. Определяя положение равновесия для различных значений температуры и давления, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса. Окончательный выбор условий требует учета их влияния на скорость процесса. Например, при синтезе аммиака увеличение давления и снижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону образования аммиака. Однако при низких температурах синтез аммиака

протекает очень медленно. Компромиссным решением являются следующие условия: температура  $\sim 500^\circ\text{C}$ , давление  $\sim 350$  атм.

### 3.2. Константа химического равновесия

Для реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  в газовой фазе константу равновесия можно выразить через равновесные парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (3.2)$$

Для идеальных газовых смесей константа равновесия  $K_p$  зависит только от температуры и не зависит от давления в системе.

Подставляя в выражение (3.2) парциальные давления  $p_i$ , определяемые из уравнения состояния ( $pV = nRT$ ) идеальных газов:

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

получим соотношение между константами равновесия  $K_p$  и  $K_C$  рассматриваемой реакции:

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

или в общем виде

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \quad K_C = K_p (RT)^{-\Delta\nu},$$

где  $\Delta\nu$  — изменение числа молей газообразных реагентов в результате реакции. Для идеальных газовых смесей константа равновесия  $K_C$  зависит только от температуры.

Значения  $K_p$  и  $K_C$  совпадают только для реакций, протекающих без изменения числа молей ( $\Delta\nu = 0$ ).

Поскольку для идеальных газов парциальные давления  $p_i$  связаны с общим давлением  $p$  по закону Дальтона  $p_i = pX_i$ , то подставляя эти величины для каждого компонента в выражение для  $K_p$ , получим

$$K_p = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} p^{(c+d)-(a+b)}$$

или в общем виде

$$K_p = K_X p^{\Delta\nu}.$$

В отличие от  $K_p$  и  $K_C$  величина  $K_X$  зависит не только от температуры, но и от общего давления газовой смеси.

Наконец, учитывая, что мольная доля  $X_i = n_i / \sum_i n_i$ , получим

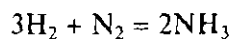
$$K_p = K_X p^{\Delta\nu} = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} p^{\Delta\nu} = \frac{n_C^c n_D^d (\sum n_i)^a (\sum n_i)^b}{(\sum n_i)^c (\sum n_i)^d n_A^a n_B^b} p^{\Delta\nu} =$$

$$= \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left( \frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta\nu} = K_n \left( \frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta\nu}.$$

Таким образом, для идеальных газовых смесей имеем

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu} = K_X p^{\Delta\nu} = K_n \left( \frac{p}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta\nu}. \quad (3.3)$$

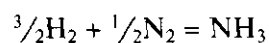
Вид выражения константы равновесия и ее числовое значение определяются стехиометрическим уравнением реакции. Так, для реакции синтеза двух молей аммиака



константа равновесия может быть выражена через равновесные давления

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}.$$

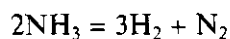
Для реакции синтеза одного моля аммиака



получим иное выражение и иное значение константы равновесия

$$K'_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}} = \sqrt{K_p}.$$

Для реакции разложения аммиака



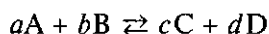
константа равновесия имеет вид

$$K''_p = \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}{p_{\text{NH}_3}^2} = \frac{1}{K_p}.$$

Следовательно, указывая числовое значение константы равновесия, следует приводить выражение константы равновесия или соответствующее стехиометрическое уравнение химической реакции.

### 3.3. Уравнение изотермы химической реакции

Пусть А, В, С, D — газообразные вещества, подчиняющиеся законам идеального газа. Считаем, что в момент приготовления реакционной смеси имеются все вещества участники реакции (реагенты и продукты). Для реакции



изменение энергии Гиббса определяется уравнением

$$\Delta G_{p,T} = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B.$$

Подставляя в это уравнение выражение химического потенциала для каждого компонента  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$ , получим

$$\Delta G_{p,T} = c(\mu_C^\circ + RT \ln p_C) + d(\mu_D^\circ + RT \ln p_D) - a(\mu_A^\circ + RT \ln p_A) - b(\mu_B^\circ + RT \ln p_B),$$

где  $p_A, p_B, p_C, p_D$  — начальные парциальные давления реагентов. Уравнение можно привести к виду

$$\Delta G_{p,T} = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Сумма в скобках в правой части этого уравнения представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T^\circ$ . Таким образом, получим

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

При равновесии  $\Delta G_{p,T} = 0$  и, следовательно:

$$0 = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

тогда

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

Таким образом, для рассматриваемой реакции

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

или в общем виде

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}, \quad (3.4)$$

где для продуктов  $v_i > 0$ ; для исходных веществ  $v_i < 0$ .

Уравнение (3.4) называют *уравнением изотермы химической реакции* или *уравнением изотермы Вант-Гоффа*. В правой части уравнения (3.4) два симметричных слагаемых. Первое слагаемое содержит равновесные парциальные давления, второе — произвольные давления, сохраняющие свое значение в ходе реакции. Это означает, что после того как прореагировали  $v_i$  молей компонентов (значения  $v_i$  равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции), начальные парциальные давления  $p_i$  остаются практически неизменными. Для этого масса газа в системе должна быть достаточно велика.

Если реакция протекает при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , то критерием самопроизвольного процесса является изменение энергии Гельмгольца. Для рассматриваемой реакции при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  уравнение изотермы записывают следующим образом:

$$\Delta A_{V,T} = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

или в общем виде

$$\Delta A_{V,T} = -RT \ln K_C + RT \ln \prod_i C_i^{v_i}.$$

Уравнения изотермы Вант-Гоффа позволяют определять направление процесса при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  (или  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) в смеси данного состава. Чтобы при помощи уравнения изотермы химической реакции предсказать направление реакции, необходимо знать константу равновесия и начальное содержание компонентов в системе.

Рассмотрим, как влияет на знак  $\Delta G_{p,T}$  соотношение реагирующих веществ при заданных парциальных давлениях и температуре.

1. Если имеются только исходные вещества А и В, то

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{0}{p_A^a p_B^b}.$$

При таких условиях  $\Delta G_{p,T} \rightarrow -\infty$ , т. е. тенденция к протеканию реакции в прямом направлении бесконечно велика.

2. Если в смеси присутствуют исходные вещества и продукты реакции и выполняется условие  $p_C^c p_D^d < p_A^a p_B^b$ , то  $\Delta G_{p,T} < 0$  и реакция идет самопроизвольно в сторону образования продуктов.

3. Если реагирующие вещества взяты в равновесном соотношении, то  $\Delta G_{p,T} = 0$ , т. е. наблюдается химическое равновесие.

4. Если в смеси присутствуют исходные вещества и продукты реакции и выполняется условие  $p_C^c p_D^d > p_A^a p_B^b$ , так что  $\Delta G_{p,T} > 0$ , то реакция идет самопроизвольно в сторону образования исходных веществ.

5. Если в смеси присутствуют только продукты химической реакции С и D, то  $\Delta G_{p,T} \rightarrow +\infty$ , т. е. тенденция к протеканию обратной реакции бесконечно велика.

Таким образом, при изменении соотношения реагирующих веществ значение  $\Delta G_{p,T}$  изменяется от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

### 3.4. Химическое сродство

Под *химическим сродством* понимают способность веществ к химическому взаимодействию. Чем больше химическое сродство, тем полнее идет химическая реакция. Химическое сродство является критерием осуществимости той или иной реакции.

Мерой химического сродства является максимальная полезная работа  $W'_{\max}$ , которая может быть получена в результате реакции между веществами. При постоянных значениях давления и температуры  $W'_{\max} = -\Delta G_{p,T}$ , а при постоянных значениях объема и температуры  $W'_{\max} = -\Delta A_{V,T}$ . Эти соотношения вытекают из второго закона термодинамики.

Значение  $\Delta G_{p,T} (\Delta A_{V,T})$  не зависит от пути процесса, а зависит от свойств реагентов и их термодинамического состояния.

Знак  $\Delta G_{p,T} (\Delta A_{V,T})$  определяет направление процесса. Самопроизвольно идут процессы с уменьшением  $\Delta G_{p,T} (\Delta A_{V,T})$ .

При равновесии значение  $\Delta G_{p,T} (\Delta A_{V,T})$  минимальное, а самопроизвольные изменения в системе исключаются ( $\Delta G_{p,T} = 0, \Delta A_{V,T} = 0$ ). Очевидно, что сравнивать химическое сродство различных реакций невозможно, так как изменение энергии Гиббса является функцией давления, температуры и чисел молей участников реакции  $\Delta G_{p,T} = f(p, T, n_1, n_2, \dots)$ . Однако если участники реакции находятся в стандартном состоянии (т. е. отвечают состоянию идеального газа в отдельных сосудах при давлении 1 атм), то последнее слагаемое уравнения (3.4) обращается в нуль и получаем  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$  — стандартное изменение энергии Гиббса. Величина  $\Delta G_T^\circ$  зависит только от температуры.

Иначе говоря, для рассматриваемой реакции при данной температуре  $T$  бесчисленным значениям  $\Delta G_{p,T}$  соответствует единственное значение  $\Delta G_T^\circ$ .

Величину  $-\Delta G_T^\circ$  называют стандартным химическим сродством.

### 3.5. Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнениями, которые могут быть представлены в дифференциальной и интегральной форме.

Подставим в уравнение Гиббса—Гельмгольца для реакции, протекающей в стандартных условиях:

$$\frac{\partial(\Delta G_r^\circ/T)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{T^2},$$

выражение  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$ . После преобразований получим

$$\left[ \frac{\partial(R \ln K_p)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_r^\circ}{T^2}$$

или

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}.$$

Так как давление незначительно влияет на тепловой эффект, частные производные можно заменить полным дифференциалом

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}. \quad (3.5)$$

Полученное уравнение называют *уравнением изобары химической реакции* или *уравнением изобары Вант-Гоффа*. Оно показывает, что в случае эндотермических реакций, когда  $\Delta H_r^\circ > 0$ , константа равновесия возрастает с повышением температуры. В экзотермических реакциях  $\Delta H_r^\circ < 0$ , следовательно, константа равновесия уменьшается с ростом температуры. В узком интервале температуры можно считать, что  $\Delta H_r^\circ$  не зависит от температуры и, следовательно, логарифм константы равновесия должен быть линейной функцией обратной температуры.

Используя уравнение Гиббса—Гельмгольца в форме

$$\frac{\partial(\Delta A_r^\circ/T)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta U_r^\circ}{T^2}$$

и уравнение  $\Delta A_r^\circ = -RT \ln K_C$ , получаем уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_r^\circ}{RT^2}. \quad (3.6)$$



Уравнения изобары и изохоры химической реакции дают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции с участием смеси идеальных газов от температуры.

Для количественных расчетов уравнение изобары интегрируют. В результате интегрирования при условии, что в качестве нижнего предела выбрана температура 298,15 К, получаем

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} dT.$$

Это уравнение может быть проинтегрировано, если известна температурная зависимость энтальпии реакции. В простейшем случае этой зависимостью можно пренебречь и считать, что энтальпия реакции не зависит от температуры ( $\Delta H_r^\circ = \text{const}$ ,  $\Delta c_{p,r}^\circ = 0$ ).

Результатом интегрирования будет выражение

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} - \frac{\Delta H_{r,298}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (3.7)$$

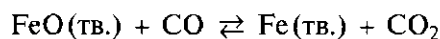
что эквивалентно

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

Для более точных расчетов следует воспользоваться зависимостями  $\Delta H_r^\circ$  и  $\Delta c_{p,r}^\circ$  от температуры.

### 3.6. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях

Закон действующих масс выведен с помощью закона идеального газа и применим в первую очередь для смесей идеальных газов. Однако его без существенных изменений можно применять и для описания гетерогенных реакций, например с участием твердых веществ и газов. Для твердых веществ участников реакции ситуация упрощается, когда они, не растворяясь друг в друге, кристаллизуются в виде отдельных фаз, представляющих собой индивидуальные вещества. Например, в реакциях



взаимная растворимость твердых веществ FeO и Fe, CaCO<sub>3</sub> и CaO пренебрежимо мала, они существуют в виде самостоятельных фаз. В таком случае химические потенциалы отдельных твердых веществ, рассчитанные на один моль, равные энергии Гиббса, не зависят

от относительных количеств веществ. Поэтому при постоянных значениях температуры и давления химические потенциалы твердых веществ участников реакции постоянны. Иначе говоря, в константу равновесия реакции этого типа входят лишь парциальные давления газообразных участников реакции.

Поскольку FeO и Fe находятся в твердом состоянии, то для реакции восстановления FeO константа равновесия равна  $K_p = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ . Для реакции термической диссоциации карбоната кальция получим  $K_p = p_{\text{CO}_2}$  и, следовательно, давление CO<sub>2</sub> при каждой данной температуре должно быть постоянным и не должно зависеть ни от количества CaCO<sub>3</sub>, ни от количества CaO в системе. Это равновесное давление  $p_{\text{CO}_2}$  называют давлением диссоциации.

Во многих гетерогенных реакциях тепловой эффект слабо зависит от температуры. Это позволяет проводить расчеты, используя простую форму уравнения изобары Вант-Гоффа (3.7).

### 3.7. Расчет константы химического равновесия

Если реакция с участием смеси газов происходит при высоких температурах и низких давлениях, то, зная общее давление  $p$  газовой смеси и мольную долю  $X_i$  каждого компонента смеси в момент достижения равновесия, по уравнению Дальтона  $p_i = pX_i$  находим парциальное давление  $p_i$  каждого компонента и далее рассчитываем константу равновесия.

Константу равновесия можно вычислить по уравнению

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{r,T}^\circ}{RT}.$$

Значение  $\Delta G_{r,T}^\circ$  рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \sum_j (v_j \Delta G_{f,T,j}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i \Delta G_{f,T,i}^\circ)_{\text{исх}}$$

на основе справочных данных о стандартных энергиях Гиббса образования  $\Delta G_{f,T}^\circ$  веществ, участвующих в реакции.

Поскольку  $\Delta G_{r,T}^\circ$  есть функция состояния и ее изменение в ходе реакции не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется только природой и состоянием начальных и конечных веществ, то при расчете  $\Delta G_{r,T}^\circ$ , как и при вычислении тепловых эффектов, можно комбинировать химические реакции.

Пусть, например, требуется вычислить  $K_p$  реакции



при температуре  $T$ , если при этой температуре известны значения  $K'_p$ ,  $K''_p$  реакций соответственно

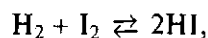


Реакцию (3.8) получаем, вычитая реакцию (3.9) из реакции (3.10). Тогда  $\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta G_{r,T}^{\circ\prime\prime} - \Delta G_{r,T}^{\circ\prime}$  или  $-RT \ln K_p = -RT \ln K_p'' + RT \ln K_p'$  и окончательно получим  $K_p = K_p''/K_p'$ .

### 3.8. Расчет состава равновесной смеси

Для практики важно найти состав равновесной смеси или выход продукта при равновесии (равновесный выход). Такие расчеты выполняют на основании закона действующих масс.

**Пример 1.** Пусть требуется найти состав равновесной смеси, участвующей в реакции



если  $K_p = 1$ , давление  $p$ , температура  $T$ ; число молей каждого исходного компонента равно его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

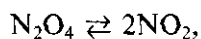
Обозначим  $x$  — число молей HI, образовавшихся к моменту установления равновесия. Так как вещества реагируют в стехиометрических соотношениях, то для получения  $x$  молей HI требуется  $x/2$  молей  $\text{H}_2$  и  $x/2$  молей  $\text{I}_2$ . Следовательно, в равновесной смеси окажется  $(1 - x/2)$  молей  $\text{H}_2$  и  $(1 - x/2)$  молей  $\text{I}_2$ . Поскольку для рассматриваемой реакции  $\Delta \nu = 0$ , то  $K_p = K_C = K_X = K_n$  и, следовательно,

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}} = \frac{4x^2}{(2-x)^2}.$$

При  $K_p = 1$  имеем  $x = 0,67$  молей HI, следовательно, в равновесной смеси будут находиться  $1 - x/2 = 1 - 0,67/2 = 0,665$  молей  $\text{H}_2$  и столько же молей  $\text{I}_2$ .

Так как общее число молей в равновесной смеси равно двум, то состав равновесной смеси следующий:  $(0,665 : 2) \cdot 100 = 33,25$  мол. %  $\text{H}_2$ ;  $33,25$  мол. %  $\text{I}_2$ ;  $(0,67 : 2) \cdot 100 = 33,5$  мол. % HI.

**Пример 2.** Пусть требуется найти состав равновесной смеси, участвующей в реакции



если известны константа  $K_p$ ,  $p$  и  $T$ , а число молей исходного вещества соответствует его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

Обозначим  $x$  — число молей  $\text{NO}_2$  в момент равновесия. Так как по уравнению реакции для образования  $x$  молей  $\text{NO}_2$  требуется  $x/2$

молей  $N_2O_4$ , то в равновесной смеси будут находиться  $(1 - x/2)$  молей  $N_2O_4$  и  $x$  молей  $NO_2$ . Общее число молей компонентов  $\sum n_i$  в системе в момент равновесия составит  $1 - x/2 + x = 1 + x/2$  молей.

Рассматриваемая реакция протекает с изменением числа молей ( $\Delta v = 1$ ) и, следовательно, согласно (3.3):

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4} (n_{N_2O_4} + n_{NO_2})} = \frac{4x^2}{4 - x^2} p.$$

После нахождения равновесного выхода  $x$  (в молях) можно определить состав равновесной смеси:

$$\frac{n_{NO_2}}{\sum n_i} \cdot 100\% = \frac{2x}{2 + x} \cdot 100\% \text{ NO}_2,$$

$$\frac{n_{N_2O_4}}{\sum n_i} \cdot 100\% = \frac{2 - x}{2 + x} \cdot 100\% \text{ N}_2\text{O}_4.$$

Равновесные парциальные давления реагентов могут быть выражены через степень диссоциации  $\alpha$ . *Степень диссоциации* — это отношение числа прореагировавших молекул к их исходному числу.

Для реакции  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , в которой разлагается 1 моль  $N_2O_4$ , а степень диссоциации равна  $\alpha$ , к моменту равновесия в системе будут находиться  $(1 - \alpha)$  молей  $N_2O_4$  и  $2\alpha$  молей  $NO_2$ . Общее число молей равновесной смеси составит  $\sum_i n_i = n_{NO_2} + n_{N_2O_4} = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ . Следовательно, согласно (3.3) получим

$$K_p = K_n \left( \frac{p}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta v} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4} (n_{NO_2} + n_{N_2O_4})} = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

#### Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон действующих масс.
2. Найдите связь констант  $K_p$ ,  $K_C$ ,  $K_X$ ,  $K_n$  реакции, протекающей в смеси идеальных газов при температуре  $T$  и общем давлении  $p$ .
3. Какие факторы влияют на константы равновесия  $K_p$ ,  $K_C$ , если реагирующую систему рассматривать как идеальную?
4. Напишите уравнение изотермы Вант-Гоффа для реакции  $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$  (все вещества находятся в состоянии идеального газа).

5. Напишите уравнение, связывающее стандартное химическое сродство и константу равновесия  $K_p$  при постоянных значениях давления и температуры.

6. Для некоторой химической реакции в газовой фазе при постоянных значениях давления и температуры найдено  $\Delta G_r > 0$ . В каком направлении самопроизвольно протекает эта реакция?

7. Как влияет температура на константу равновесия  $K_p$ ? Что является мерой этого влияния? Напишите соответствующее уравнение.

8. Имеются экспериментальные данные о значениях константы равновесия  $K_p$  при разных температурах. Укажите, график какой зависимости нужно построить и какой формулой воспользоваться, чтобы рассчитать средний тепловой эффект реакции.

9. Для каких реакций константа равновесия  $K_p$  равна равновесному давлению в системе при данной температуре?

10. При смешении 1 кмоль вещества А с 1 кмолем вещества В в результате реакции  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$  в равновесной смеси образовалось 0,2 кмоль  $AB_2$ . Определите значение  $K_p$  при общем давлении  $10^5$  Па, если все вещества находятся в состоянии идеального газа. (Ответ:  $1,77 \cdot 10^{-10}$  Па<sup>-2</sup>.)

11. Железо и водяной пар реагируют по уравнению  $Fe + H_2O = FeO + H_2$ . При  $T = 1000$  К и  $p = 1,0133 \cdot 10^4$  Па парциальное давление водорода  $p = 6,526 \cdot 10^4$  Па. Определите константу равновесия. (Ответ: 1,809.)

12. Для реакции  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  при  $T = 328$  К константа  $K_p = 1,38 \cdot 10^5$  Па. Сколько молей  $N_2O_4$  следует поместить в сосуд емкостью 10 л, для того чтобы при равновесии концентрация  $NO_2$  в нем была 0,1 моль/л? (Ответ: 2,476 молей.)

13. Для реакции  $FeO(тв.) + H_2 = Fe(тв.) + H_2O$  при  $T = 1000$  К изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  равно 6832 Дж. В каком направлении пойдет эта реакция при  $T = 1000$  К и давлении 2 атм, если смешать 7 молей  $H_2$  и 3 моля  $H_2O$ ? (Ответ: в сторону образования продуктов, так как  $\Delta G = -209,05$  Дж/моль.)

14. Равновесное давление водяного пара, образующегося по реакции  $Ca(OH)_2(тв.) = CaO(тв.) + H_2O(г.)$  равно 100 мм рт. ст. при  $T = 723$  К и 400 мм рт. ст. при  $T = 804$  К. Найдите среднее значение теплового эффекта этой реакции в данном интервале температуры. (Ответ: 82,713 кДж/моль.)

## ГЛАВА 4

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

---

#### 4.1. Основные понятия

*Гетерогенные* (неоднородные) системы в зависимости от числа фаз подразделяют на: двух-, трех-, четырехфазные и т. д.

*Фаза* — гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся (в отсутствие сил внешнего поля) одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех точках. Число фаз в равновесной системе не может быть произвольным.

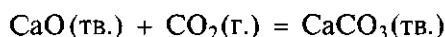
*Составляющими веществами* называют все вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Очевидно, что ионы не могут быть причислены к составляющим веществам, так как их невозможно выделить из раствора. Так, водный раствор хлорида натрия представляет систему, образованную двумя составляющими веществами: NaCl и H<sub>2</sub>O; ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> нельзя причислять к составляющим веществам.

*Независимыми компонентами* (или *компонентами*) системы называют составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесном состоянии. Число независимых компонентов может быть равно числу составляющих систему веществ или может быть меньше его. Число независимых компонентов  $K$  равно числу составляющих систему веществ  $K'$  за вычетом числа ограничений  $q$ :  $K = K' - q$ .

*Ограничениями* (*связями*) могут быть химические реакции, протекающие в изучаемой системе, а также условие тождественности составов фаз, находящихся в равновесии. При вычислении  $K$  можно использовать уравнения, связывающие концентрации или парциальные давления, но не числа молей.

По числу компонентов гетерогенные системы подразделяют на однокомпонентные, двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные (тройные) и т. д.

Например, система, в которой протекает следующая химическая реакция:



является гетерогенной трехфазной (две твердые и одна газообразная фаза) двухкомпонентной. Три составляющие систему вещества связаны одной химической реакцией.

Система, в которой протекает реакция



является гетерогенной двухфазной (одна твердая и одна газообразная фаза); составляющих веществ три. Число ограничений равно двум: первое ограничение — химическая реакция; второе — равенство парциальных давлений  $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$ . Поэтому  $K = K' - q = 3 - 2 = 1$ , т. е. система однокомпонентная.

Как уже отмечалось, состояние равновесной термодинамической системы характеризуется совокупностью термодинамических параметров (температурой, давлением, концентрацией (или числом молей), молярными объемами компонентов).

Термодинамические степени свободы (или степени свободы) — независимые термодинамические параметры фаз системы, находящейся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз. Другими словами, степенями свободы являются те параметры системы, которые играют роль независимых переменных. Все остальные параметры будут их функциями. Число таких независимых параметров и будет *числом степеней свободы С (или вариантностью)* системы. Число степеней свободы есть число, указывающее, скольким параметрам, характеризующим состояние равновесной системы, можно давать произвольные значения в интервале экспериментальных условий, в котором число фаз не изменяется.

В зависимости от числа термодинамических степеней свободы различают системы инвариантные ( $C = 0$ ), моновариантные ( $C = 1$ ), бивариантные ( $C = 2$ ) и т. д. В случае инвариантных систем сохранение равновесия требует неизменности всех параметров, в случае моновариантных — неизменности всех параметров кроме одного и т. д.

#### 4.2. Условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе

В равновесной гетерогенной системе все фазы должны иметь одинаковую температуру, так как в противном случае система не будет находиться в состоянии теплового равновесия. Это же относится и к давлению, так как в противном случае система не будет находиться в состоянии механического равновесия.

Для равновесных систем переменного состава при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  согласно второму закону термодинамики имеем

$$dG = \sum_i (\mu_i dn_i) = 0,$$

т. е. химические потенциалы компонентов во всех фазах равновесной системы должны быть одинаковыми, так как в противном случае будет наблюдаться перенос вещества между сосуществующими фазами.

Таким образом, условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе могут быть представлены следующими уравнениями (индекс внизу обозначает номер компонента, сверху — номер фазы):

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^\Phi \quad (4.1)$$

$$p' = p'' = p''' = \dots = p^\Phi \quad (4.2)$$

$$\begin{cases} \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^\Phi, \\ \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^\Phi, \\ \dots \\ \mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \dots = \mu_k^\Phi. \end{cases} \quad (4.3)$$

### 4.3. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим систему,  $K$  компонентов которой находятся во всех  $\Phi$  фазах. В качестве независимых переменных можно выбрать давление  $p$ , температуру  $T$  и концентрации. Однако концентрация одного из компонентов в данной фазе будет определена, если заданы концентрации всех остальных компонентов. Поэтому если концентрации компонентов заданы в массовых или мольных процентах (или долях), то достаточно указать  $(K - 1)$  концентраций. Таким образом, для каждой фазы число независимых концентраций равно  $(K - 1)$ . Поскольку число фаз равно  $\Phi$ , то для всех фаз число независимых концентраций будет равно  $\Phi(K - 1)$ . Кроме того, для рассматриваемой системы независимыми переменными являются температура и давление, тогда число всех переменных составит  $\Phi(K - 1) + 2$ . Однако не все переменные являются независимыми друг от друга. Выясним теперь, какое число уравнений связывает эти  $\Phi(K - 1) + 2$  переменные.

Уравнения, составленные на основании равенств (4.1) и (4.2):

$$\begin{aligned} T' = T'', \quad T' = T''', \quad \dots, \quad T' = T^\Phi, \\ p' = p'', \quad p' = p''', \quad \dots, \quad p' = p^\Phi, \end{aligned}$$

представляют собой ряды тождеств, поскольку  $p$  и  $T$  являются независимыми переменными, определяющими состояние системы.

Уравнения, составленные на основании равенств химических потенциалов (4.3):



$$\begin{cases} \mu'_1 = \mu''_1, & \mu'_1 = \mu'''_1, & \dots, & \mu'_1 = \mu_1^\Phi, \\ \mu'_2 = \mu''_2, & \mu'_2 = \mu'''_2, & \dots, & \mu'_2 = \mu_2^\Phi, \\ & & \dots & \\ \mu'_k = \mu''_k, & \mu'_k = \mu'''_k, & \dots, & \mu'_k = \mu_k^\Phi, \end{cases} \quad (4.4)$$

не представляют собой рядов тождеств, так как химический потенциал одного и того же компонента в различных фазах описывается различными функциями концентраций, температуры и давления. Следовательно, каждое равенство (4.3) дает уравнение, связывающее независимые переменные системы.

Каждая строка системы (4.4) состоит из  $\Phi - 1$  независимых уравнений. Число строк в системе уравнений (4.4) равно числу компонентов  $K$ , а общее число уравнений, связывающих  $\Phi(K - 1) + 2$  независимые переменные, равно  $K(\Phi - 1)$ . Отсюда следует, что не все  $\Phi(K - 1) + 2$  переменные будут независимыми. Число переменных может быть равно числу уравнений (и в таком случае все переменные будут определены; например, два уравнения с двумя неизвестными), или больше числа уравнений.

Разность между числом переменных и числом уравнений и есть число переменных, которым можно придавать произвольные значения, т.е. число независимых переменных. Обозначив  $C$  — число независимых переменных (или число степеней свободы), получаем

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \quad (4.5)$$

или

$$C = K' - q - \Phi + 2. \quad (4.6)$$

Уравнения (4.5), (4.6) — это аналитическое выражение правила фаз Гиббса (1876): число степеней свободы  $C$  (вариантность) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно разности числа независимых компонентов  $K$  и числа фаз  $\Phi$ , увеличенной на 2.

Если в какой-либо фазе один из компонентов отсутствует, то число переменных уменьшается на единицу (на концентрацию этого компонента в данной фазе). Но тогда в системе уравнений (4.4) будет отсутствовать химический потенциал этого компонента, и, следовательно, число уравнений также уменьшается на единицу. Разность же числа переменных и числа уравнений останется той же. Это означает, что число степеней свободы и в этом случае определяется уравнением (4.5) или (4.6).

Если состояние системы определяется кроме температуры и давления еще каким-либо внешним фактором, например электрическим потенциалом, то число независимых переменных увеличится на единицу и будет равно  $\Phi(K - 1) + 3$ . Число уравнений,

связывающих параметры системы, останется прежним  $(\Phi - 1) K$ , и число степеней свободы будет равно

$$C = K - \Phi + 3.$$

В общем случае если число внешних факторов, одинаковых во всех фазах системы, равно  $n$ , правило фаз имеет вид

$$C = K - \Phi + n.$$

Если какой-либо внешний фактор, характеризующий систему, поддерживается постоянным, то число переменных становится на единицу меньше. Так, при  $p = \text{const}$  (или  $T = \text{const}$ ) правило фаз записывают следующим образом:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (4.7)$$

Число степеней свободы в этом случае уменьшается на единицу. Такого рода вариантность называют условной, и можно говорить об условно инвариантном, условно моновариантном (и т. д.) равновесии.

При постоянстве двух внешних факторов ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) число степеней свободы вычисляют по уравнению

$$C = K - \Phi. \quad (4.8)$$

Число степеней свободы системы уменьшается и в тех случаях, когда концентрация какого-либо компонента одинакова в двух или более фазах.

#### 4.4. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

Примером однокомпонентной системы может служить простое вещество или химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях ( $\text{H}_2\text{O}$ , S,  $\text{CO}_2$ ).

На основании правила фаз (4.5) число степеней свободы однокомпонентной системы, состояние которой определяется двумя внешними факторами (температурой и давлением) равно  $C = 3 - \Phi$ .

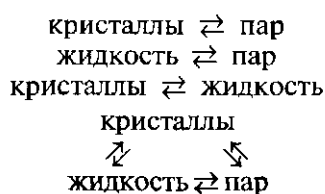
Таким образом, если система однофазная, то  $C = 2$ , следовательно, в такой системе можно произвольно менять любые два параметра, при этом фазовое состояние системы изменяться не будет. Например, для воды в парообразном состоянии можно в некоторых пределах изменять  $p$  и  $T$ .

Если система двухфазная, то  $C = 1$ , следовательно, без нарушения фазового равновесия можно произвольно изменять только один параметр. Например, для жидкой воды, находящейся в равновесии со льдом, можно независимо изменять только давление или температуру. При произвольном изменении двух параметров равновесие фаз будет нарушено и начнется переход одной фазы в

другую. Так, при повышении температуры при постоянном давлении в системе, состоящей из льда и воды, лед растает.

Если система состоит из трех фаз (лед, жидкая вода, водяной пар), то  $C = 0$ . Это означает, что ни один параметр в системе не может быть изменен без нарушения фазового равновесия.

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то в однокомпонентной системе в равновесии могут находиться не более трех фаз. Если вещество имеет только одну кристаллическую модификацию, то для однокомпонентной системы можно представить существование трех двухфазных и одного трехфазного равновесий:



Эти равновесия можно представить в виде диаграммы состояния. *Диаграмма состояния (фазовая диаграмма)* — графическое изображение всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в пространстве координат основных параметров или функций состояния системы. Каждому реально существующему состоянию системы на диаграмме состояния отвечает определенная точка, называемая *фигуративной*. Теоретической основой построения и интерпретации диаграмм состояния, наряду с общим условием равновесия, является правило фаз. В связи с трудностями точного теоретического расчета диаграмм состояния для их построения обычно используют экспериментальные данные.

Областям существования кристаллической  $S$ , жидкой  $L$  и газообразной  $V$  фаз на диаграмме состояния в координатах  $p - T$  отвечают соответствующие поля диаграммы. Линии, разделяющие поля, называют линиями фазовых равновесий. Линии фазовых равновесий сходятся в тройной точке. При наличии полиморфных переходов диаграмма состояния усложняется, так как каждой модификации будет отвечать свое фазовое поле и появятся дополнительные линии сосуществования фаз и тройные точки.

Состояние воды изучено в широком диапазоне температуры и давления. Полная диаграмма воды довольно сложная. На рис. 4.1 схематически представлена диаграмма состояния воды (диаграмма с тройной точкой) в координатах  $p - T$  при относительно невысоких давлениях.

Линии  $OC$ ,  $OA$  и  $OK$  делят диаграмму на три поля. Эти поля представляют собой совокупность точек, каждая из которых отвечает определенному агрегатному состоянию: поле  $L$  — жидкому,  $S$  — кристаллическому,  $V$  — парообразному состоянию воды. В любой точке,

находящейся в пределах существования жидкости, кристаллов или пара, система является однофазной и согласно правилу фаз ( $C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$ ) обладает двумя степенями свободы. Это означает, что одновременное изменение давления и температуры в пределах данного поля не вызывает появления других фаз.

Линия  $OK$  представляет собой границу между полями  $L$  и  $V$ . Любая точка линии  $OK$  соответствует состоянию равновесия между жидкостью и паром. Так как в равновесии находятся две фазы, то согласно правилу фаз ( $C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ ) система обладает одной степе-

нью свободы. Это означает, что, не нарушая фазового равновесия, на линии  $OK$  можно произвольно изменить только один параметр: либо температуру, либо давление. Второй параметр при этом тоже будет изменяться, но уже не произвольно. Для того чтобы произвольное повышение температуры не вызвало исчезновения жидкой фазы, необходимо определенным образом повысить давление. Если же произвольно изменить давление, то для сохранения фазового равновесия необходимо изменить и температуру. Таким образом, фигуративная точка, определяющая состояние двухкомпонентной системы, должна перемещаться по линии  $OK$ . Линию  $OK$ , отвечающую сосуществованию жидкой и паровой фаз, называют линией парообразования. Она выражает зависимость давления насыщенных паров от температуры (или зависимость температуры кипения от внешнего давления). В точке  $K$ , называемой критической точкой, линия парообразования обрывается.

Линия  $OA$  — граница между полями  $L$  и  $S$ . Каждая точка этой линии соответствует двухфазному равновесию между жидким  $L$  и твердым  $S$  состояниями. Как и всякое двухфазное равновесие в однокомпонентной системе, это равновесие обладает одной степенью свободы, что соответствует одному произвольно изменяемому параметру. Линию  $OA$ , отвечающую сосуществованию твердой и жидкой фаз, называют линией плавления. Она выражает зависимость температуры плавления от внешнего давления.

Линию  $OC$ , отвечающую сосуществованию твердой и паровой фаз, называют линией сублимации. Двухфазное равновесие кристаллы — пар имеет одну степень свободы, т. е. независимо изменять можно только один из параметров ( $p$  или  $T$ ). Линия  $OC$  характеризует зависи-

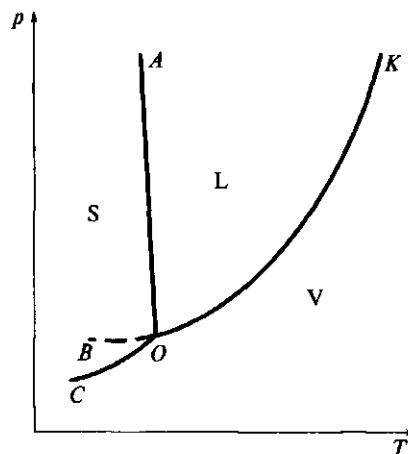


Рис. 4.1. Диаграмма состояния воды (схема)

мость давления насыщенного пара над кристаллами от температуры (или влияние внешнего давления на температуру сублимации).

Линии двухфазных равновесий пересекаются в точке  $O$ , называемой *тройной точкой*. Она соответствует состоянию системы, в котором жидкость, пар и кристаллы находятся в равновесии. Согласно правилу фаз число степеней свободы такой системы равно нулю ( $C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ ). Это означает, что сосуществование трех фаз возможно только при определенных и постоянных значениях параметров  $p$  и  $T$ . Важно отметить, что положение тройной точки чистого вещества изменить нельзя. Оно отвечает строго определенным значениям давления и температуры. Так, тройная точка воды соответствует температуре 273,15 К (на 0,0098 К выше температуры плавления льда при давлении 1 атм) и давлению 4,58 мм рт. ст. (0,006 атм). Ни при какой другой комбинации значений давления и температуры три фазы не сосуществуют.

Линия  $OB$ , представляющая собой продолжение линии  $OK$ , изображает зависимость давления насыщенного пара над переохлажденной жидкостью. Ниже температуры тройной точки жидкость является метастабильной, давление пара здесь выше, чем над твердой фазой, стабильной при этих условиях.

#### 4.5. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

В зависимости от условий в однокомпонентной системе могут существовать одна, две или три устойчивые фазы. Интерес для практики представляют равновесные двухфазные системы.

Рассмотрим общий случай двухфазного равновесия фаза' — фаза'' (в однокомпонентной системе такими могут быть равновесия жидкость — пар, жидкость — кристаллы, кристаллы — пар). При равновесии химические потенциалы фаз равны  $\mu' = \mu''$ .

Поскольку химический потенциал индивидуального вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества, то энергии Гиббса одного моля сосуществующих фаз также равны:  $G' = G''$ .

Для того чтобы перевести систему из одного равновесного состояния в другое, необходимо одновременно изменить  $T$  и  $p$  так, чтобы бесконечно малые изменения энергии Гиббса каждой фазы были равны:  $dG' = dG''$ . (На фазовой диаграмме это выражается перемещением фигуративной точки по линии равновесия.) В таком случае условие фазового равновесия сохраняется  $G' + dG' = G'' + dG''$ . Поскольку  $dG = Vdp - SdT$ , для бесконечно малого изменения энергии Гиббса каждой фазы в условиях равновесия можно записать

$$V'dp - S'dT = V''dp - S''dT,$$

или

$$(S'' - S')dT = (V'' - V')dp,$$

или

$$\Delta S_{\text{ф.п}} dT = \Delta V_{\text{ф.п}} dp,$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п}}}{\Delta V_{\text{ф.п}}}, \quad (4.9)$$

где  $\Delta S_{\text{ф.п}}$  — изменение энтропии при фазовом переходе;  $\Delta V_{\text{ф.п}}$  — изменение объема при фазовом переходе.

Изменение энтропии при фазовом переходе равно (см. (2.17)):

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}},$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  — изменение энтальпии при фазовом переходе;  $T_{\text{ф.п}}$  — температура фазового перехода.

Подставляя (2.17) в (4.9), получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) называют *уравнением Клапейрона — Клаузиуса*. Оно описывает зависимость  $p = f(T)$  соответствующих двухфазных равновесий. Уравнение (4.10) — общее термодинамическое уравнение, применимое ко всем фазовым переходам индивидуальных веществ.

Для фазового равновесия кристаллы — жидкость уравнение (4.10) имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}, \quad (4.11)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  — теплота плавления (теплота перехода твердой фазы в жидкую) всегда имеет положительное значение;  $\Delta V_{\text{пл}} = (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})$  — изменение объема (молярного или удельного) при плавлении может иметь положительное или отрицательное значение.

Следовательно в соответствии с (4.11) величина  $dp/dT$  (или обратная ей величина  $dT/dp$ , характеризующая изменение температуры в зависимости от внешнего давления) может иметь положительное или отрицательное значение, т. е. температура может повышаться или понижаться с увеличением внешнего давления. Для большинства веществ  $dp/dT > 0$ ,  $dT/dp > 0$ . В случае воды  $V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}$ ,  $\Delta V_{\text{пл}} < 0$ , поэтому  $dp/dT < 0$ ,  $dT/dp < 0$ , и увеличение внешнего давления приводит к понижению температуры плавления (см. рис. 4.1, линия  $OA$ ).

Для фазового равновесия жидкость (кристаллы) — пар уравнение (4.10) имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пар(субл)}}}{T_{\text{кип(субл)}} \Delta V_{\text{пар(субл)}}},$$

где  $\Delta H_{\text{пар(субл)}}$  — теплота парообразования (сублимация) (теплота перехода из жидкой (кристаллической) фазы в парообразную) всегда имеет положительное значение;  $\Delta V_{\text{пар(субл)}} = (V_{\text{п}} - V_{\text{ж(тв)}})$  — изменение объема при парообразовании (сублимации) всегда имеет положительное значение. Таким образом, при равновесном парообразовании (сублимации) имеем  $dp/dT > 0$ ,  $dT/dp > 0$ . Это означает, что нагревание системы вызывает увеличение давления насыщенного пара, а увеличение внешнего давления приводит к повышению температуры кипения (сублимации) (см. рис. 4.1, линии *OK*, *OC*).

Уравнение (4.10) можно привести к виду, более удобному для проведения расчетов (с некоторым снижением точности), при следующих допущениях:

1) при значениях температуры, далеких от критических, молярный (удельный) объем пара во много раз больше молярного (удельного) объема конденсированной фазы ( $V_{\text{п}} \gg V_{\text{тв(ж)}}$ ), поэтому без большой погрешности объемом конденсированной фазы можно пренебречь и считать  $\Delta V \approx V_{\text{п}}$ ;

2) при значениях температуры, далеких от критических, насыщенный пар можно считать идеальным газом.

Подстановка в (4.10) вместо  $\Delta V$  выражения для объема одного моля идеального газа  $RT/p$  дает частный случай уравнения Клапейрона — Клаузиуса, применимый для фазовых равновесий жидкость (кристаллы) — пар:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пар(субл)}}}{RT_{\text{кип(субл)}}^2}, \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пар(субл)}}}{RT_{\text{кип(субл)}}^2}, \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

По смыслу сделанных допущений уравнение (4.12) применимо для процессов парообразования и сублимации. Для практики наиболее удобна интегральная форма (4.12) уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В первом приближении теплоту парообразования (сублимации) считают постоянной, что оправдано в небольшом температурном интервале, удаленном от критической температуры.

Результат неопределенного интегрирования уравнения (4.12) следующий:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (4.13)$$

Результат интегрирования уравнения (4.12) в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.14)$$

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса применяют для расчета давления насыщенного пара вещества при различных температурах, а также теплот парообразования и сублимации и термодинамических характеристик этих процессов.

Давление насыщенного пара можно легко и точно измерить в широком интервале температуры. Теплоту парообразования (сублимации) опытным путем найти значительно сложнее. Зная зависимость давления насыщенного пара от температуры, можно вычислить теплоту парообразования (сублимации), используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Таким образом, можно вычислить теплоту парообразования (сублимации) на основе, по сути дела, механических (зависимости давления от температуры) измерений.

Расчет теплот парообразования (сублимации) можно провести графическим методом. Уравнение (4.13) представляет собой уравнение прямой в координатах  $\ln p - T^{-1}$ . Изобразив опытные данные в координатах  $\ln p - T^{-1}$ , получают прямые линии, по тангенсу угла наклона которых рассчитывают теплоту парообразования и сублимации. Из уравнения (4.13) и рис. 4.2 следует, что

$$\text{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{R}, \quad \text{tg} \beta = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{R},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар}} = -R \text{tg} \alpha, \quad \Delta H_{\text{субл}} = -R \text{tg} \beta.$$

Чем меньше интервал температуры, тем меньше погрешность результатов расчета.

Для процесса плавления из (4.11) получим

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{dp}{dT} T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}.$$

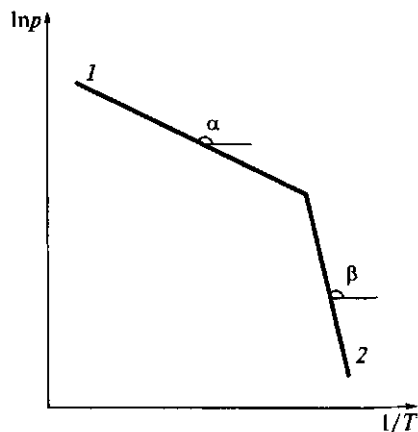


Рис. 4.2. Зависимость  $\ln p$  от  $1/T$  для процессов парообразования (1) и сублимации (2)



Для вычисления  $\Delta H_{пл}$  необходимо иметь сведения об изменении объема, поэтому графически  $\Delta H_{пл}$  не вычисляют. При температуре тройной точки по закону Гесса получим  $\Delta H_{пл} = \Delta H_{субл} - \Delta H_{пар}$ , где  $\Delta H_{субл}$ ,  $\Delta H_{пар}$  — соответственно теплота сублимации и теплота парообразования, вычисленные при температуре тройной точки.

#### 4.6. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах

Взаимную растворимость компонентов системы изучают экспериментально. Результаты эксперимента представляют в виде диаграммы состояния (плавкости или растворимости). Для двухкомпонентных систем такие диаграммы обычно строят в координатах температура — состав при  $p = const$ .

Для построения диаграмм состояния используют данные, полученные методами растворимости, термического анализа, рентгенографии, электронографии и др.

Для графического изображения состава двухкомпонентных систем используют отрезок, длину которого принимают за единицу, если состав задан в массовых или мольных долях, или за сто процентов, если состав задан в массовых или мольных процентах.

На рис. 4.3 точка *A* соответствует чистому компоненту *A* ( $X_A = 100$  мас. (мол.) % или  $X_A = 1$  мас. (мол.) д.). Точка *B* соответствует чистому компоненту *B* ( $X_B = 100$  мас. (мол.) % или  $X_B = 1$  мас. (мол.) д.). Каждая точка на отрезке *AB* изображает двухкомпонентную систему с определенным содержанием компонентов *A* и *B*. Так, точка *N* отвечает составу системы:  $X_A = 60$  мас. (мол.) % или 0,6 мас. (мол.) д.;  $X_B = 40$  мас. (мол.) % или 0,4 мас. (мол.) д.

На прямых, проведенных перпендикулярно оси составов (осей ординат), может быть отложено измеренное или рассчитанное свойство системы.

**Неизоморфно кристаллизующаяся двухкомпонентная система.** В такой системе компоненты *A* и *B* в жидком состоянии неограниченно взаимно растворимы, в твердом состоянии абсолютно не растворимы, не образуют химического соединения, не имеют полиморфных переходов. Диаграмма состояния такой системы представлена на рис. 4.4, *a*.

Рассмотрим основные элементы диаграммы. Линии  $T_A E$ ,  $T_B E$  — линии ликвидуса. Каждая точка линии ликвидуса выражает связь

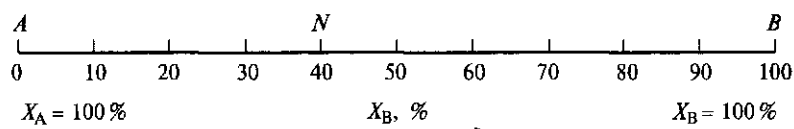


Рис. 4.3. Графическое изображение состава двухкомпонентной системы

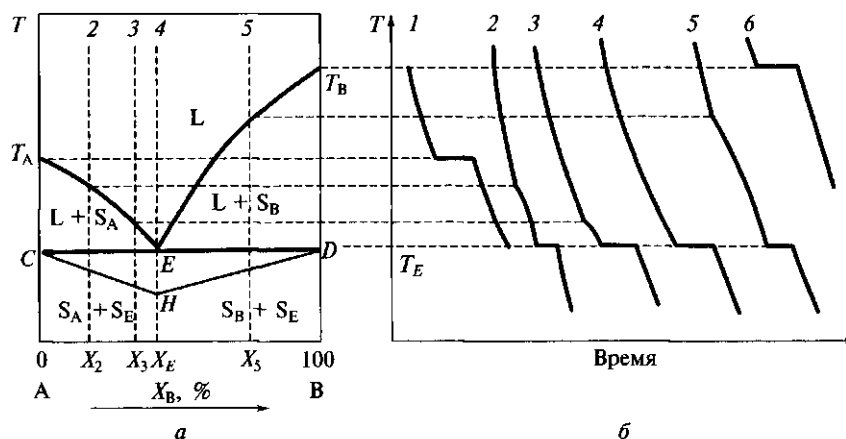


Рис. 4.4. Диаграмма состояния (а) и кривые охлаждения (б) двухкомпонентной системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и практически не растворимы в твердом состоянии, при  $p = \text{const}$

между температурой и концентрацией расплава (раствора), находящегося в равновесии при этой температуре с кристаллами одного из компонентов.

Выше линий ликвидуса находится однофазная область L жидкого состояния. В любой точке области L система бивариантна ( $C = 2 - 1 + 1 = 2$ ). Это означает, что в некоторых пределах можно независимо изменять температуру и состав, и система останется однофазной. Линии ликвидуса начинаются в точках плавления ( $T_A$  и  $T_B$ ) чистых компонентов и пересекаются в эвтектической точке E, отвечающей равновесию кристаллов A и B с расплавом, насыщенным обоими компонентами.

Смесь компонентов A и B эвтектического состава  $X_E$  при нагревании плавится подобно чистому компоненту при постоянной (эвтектической) температуре  $T_E$ . При охлаждении расплава эвтектического состава из него при температуре  $T_E$  оба компонента кристаллизуются в виде эвтектической смеси. *Эвтектическая смесь (эвтектика)* — смесь двух\* фаз, имеющая характерную мелкодисперсную структуру, температура плавления которой самая низкая для данной системы. Эвтектическая смесь при температуре плавления образует расплав, насыщенный относительно входящих в ее состав компонентов.

Ниже линий ликвидуса расположены двухфазные области, где одновременно сосуществуют жидкость и кристаллы A ( $L + S_A$ ) и жидкость и кристаллы B ( $L + S_B$ ). При температуре ниже линии

\* Для многокомпонентной системы — нескольких (по числу компонентов) фаз.

*CED* компоненты системы существуют только в твердом состоянии. Двухфазная область ниже линии *CED* отвечает смесям кристаллов обоих компонентов, причем слева от точки *E* — смеси кристаллов *A* и эвтектической смеси состава  $X_E$  (доэвтектический сплав), справа от точки *E* — смеси кристаллов *B* и эвтектической смеси состава  $X_E$  (заэвтектический сплав).

В точках, принадлежащих двухфазным областям, система моновариантна ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Это значит, что в некоторых пределах можно независимо изменить только одну переменную: либо температуру, либо состав.

Рассмотрим процессы, происходящие при охлаждении компонентов *A* и *B* и их смесей от жидкого состояния до полного затвердевания.

В случае охлаждения расплавов чистых компонентов *A*, *B* на кривых охлаждения *1, б* (рис. 4.4, *б*) имеется характерная площадка, отвечающая постоянной температуре кристаллизации (плавления) данного компонента. Такой же вид имеет кривая охлаждения эвтектического расплава (см. рис. 4.4, *б*, кривая *4*). При постоянном давлении в точках плавления чистых компонентов число степеней свободы равно  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ . В эвтектической точке *E* существует равновесие между одной жидкой фазой эвтектического состава и двумя твердыми фазами, имеющими состав чистых компонентов. При постоянном давлении число степеней свободы

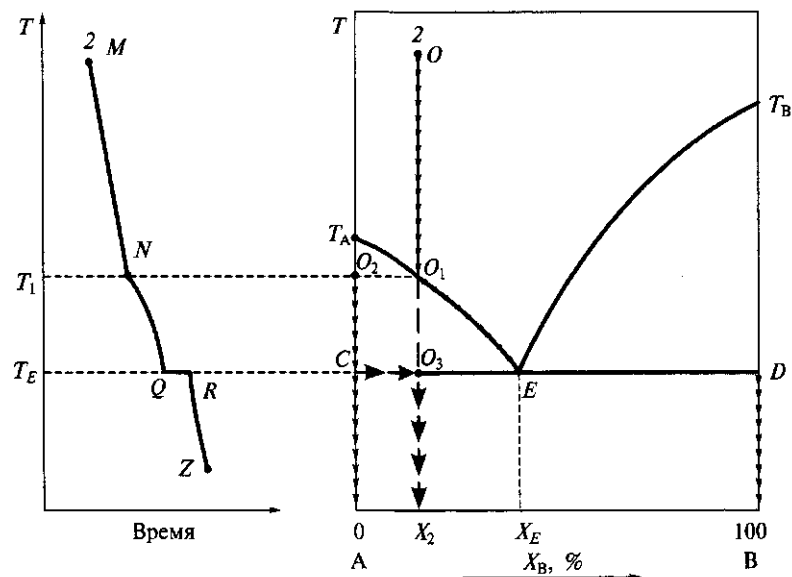


Рис. 4.5. Процесс охлаждения расплава состава  $X_2$  при  $p = \text{const}$

в этой точке также равно нулю ( $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ). Следовательно, чистые компоненты и эвтектика кристаллизуются (плавятся) при постоянной температуре, что и демонстрируют горизонтальные участки кривых охлаждения.

Рассмотрим кристаллизацию расплава, содержащего  $X_2$  компонента В (рис. 4.5). Когда расплав охлаждается до температуры  $T_1$ , отвечающей точке  $O_1$  на кривой  $T_A E$ , он становится насыщенным относительно компонента А. При температуре точки  $T_1$  начинается кристаллизация твердой фазы, имеющей состав чистого компонента А (точка  $O_2$ ). (Точнее, твердая фаза выделяется, как только температура станет ниже температуры  $T_1$  на бесконечно малую величину.) Точка  $O_1$  является граничной для области существования расплава данного состава и отвечает образованию исчезающе малого количества твердой фазы. При дальнейшем понижении температуры содержание компонента А в твердой фазе возрастает, расплав обогащается компонентом В. Поскольку с момента образования твердой фазы система стала моновариантной ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ), связь между температурой и составом расплава графически выражается отрезком линии ликвидуса  $T_A E$ . Следовательно, отмечая температуру начала кристаллизации, тем самым устанавливают состав расплава, и, наоборот, каждому составу расплава отвечает единственная температура равновесия твердый компонент — расплав.

По мере понижения температуры состав расплава изменяется в сторону эвтектики по отрезку кривой  $O_1 E$  (на рис. 4.5 показано тонкими стрелками); состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой, не изменяется. По отрезку  $O_2 C$  будет изменяться температура кристаллов А. При температуре  $T_E$  из расплава эвтектического состава, насыщенного обоими компонентами, кристаллизуется вторая твердая фаза — компонент В (см. рис. 4.5, точка  $D$ ), и система становится инвариантной ( $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ). Оба компонента кристаллизуются в соотношении, отвечающем составу расплава  $X_E$ . Расплав кристаллизуется при постоянной температуре без изменения состава подобно чистому веществу. При отвердевании эвтектического расплава происходит изменение состава твердой массы (от точки  $C$  к  $O_3$ ), так как она пополняется не только компонентом А, как это было до кристаллизации эвтектики, но и компонентом В. В момент исчезновения последней капли жидкости эвтектического состава, состав твердой массы совпадает с составом исходного расплава (точка  $O_3$ ). Система становится моновариантной ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ) и температура твердой массы понижается (отрезок  $O_3 X_2$ ). Изменение состава твердых фаз (А и В) при охлаждении не происходит.

На рис. 4.5 показано изменение состава твердой массы (толстые стрелки), изменение состава расплава (тонкие стрелки), изменение температуры чистых компонентов А и В (тонкие стрелки) при

охлаждении расплава состава  $X_2$ . На участке  $MN$  идет охлаждение расплава. В точке  $N$  охлаждение замедляется, что указывает на начало кристаллизации компонента  $A$ . Участок  $QR$  отвечает кристаллизации эвтектики при постоянной температуре. Длина горизонтального участка  $QR$  пропорциональна количеству затвердевшей эвтектической смеси. На участке от  $R$  до  $Z$  идет охлаждение твердых фаз. Аналогичные кривые могут быть получены для всех доэвтектических расплавов (например, см. кривую 3 на рис. 4.4, б). Кристаллизация доэвтектических расплавов начинается выделением компонента  $A$  и заканчивается кристаллизацией эвтектики, т.е. происходит в некотором температурном интервале. Его верхняя граница определяется температурой начала кристаллизации компонента  $A$  и зависит от состава расплава, а нижняя граница отвечает температуре эвтектики. Чем ближе расплав по составу к эвтектике, тем короче участки  $NQ$  и тем длиннее участки  $QR$ , так как масса эвтектики становится больше (при прочих равных условиях).

Кристаллизация заэвтектических расплавов начинается с выделения кристаллов компонента  $B$ , при этом жидкая фаза обогащается компонентом  $A$  и ее состав изменяется в сторону точки  $E$ . Процесс заканчивается кристаллизацией и последующим охлаждением эвтектики. Соответственно на кривых охлаждения заэвтектических расплавов наблюдаются изломы, отвечающие температуре начала кристаллизации компонента  $B$ , и горизонтальные участки, отвечающие температуре кристаллизации эвтектики (см. рис. 4.4, б).

Имея кривые охлаждения для ряда расплавов различного состава, можно построить диаграмму состояния изучаемой системы. Откладывая на оси абсцисс состав, а по оси ординат температуру начала кристаллизации исследованных расплавов, получают линии начала кристаллизации компонентов  $A$  и  $B$ , пересекающиеся в эвтектической точке  $E$  (см. рис. 4.4, а, линии  $T_A E$ ,  $T_B E$ ), затем наносят на диаграмму горизонтальную прямую  $CD$ , отвечающую температуре  $T_E$ .

Чтобы установить состав эвтектики (если не удалось записать кривую охлаждения эвтектического состава), следует продолжить обе линии ликвидуса до их пересечения при температуре кристаллизации эвтектики. Однако этот способ не всегда дает точные результаты. Чем ближе состав расплава к эвтектическому, тем меньшее количество кристаллов  $A$  (или  $B$ ) образуется и, следовательно, тем меньше теплоты выделяется при кристаллизации. Поэтому на кривых охлаждения расплавов, состав которых близок к эвтектическому, может и не оказаться изломов, отвечающих температуре начала кристаллизации компонента  $A$  (или  $B$ ).

Более точным является графический метод Таммана, основанный на том, что при охлаждении расплавов всех составов для изучаемой системы в строго одинаковых условиях длина горизонтальных участков на кривых охлаждения пропорциональна массе

кристаллизующейся эвтектики. Масса кристаллизующейся эвтектики, а следовательно, и длина горизонтального участка равны нулю для чистых компонентов и достигают наибольшего значения для расплава эвтектического состава. Измеряют длину горизонтальных участков кривых охлаждения, откладывают перпендикулярно горизонтальной прямой  $CD$  отрезки соответствующей длины, через их концы проводят две прямые  $CH$  и  $DH$  (см. рис. 4.4, а). Таким образом получают треугольник  $CHD$  Таммана, высота  $EH$  которого лежит на ординате эвтектики; абсцисса  $X_E$  точки  $H$  дает искомый состав эвтектики.

Образование эвтектики наблюдается в неорганических и органических системах, например в системах  $Al-Si$ ,  $AgBr-KBr$ ,  $GaCl_3-TiCl_4$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $C_2H_4Br_2-AlBr_3$ ,  $C_6H_5OH-C_{10}H_8$ ,  $C_6H_5COCl-C_{12}H_{10}$ .

Диаграммы состояния (растворимости) многих водно-солевых систем аналогичны рассмотренной выше. В качестве примера рассмотрим диаграмму растворимости  $NaNO_3$  (рис. 4.6). Линия растворимости состоит из двух ветвей:  $AE$  (зависимость растворимости льда от температуры) и  $BE$  (зависимость растворимости соли от температуры). Эвтектическая точка  $E$  рассматриваемой системы отвечает 39 мас. %  $NaNO_3$  и температуре  $-18,5^\circ C$ . Затвердевшие эвтектические смеси соли и воды называют криогидратами. Фигуративная точка, отвечающая охлаждаемому раствору, содержащему менее 39 %  $NaNO_3$ , попадает на ветвь  $AE$ . При пересечении ветви  $AE$  начинается выделение льда, причем фигуративная точка состава раствора, находящегося в равновесии со льдом, перемещается по  $AE$  в сторону точки  $E$ . По достижении точки  $E$  весь

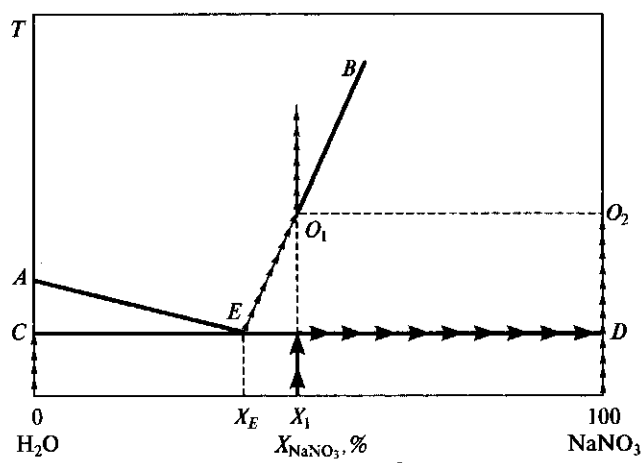


Рис. 4.6. Диаграмма растворимости нитрата натрия при  $p = \text{const}$

оставшийся раствор закристаллизовывается (образуется смесь кристаллов соли и льда) при постоянной температуре  $-18,5^{\circ}\text{C}$ . Из раствора, содержащего более 39 %  $\text{NaNO}_3$ , по мере понижения его температуры вначале будет выделяться нитрат натрия, а затем по достижении эвтектической температуры будет происходить кристаллизация эвтектики (криогидрата).

При нагревании рассматриваемые явления происходят в обратной последовательности. Так, нагревая смесь  $\text{NaNO}_3$  и льда состава  $X_1$ , получим при эвтектической температуре первую каплю жидкой фазы состава  $X_E$ . Система становится инвариантной ( $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ), повышение температуры прекращается, т.е. подводимая теплота расходуется на плавление. Из смеси состава  $X_1$  выплавляется больше льда, чем  $\text{NaNO}_3$ , и твердая масса обогащается  $\text{NaNO}_3$  (на рис. 4.6 показано толстыми стрелками). После исчезновения последнего кристаллика льда система становится моновариантной ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ), температура начинает повышаться, а раствор обогащаться солью. Состав жидкой фазы (насыщенного раствора) меняется по кривой  $EO_1$ . При температуре, отвечающей линии  $O_1O_2$ , исчезает последний кристаллик  $\text{NaNO}_3$ , система становится гомогенной, превращаясь в раствор состава  $X_1$ .

**Твердые растворы.** Это однородные кристаллические фазы переменного состава. Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания (или нестехиометрические твердые тела).

В твердых растворах замещения атомы, ионы или молекулы одного вещества замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого вещества. Образование таких растворов возможно, если оба компонента близки по кристаллохимическим свойствам и размерам частиц. Твердые растворы замещения наиболее распространены. Если твердые вещества способны давать смешанные кристаллы замещения при любом количественном соотношении, то такие растворы называют *изоморфными*.

В твердых растворах внедрения атомы (ионы) одного элемента располагаются в промежутках между атомами (ионами) другого. Этот тип твердых растворов встречается в тех случаях, когда размеры атомов компонентов отличаются друг от друга. Он особенно характерен для систем, в которых один компонент является металлом, другой — неметаллом, причем размер атома металла значительно больше атома неметалла. Твердые растворы внедрения встречаются гораздо реже.

Твердые растворы вычитания получают при выпадении атомов из кристаллической решетки, поэтому такие растворы называют твердыми растворами с дефектной решеткой.

Различают твердые растворы с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

**Изоморфно кристаллизующаяся двухкомпонентная система.** Компоненты А и В такой системы не образуют химических соединений,

не имеют полиморфных переходов и обладают как в жидком, так и в твердом состояниях неограниченной взаимной растворимостью, т.е. при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Рассмотрим случай, когда при увеличении концентрации компонента В значения температуры начала и конца кристаллизации твердых растворов непрерывно повышаются (принимая, что компонент В имеет более высокую температуру кристаллизации, чем А (рис. 4.7, а). Линии ликвидуса  $T_A N T_B$  и солидуса  $T_A K T_B$  имеют вид непрерывных кривых, все точки которых лежат между температурами кристаллизации компонентов А и В. Линии ликвидуса и солидуса делят плоскость диаграммы на фазовые области. Выше линии ликвидуса находится однофазная область жидкости L, ниже линии солидуса — однофазная область твердых растворов S. Между однофазными областями находится двухфазная область, в которой сосуществуют жидкие и твердые растворы L + S. Каждой точке линии ликвидуса соответствует определенная точка линии солидуса.

Так, чтобы найти состав фаз, находящихся в равновесии при температуре  $T_1$ , необходимо провести прямую линию, перпендикулярную оси  $T$ , пересекающую линии ликвидуса и солидуса, точки N и K которой дадут состав жидкости  $X_{ж}$  и твердого раствора  $X_{тв}$  соответственно (см. рис. 4.7, а).

Кристаллизация твердых растворов из расплавов протекает монотонно, т.е. в некотором температурном интервале. Инвариантно (при постоянной температуре) кристаллизуются чистые компоненты.

На кривых охлаждения (рис. 4.7, б; 4.8) всех расплавов двухкомпонентной системы, компоненты которой образуют ряд твердых растворов, наблюдаются два излома в точках N и C, отвечающих

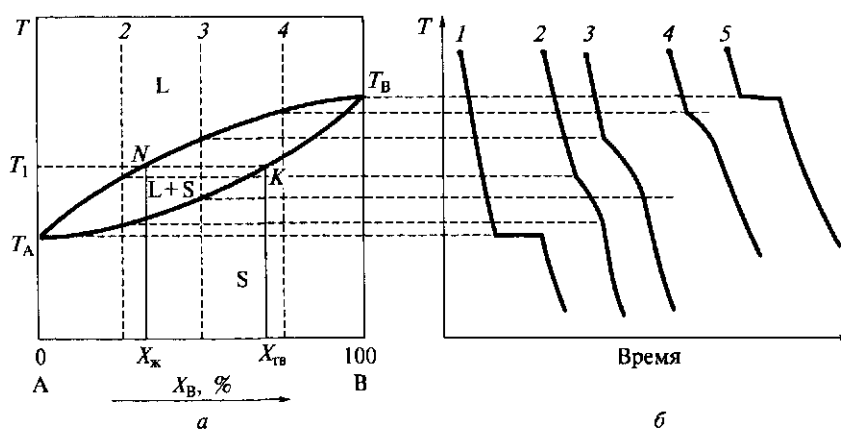


Рис. 4.7. Диаграмма состояния (а) и кривые охлаждения (б) изоморфно кристаллизующейся двухкомпонентной системы при  $p = \text{const}$



температуре начала и конца кристаллизации твердых растворов. Участки  $MN$  кривых 2 — 4 отвечают охлаждению расплавов,  $NC$  — кристаллизации твердых растворов переменного состава,  $CD$  — охлаждению твердых растворов.

Состав твердых растворов в процессе кристаллизации непрерывно изменяется. Изменяется также состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердым раствором.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, обозначенного на рис. 4.8 точкой  $O$ . В точке  $O$  однофазная система бивариантна, т. е. в определенных пределах можно независимо менять состав и температуру расплава. При понижении температуры до точки  $O_1$  (точнее, ниже ее на бесконечно малую величину) начинается кристаллизация твердого раствора, и образуется двухфазная система, состоящая из расплава, состав которого определяется точкой  $O_1$  и находится в равновесии с исчезающе малым количеством твердого раствора (состав последнего определяется точкой  $O_2$  (см. рис. 4.8)).

В интервале температуры от  $T_1$  до  $T_3$  система моновариантна, и каждому значению температуры соответствует определенный состав расплава и твердого раствора. Например, указанная система состава  $X_3$  в фигуративной точке  $F$  (при температуре  $T_2$ ) состоит из двух равновесных фаз: расплава состава  $X_1$  (точка  $F_1$ ) и твердого раствора состава  $X_2$  (точка  $F_2$ ). По мере охлаждения состав расплава меняется по отрезку  $O_1O_3$  линии ликвидуса; состав равновесного твердого раствора соответственно изменяется по отрезку  $O_2O_4$  линии солидуса (на рис. 4.8 показано стрелками).

При понижении температуры  $T_3$  на бесконечно малую величину происходит полное затвердевание расплава, при этом состав твердого раствора (точка  $O_4$ ) соответствует составу исходного рас-

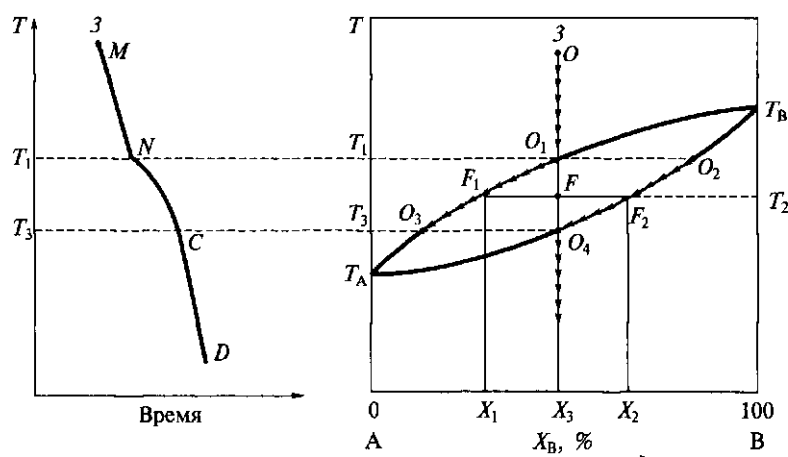


Рис. 4.8. Процесс охлаждения расплава состава  $X_3$  при  $p = \text{const}$

плава. Затем происходит охлаждение твердого раствора. Изменение температуры твердого раствора происходит по линии постоянного состава от точки  $O_4$  к точке  $X_3$ .

#### 4.7. Фазовое равновесие в трехкомпонентных системах

Для изображения состава трехкомпонентных систем чаще всего применяют треугольные диаграммы. Состав системы выражают в массовых, мольных, атомных процентах или долях.

Вершины равностороннего треугольника отвечают составу чистых компонентов А, В, С; точки на сторонах, соединяющих вершины, — составу соответствующих двухкомпонентных систем; точки, расположенные внутри треугольника, — составу трехкомпонентной системы.

Соотношения между компонентами определяют на основании того, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте треугольника, которая принимается за единицу или за сто процентов (*способ Гиббса*); либо на основании того, что сумма отрезков, проведенных из любой точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника, принимаемой за единицу или за сто процентов (*способ Розебома*).

Так, по способу Гиббса содержание компонентов А, В, С в системе, состав которой изображает фигуративная точка  $O$  (рис. 4.9, а), определяется длиной отрезков  $OA_1$ ,  $OB_1$ ,  $OC_1$  соответственно; по способу Розебома — длиной отрезков  $OA_1 = OA_2 = B_2C = C_2B = A_1A_2$ ;  $OB_1 = OB_2 = C_1A = A_1C = B_1B_2$ ;  $OC_1 = OC_2 = B_1A = A_2B = C_1C_2$  (рис. 4.9, б).

Оба способа приводят к одинаковому результату, поскольку в равностороннем треугольнике высоты и стороны пропорциональны друг другу.

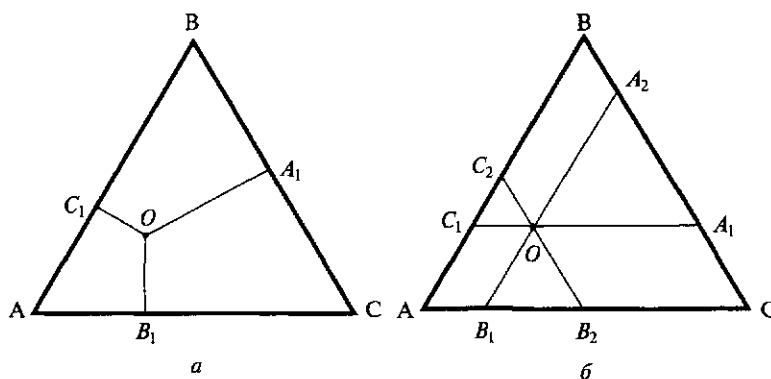


Рис. 4.9. Треугольник состава трехкомпонентной системы по Гиббсу (а) и Розебому (б)

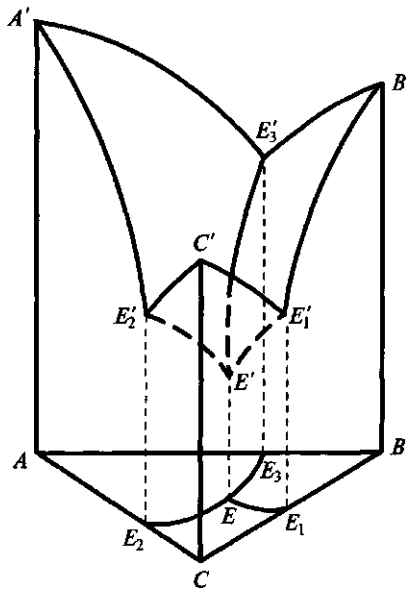


Рис. 4.10. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с полным отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии при  $p = \text{const}$

ной взаимной растворимостью в жидком состоянии и абсолютно взаимно не растворимы в твердом состоянии, изображена на рис. 4.10. Компоненты А, В, С не имеют полиморфных модификаций и не образуют химических соединений. Состав системы изображен по методу Гиббса—Розебома с помощью равностороннего треугольника АВС. При постоянном давлении диаграмма состояния изображается в виде треугольной призмы, основанием которой служит треугольник состава, а по высоте отложены значения температуры.

Боковые ребра призмы  $AA'$ ,  $BB'$ ,  $CC'$  отображают состояние индивидуальных компонентов А, В, С; точки  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  — температура плавления соответствующего компонента. Каждая из боковых граней трехгранной призмы  $AA'E_3B'B$ ,  $BB'E_1C'C$ ,  $AA'E_2C'C$  — плоская диаграмма состояния двухкомпонентной системы А—В, В—С, А—С соответственно. Точки  $E'_1$ ,  $E'_2$ ,  $E'_3$  — точки двойных эвтектик.

Точки, расположенные внутри объемной диаграммы, соответствуют трехкомпонентной системе А—В—С различного состава при различных температурах.

Поверхности  $A'E_3E'E'_2$ ,  $B'E_1E'E'_3$ ,  $C'E_2E'E'_1$  образуют поверхность ликвидуса — геометрическое место точек, соответствующих тем сочетаниям составов и температур, при которых малейшее

Изобразив состав трехкомпонентной системы одним из указанных способов, проводят перпендикуляры к плоскости треугольника составов, откладывают на них, например, температуру, при которой происходит окончательное расплавление (растворение) смесей и компонентов; затем соединяют концы перпендикуляров поверхностями и получают объемную диаграмму состав—свойство трехкомпонентной системы. Рассекая объемную диаграмму рядом плоскостей, параллельных плоскости треугольника составов, получают в сечении линии, каждая из которых соответствует определенному значению свойства. Ортогональные проекции этих линий на диаграмму составов дают плоскую диаграмму состав — свойство.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы, компоненты А, В, С которой обладают пол-

понижение температуры приводит к началу кристаллизации чистых компонентов.

Поверхность ликвидуса состоит из трех отдельных поверхностей, соответствующих выделению чистых компонентов А, В, С. Самые высокие точки этих поверхностей лежат на ребрах призмы и соответствуют точкам плавления чистых компонентов. Чем богаче система остальными компонентами, тем дальше лежит ее фигуративная точка от ребра чистого компонента и тем ниже ее температура плавления.

Выше поверхности ликвидуса находится одна жидкая фаза — расплав компонентов А, В, С.

Линии пересечения частей поверхности ликвидуса (полей компонентов)  $E_1'E'$ ,  $E_2'E'$ ,  $E_3'E'$  представляют собой линии равновесий соответственно расплав — твердые В + С, расплав — твердые А + С, расплав — твердые А + В. Эти линии начинаются на гранях призмы в эвтектических точках двухкомпонентных систем и идут вниз внутрь призмы. При малейшем понижении температуры из расплава, фигуративная точка которого расположена на линиях  $E_1'E'$ ,  $E_2'E'$ ,  $E_3'E'$ , одновременно кристаллизуются два твердых чистых компонента: В + С, А + С, А + В соответственно.

Все три поля и линии двойных эвтектик  $E_1'E'$ ,  $E_2'E'$ ,  $E_3'E'$  пересекаются в одной точке  $E'$  — точке тройной эвтектики. Расплав, отвечающий этой точке, насыщен одновременно тремя компонентами. При достижении температуры, отвечающей точке  $E'$  (вернее, ниже ее на бесконечно малую величину), из расплава эвтектического состава одновременно кристаллизуются три твердые фазы — компоненты А, В, С. Эвтектическая точка  $E'$  является самой низкой точкой поверхности ликвидуса и, следовательно, отвечает самой низкоплавкой смеси для данной системы.

Горизонтальная поверхность, проходящая через точку тройной эвтектики, является поверхностью солидуса (на рис. 4.10 не показана). Ниже температуры тройной эвтектики система представляет собой три твердые фазы — компоненты А, В, С в различных соотношениях.

Пространство между поверхностями ликвидуса и солидуса — гетерогенные системы, состоящие из твердых кристаллов и расплава. Это пространство можно разделить на шесть подпространств (на рис. 4.10 они не показаны): три из них отвечают кристаллизации двухкомпонентных систем А — В, В — С, А — С; три — кристаллизации чистых компонентов А, В, С. Подпространства кристаллизации чистых компонентов лежат под соответствующими полями поверхности ликвидуса, а подпространства одновременной кристаллизации двух компонентов располагаются еще ниже и ограничиваются снизу поверхностью солидуса.

В общем случае кристаллизация расплавленной трехкомпонентной системы происходит следующим образом: охлаждение жидко-

сти, кристаллизация одного из компонентов (первичная кристаллизация), одновременная кристаллизация двух компонентов (вторичная кристаллизация), одновременная кристаллизация трех компонентов (третичная (эвтектическая) кристаллизация), охлаждение отвердевшей смеси. Однако в зависимости от состава исходного расплава какое-либо звено этого процесса может отсутствовать.

Как и в случае двухкомпонентных систем, случай кристаллизации компонентов в чистом виде является предельным, так как способность к образованию твердых растворов — общее свойство твердого вещества. Однако при незначительной растворимости в твердом состоянии можно считать, что твердые растворы либо совсем отсутствуют, либо область их распространения настолько мала, что ими можно пренебречь.

Примерами трехкомпонентных систем с практически полным отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии являются  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Bi} - \text{Sn} - \text{Pb}$ ,  $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{Cd}$ .

#### Контрольные вопросы

1. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия?
2. Дайте определение понятиям «компонент», «фаза», «число термодинамических степеней свободы системы».
3. Сформулируйте правило фаз Гиббса для системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура.
4. Изобразите схематически диаграмму состояния воды в координатах  $p - T$  и укажите области существования фаз. Что характеризует тройная точка на диаграмме состояния? Какими точками начинается и заканчивается линия зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры?
5. Укажите максимальное число фаз однокомпонентной системы, которые могут одновременно находиться в состоянии термодинамического равновесия.
6. Напишите уравнение Клапейрона — Клаузиуса в дифференциальной форме для равновесий жидкость — пар и кристаллы — пар.
7. Путем анализа уравнения Клапейрона — Клаузиуса объясните, почему давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами всегда растет при увеличении температуры.
8. Изобразите схематически график, которым необходимо воспользоваться, и напишите формулу, по которой можно графически рассчитать теплоту парообразования жидкости в небольшом интервале температуры.
9. Давление пара над серной кислотой при температуре 451 К равно 666 Па, а при температуре 484,5 К — 2666 Па. Определите теплоту парообразования серной кислоты, считая ее постоянной в указанном интервале температуры. (Ответ: 75,2 кДж/моль.)
10. Зависимость давления [Па] насыщенного пара от температуры над жидким  $\text{TiCl}_4$  описывается уравнением  $\ln p = 19,688 - 3335/T$ . Рассчитайте энтальпию и энтропию парообразования одного моля тетрахлорида титана при нормальной температуре кипения. (Ответ:  $\Delta H_{\text{пар}} = 27,7$  кДж/моль,  $\Delta S_{\text{пар}} = 68$  Дж/(моль · К).)

## ГЛАВА 5

### РАСТВОРЫ

---

#### 5.1. Общая характеристика. Классификация растворов

В развитие теории растворов внесли вклад многие исследователи. Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд придерживались физической точки зрения на природу растворов, Д. И. Менделеев — химической.

Физическая теория растворов опиралась на экспериментальные данные, полученные при изучении свойств разбавленных растворов, в которых частицы растворенного вещества и растворителя практически не взаимодействуют между собой. Согласно этой теории растворитель рассматривается как химически индифферентная среда, в которой равномерно распределены частицы растворенного вещества. При этом предполагается отсутствие межмолекулярного взаимодействия как между частицами растворенного вещества, так и между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества (подобно тому, как это предполагается в идеальных газовых смесях). Свойства таких разбавленных растворов зависят главным образом от концентрации растворенных веществ, а не от их природы. Это так называемые *коллигативные свойства*: осмотическое давление, понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Согласно химической теории растворов растворение рассматривается как разновидность химического процесса, характеризующегося взаимодействием частиц смешиваемых компонентов. Д. И. Менделеев на основании экспериментальных фактов выдвинул предположение о наличии взаимодействия между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя, в результате которого образуются нестойкие соединения переменного состава, называемые сольватами, а в случае водных растворов — гидратами. Главную роль в образовании таких соединений играют межмолекулярные силы и, в частности, водородная связь.

В настоящее время единая теория растворов не создана. В современной практике признается необходимость учета как физических, так и химических взаимодействий между всеми частицами, имеющимися и образующимися в растворе.

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 межмолекулярных взаимодействий между компонентами раствора.

*Раствором* называют термодинамически устойчивую гомогенную систему переменного состава, состоящую не менее чем из двух компонентов. Гомогенность обеспечивается равномерным распределением каждого компонента в массе другого в виде молекул, атомов и ионов. Переменность состава означает, что состав раствора может непрерывно изменяться в определенных пределах. От химических соединений растворы отличаются непостоянством состава и отсутствием кратных отношений.

Растворы можно различать по агрегатному состоянию — твердые, жидкие и газообразные. Твердыми растворами являются многие сплавы, например, металлов друг с другом. К жидким растворам относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями. Газообразными растворами являются газовые смеси, например воздух.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Поэтому деление компонентов на растворитель и растворенное вещество принципиального значения не имеет. Обычно *растворителем* называют компонент раствора, который находится в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, а *растворенным веществом* — компонент, взятый в недостатке. Если один из компонентов раствора при данных условиях является жидкостью, а другие — твердыми или газообразными веществами, то растворителем считают жидкость (характеристики растворителя принято отмечать индексом 1, растворенных веществ — индексами 2, 3, ...).

В этой главе будут рассматриваться жидкие растворы — системы весьма разнообразные по своей природе и характеру межмолекулярного взаимодействия.

Растворы могут быть классифицированы по числу компонентов (двухкомпонентные (бинарные), трехкомпонентные (тройные) и т. д.); в зависимости от концентрации растворенного вещества (ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные).

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*; раствор, в котором можно растворить дополнительное количество данного вещества, — *ненасыщенным*. Насыщенный раствор содержит максимально возможное (для данных условий) количество вещества. Концентрация насыщенного раствора (*растворимость*) для данного вещества при строго определенных условиях (при данной температуре в данном растворителе) — величина постоянная. Раствор,

содержащий растворенного вещества больше, чем его должно быть в данных условиях в насыщенном растворе, называют *пересыщенным*. Пересыщенные растворы представляют собой неустойчивые неравновесные системы, для которых характерен самопроизвольный переход в равновесное состояние. При этом выделяется избыток растворенного вещества, и раствор становится насыщенным.

По относительному количеству растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на разбавленные и концентрированные. *Разбавленные* растворы — растворы с небольшим содержанием растворенного вещества, *концентрированные* растворы — растворы с большим содержанием растворенного вещества. Понятия разбавленный и концентрированный раствор являются относительными. Например, насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными.

В зависимости от характера растворителя различают водные и неводные растворы. Наиболее распространенным растворителем является вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

В зависимости от концентрации ионов водорода различают кислые, нейтральные и щелочные растворы.

В зависимости от того, электронейтральными или заряженными частицами являются компоненты растворов, их подразделяют на молекулярные (растворы неэлектролитов) и ионные (растворы электролитов). Характерной особенностью растворов электролитов является способность проводить электрический ток (ионная проводимость).

В соответствии с термодинамическими свойствами растворы подразделяют на те или иные классы, прежде всего на идеальные и неидеальные (реальные) растворы. В отличие от идеальных газов идеальные растворы существуют.

## 5.2. Способы выражения концентрации

Свойства раствора существенно зависят от его состава. Поэтому важной характеристикой раствора является концентрация его компонентов. Общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации.

1. *Мольная доля*  $X_i$  — число молей растворенного вещества  $n_i$  в одном моле раствора:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$

где  $\sum_i n_i$  — общее число молей.



Очевидно, что сумма мольных долей компонентов равна единице.

Если мольную долю  $X_i$  умножить на 100 %, получим концентрацию, выраженную в мольных процентах (мол. %).

Один моль раствора — такое количество раствора, в котором сумма чисел молей всех компонентов равна единице. В таком случае число молей компонента соответствует его мольной доле.

2. *Молярная концентрация*  $C_i$  — число молей  $n_i$  растворенного вещества  $i$  в одном литре раствора:

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

где  $V$  — объем раствора, л.

Размерность молярной концентрации — моль/л.

3. *Моляльная концентрация*  $m_i$  — число молей  $n_i$  растворенного вещества  $i$  в 1000 граммах растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} \cdot 1000,$$

где  $g_1$  — масса растворителя.

В отличие от молярной  $C$  моляльная  $m$  концентрация не зависит от температуры.

4. *Массовая доля*  $p_i$  — отношение массы растворенного вещества  $g_i$  к общей массе раствора  $\sum_i g_i$ :

$$p_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i}.$$

Если массовую долю  $p_i$  умножить на 100 %, получим концентрацию, выраженную в массовых процентах (мас. %).

Все концентрации связаны между собой и при необходимости можно перейти от одной концентрации к другой.

### 5.3. Термодинамическое условие образования раствора

Образование раствора из компонентов — процесс самопроизвольный. Как и в любом самопроизвольном процессе, протекающем в открытой системе при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , процесс растворения сопровождается убылью энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Процесс растворения будет протекать самопроизвольно то тех пор, пока в системе не установится равновесие ( $\Delta G = 0$ ). При равновесии химический потенциал индивидуального компонента и его химический потенциал в растворе равны.

#### 5.4. Термодинамические свойства идеальных растворов

С термодинамической точки зрения *идеальный раствор* определяют как раствор, обладающий при постоянных значениях давления и температуры следующими термодинамическими свойствами.

1. Изменение химического потенциала компонента раствора равно

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \Delta\mu_{i,см} = RT \ln X_i,$$

где  $X_i$  — мольная доля компонента (индекс «см» означает смешивание).

2. Образование идеального раствора происходит без изменения объема:  $\Delta V_{см} = 0$ .

3. Тепловой эффект процесса образования идеального раствора равен нулю:  $\Delta H_{см} = 0$ .

4. Изменение энтропии в процессе образования идеального раствора равно

$$\Delta S_{см} = -R \sum_i (X_i \ln X_i).$$

Поскольку мольные доли компонентов в растворе всегда меньше единицы ( $X_i < 1$ ), то  $\Delta S_{см} > 0$ , т.е. в процессе образования идеального раствора энтропия увеличивается. Изменение энтропии при образовании идеального раствора не зависит от химической природы компонентов, а является функцией состава раствора.

5. Изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора равно

$$\Delta G_{см} = RT \sum_i (X_i \ln X_i).$$

Поскольку мольные доли компонентов в растворе всегда меньше единицы ( $X_i < 1$ ), то  $\Delta G < 0$ , т.е. при образовании идеального раствора происходит уменьшение энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном характере процесса образования раствора. Из приведенного уравнения также видно, что изменение энергии Гиббса при образовании одного моля раствора не зависит от химической природы компонентов и представляет собой функцию состава раствора.

Формулы для  $\Delta S_{см}$  и  $\Delta G_{см}$  образования идеальных растворов совпадают с соответствующими формулами для смешивания идеальных газов (2.16) и (2.21).

Изменение энтальпии, внутренней энергии, объема, теплоемкости при образовании идеального раствора получают, складывая соответствующие величины, относящиеся к чистым компонентам.

График, построенный в координатах свойство—состав, представляет собой прямую линию.

Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из перечисленных выше условий, называют *неидеальными*.

### 5.5. Закон Рауля

Изучение растворов показало, что их свойства в значительной мере определяются характером межмолекулярного взаимодействия. При этом решающую роль играет соотношение энергий взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя между собой и друг с другом. Интенсивность таких взаимодействий может быть самой различной — от ничтожно слабой до весьма сильной. В идеальном растворе в отличие от идеальной газовой смеси между молекулами существует взаимодействие, но энергии взаимодействия между одинаковыми и различными молекулами примерно равны. Именно вследствие близости сил взаимодействия между одинаковыми и различными молекулами образование таких растворов не связано с изменением объема, а также не сопровождается тепловым эффектом. В идеальном растворе условия существования компонента практически не отличаются от условий его существования в индивидуальном состоянии. Естественно предположить, что условия испарения компонентов из жидких идеальных растворов не должны отличаться от испарения индивидуальных жидкостей. Конечно, уменьшение содержания каждого компонента в растворе вследствие взаимного разбавления вызовет понижение давления насыщенного пара компонента  $p_i$  над раствором по сравнению с давлением пара чистого вещества  $p_i^0$ . Чем больше вещества содержится в растворе, тем больше давление его насыщенного пара

$$p_i = kX_i,$$

где  $X_i$  — мольная доля компонента  $i$  в растворе;  $k = \text{const}$  — коэффициент пропорциональности.

При  $X_i = 1$ , что соответствует чистому веществу  $i$ , коэффициент  $k$  равен давлению насыщенного пара чистого компонента  $p_i^0$ .

Таким образом, парциальное давление пара компонента над раствором равно произведению его мольной доли в растворе на давление пара над чистым компонентом:

$$p_i = p_i^0 X_i.$$

Эту зависимость, экспериментально установленную в 1886 г. французским ученым Ф. Раулем, называют *законом Рауля*.

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля во всем диапазоне концентраций.

Примерами растворов, близких по свойствам к идеальным, являются растворы изомеров (гексана и изогексана), бензола и толуола, *n*-гексана и *n*-гептана, этилового и метилового спиртов.

Для идеального бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В, парциальное давление паров каждой из жидкостей равно соответственно

$$p_A = p_A^0 X_A, \quad p_B = p_B^0 X_B,$$

где  $p_A^0, p_B^0$  — давление паров чистых жидкостей при той же температуре;  $X_A, X_B$  — мольные доли компонентов в растворе.

Общее давление пара над раствором равно

$$p = p_A + p_B = p_A^0 X_A + p_B^0 X_B$$

или, поскольку  $X_A = 1 - X_B$ :

$$p = p_A^0 + X_B(p_B^0 - p_A^0).$$

Приведенные соотношения являются линейными относительно мольной доли. Поэтому на диаграмме, выражающей зависимость общего и парциальных давлений пара от состава раствора, им соответствуют прямые линии (рис. 5.1). Положение этих линий легко определяется по следующим точкам: при  $X_B = 0$  и  $X_A = 1$  (чистый компонент А) получаем  $p = p_A = p_A^0$  и  $p_B = 0$ ; при  $X_B = 1$  и  $X_A = 0$  получаем  $p = p_B = p_B^0$ .

Пар, находящийся в равновесии с раствором, содержит все компоненты раствора, т. е. сам является раствором. При этом равновесный парообразный раствор может быть неидеальным, даже если жидкий раствор считается идеальным.

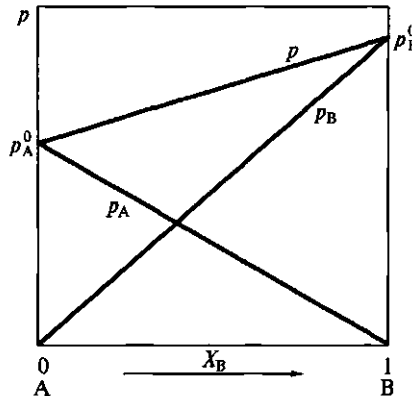


Рис. 5.1. Зависимость парциальных  $p_A, p_B$  и общего  $p$  давлений пара от состава идеального раствора при  $T = \text{const}$

## 5.6. Реальные растворы

Отклонения от закона Рауля проявляются в растворах веществ, сильно различающихся по свойствам. В таких растворах силы межмолекулярного взаимодействия могут существенно различаться. При этом если разнородные молекулы притягиваются слабее однородных, то смешивание веществ ослабляет общее молекулярное взаимодействие. В результате выход молекул из раствора в пар облегчается. Давление

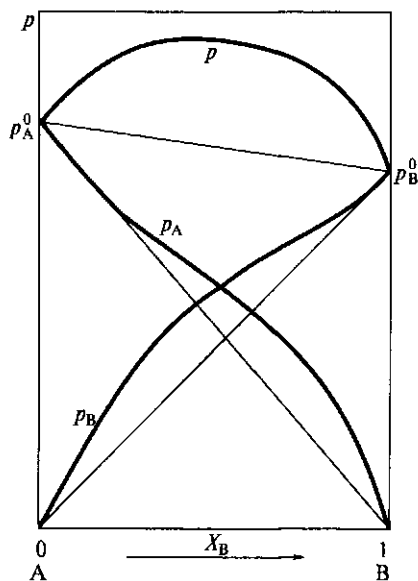


Рис. 5.2. Зависимость парциальных  $p_A$ ,  $p_B$  и общего  $p$  давлений пара от состава неидеального раствора (положительное отклонение от закона Рауля) при  $T = \text{const}$

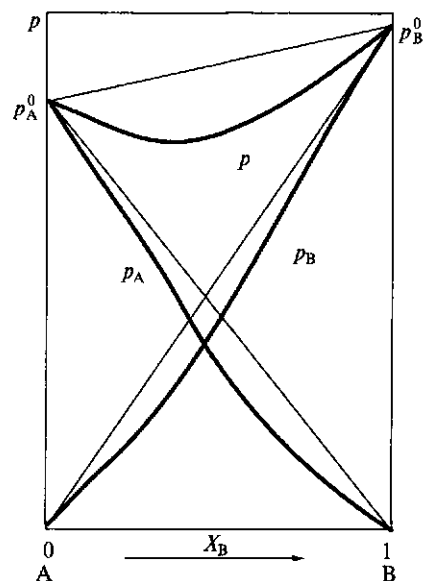


Рис. 5.3. Зависимость парциальных  $p_A$ ,  $p_B$  и общего  $p$  давлений пара от состава неидеального раствора (отрицательное отклонение от закона Рауля) при  $T = \text{const}$

пара в этом случае будет больше, чем следует из закона Рауля, т. е. наблюдается положительное отклонение от закона Рауля:

$$p_A > p_A^0 X_A, \quad p_B > p_B^0 X_B.$$

Экспериментальные данные показывают, что растворы, характеризующиеся положительным отклонением давления пара, образуются из чистых компонентов, как правило, с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ). Эти два свойства, естественно, связаны между собой, так как поглощение теплоты при образовании раствора приводит к уменьшению количества теплоты, необходимого для превращения жидкости в пар, что при прочих равных условиях облегчает процесс парообразования. Поэтому давление пара каждого компонента над раствором становится большим, чем в случае идеального раствора. В системах с положительным отклонением от закона Рауля химические потенциалы компонентов больше, чем они были бы в идеальном растворе данного состава. Примером раствора с положительным отклонением от закона Рауля является система метилдендиметилэфир (А) — сероуглерод (В) (рис. 5.2).

Если разнородные молекулы притягиваются сильнее однородных, то смешивание веществ усиливает общее межмолекулярное

взаимодействие и затрудняет выход молекул в пар. Результатом является отрицательное отклонение от закона Рауля:

$$p_A < p_A^0 X_A, \quad p_B < p_B^0 X_B.$$

Обычно растворы, характеризующиеся отрицательным отклонением давления пара, образуются из чистых компонентов с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). Вследствие этого теплота парообразования компонентов из раствора оказывается большей, чем чистого компонента. Поэтому давление насыщенного пара таких растворов оказывается меньшим, чем для идеального раствора. В системах с отрицательным отклонением от закона Рауля химические потенциалы компонентов меньше, чем они были бы в идеальном растворе того же состава. Примером раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля является система ацетон (А) — хлороформ (В) (рис. 5.3).

### 5.7. Предельно (бесконечно) разбавленные растворы

Закон Рауля применим для неидеальных растворов, если концентрация растворенного вещества очень мала по сравнению с концентрацией растворителя. Такие растворы называют *предельно (бесконечно) разбавленными*. Бинарный предельно разбавленный раствор определяется следующими условиями: ( $X_A \rightarrow 1, X_B \rightarrow 0$ ) или ( $X_B \rightarrow 1, X_A \rightarrow 0$ ) (здесь компоненты бинарной системы поочередно выступают в качестве растворителя).

В предельно разбавленных растворах молекулы растворенного вещества окружены большим числом молекул растворителя. Поэтому взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует. При добавлении в такой раствор растворителя (при постоянной температуре) не происходит изменения энтальпии.

Для систем с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля в области предельно разбавленных растворов закон Рауля применим при  $X_A \rightarrow 1$  или  $X_B \rightarrow 1$ . Термодинамика не может определить, до каких конкретно концентраций и с какой степенью точности поведение предельно разбавленного раствора отвечает законам идеальных растворов. Это решает опыт.

## 5.8. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучем растворителе

### 5.8.1. Закон Рауля для разбавленных растворов

Наблюдения Ф. Рауля относятся прежде всего к растворам нелетучих веществ в летучих растворителях. Если растворенное вещество В нелетуче, то над раствором присутствуют только пары рас-

творителя А. Для таких растворов закон Рауля применим только к растворителю

$$p_A = p_A^0 X_A.$$

Другая форма уравнения получается, если обе части уравнения разделить на  $p_A^0$  и вычесть из единицы:

$$1 - p_A/p_A^0 = 1 - X_A.$$

Учитывая, что  $1 - X_A = X_B$ , получаем

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = X_B \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p_A}{p_A^0} = X_B.$$

Таким образом относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Как следует из полученного уравнения, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором зависит только от концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором — одно из коллигативных свойств раствора.

Закон Рауля в форме  $\Delta p_A/p_A^0 = X_B$  для растворов нелетучих веществ в летучем растворителе сыграл большую роль в развитии химии. Из понижения давления пара растворителя вытекают важ-

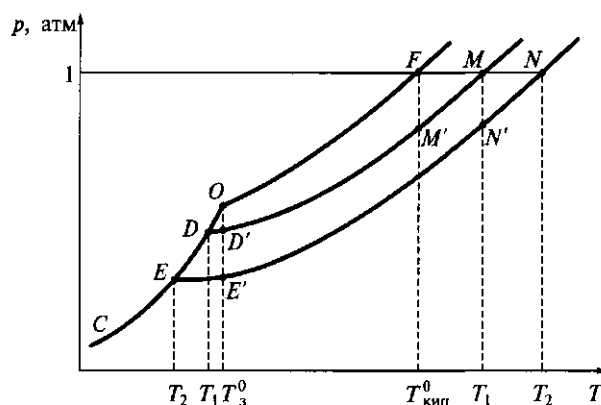


Рис. 5.4. Температурная зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым твердым растворителем (линия  $OC$ ), над чистым жидким растворителем (линия  $OF$ ), над разбавленными растворами (линии  $DM, EN$ ) (концентрация нелетучего вещества в растворе  $EN$  больше, чем в растворе  $DM$ )

ные закономерности, связанные с температурой кипения и кристаллизации растворов. Приблизительно эти закономерности можно вывести, анализируя диаграмму  $p - T$ , рассматривая в качестве растворителя воду. Это не влияет на общность полученных результатов.

На рис. 5.4 показана температурная зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым жидким (линия  $OF$ ) и твердым (линия  $OC$ ) растворителем, а также над растворами разных концентраций (линии  $DM$  и  $EN$ ). Как видно, для растворов кривые проходят ниже, чем для чистого растворителя, так как раствор обладает меньшим давлением насыщенного пара.

### 5.8.2. Температура кристаллизации разбавленных растворов. Криоскопия

Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при одной температуре. Кристаллы растворителя начинают выделяться при какой-то определенной температуре, затем по мере понижения температуры количество их растет, пока, наконец, не отвердевает весь раствор (мы рассматриваем случаи, когда при кристаллизации раствора первоначально выделяется только чистый твердый растворитель). Температурой начала кристаллизации называют температуру, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. (Температуру начала кристаллизации называют также температурой замерзания раствора.)

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда значения давления насыщенного пара растворителя над кристаллами и над раствором одинаковые, т.е. когда линия  $OC$  (см. рис. 5.4) пересекает линию давления пара раствора данной концентрации. Температура, отвечающая этому условию, должна быть более низкой, чем температура кристаллизации чистого растворителя. На рис. 5.4 температуре кристаллизации чистого растворителя отвечает точка  $O$ , а температурам начала кристаллизации растворов разной концентрации — точки  $D$  и  $E$ . Разность между температурами кристаллизации чистого растворителя  $T_3^0$  и раствора  $T_3$  называют понижением температуры замерзания:  $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ .

Рассматривая бесконечно разбавленные растворы, будем считать отвечающие им бесконечно малые участки  $OD$ ,  $DD'$ ,  $OE$ ,  $EE'$  линий  $OC$ ,  $DM$  и  $EN$  (см. рис. 5.4) прямолинейными. Из подобия треугольников  $DOD'$  и  $EOE'$  следует, что понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара и, следовательно, понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} m,$$

где  $m$  — моляльная концентрация раствора.



Коэффициент пропорциональности  $K_{кр}$  называют *криоскопической постоянной* (от греч. *kryos* — холод). Криоскопическая постоянная зависит только от свойств растворителя.

Можно показать, что для бесконечно разбавленных растворов

$$K_{кр} = \frac{R(T_3^0)^2 M_1}{1000 \Delta H_{пл}}$$

где  $T_3^0$  — температура кристаллизации растворителя;  $\Delta H_{пл}$  — теплота плавления растворителя;  $M_1$  — молярная масса растворителя.

Метод изучения свойств растворов, основанный на измерении температур кристаллизации, называют *криоскопией*.

### 5.8.3. Температура кипения разбавленных растворов.

#### Эбулиоскопия

*Температурой кипения* называют температуру равновесного фазового перехода жидкости в пар при постоянном давлении. Это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью (чистой или раствором) равно внешнему давлению. Если внешнее давление равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм), то температуру кипения называют *нормальной температурой кипения*.

Чтобы найти нормальную температуру кипения, на диаграмме  $p-T$  следует провести изобару, отвечающую давлению  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм). На рис. 5.4 нормальной температуре кипения чистого растворителя отвечает точка  $F$ , а нормальным температурам кипения растворов — точки  $M$  и  $N$ . Следовательно, растворение нелетучего вещества повышает температуру кипения раствора. При этом чем больше концентрация раствора, тем выше температура его кипения. Разность между температурами кипения раствора  $T_{кип}$  и чистого растворителя  $T_{кип}^0$  называют повышением температуры кипения:  $\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$ .

Для бесконечно разбавленных растворов бесконечно малые участки  $MM'$ ,  $NN'$  (см. рис. 5.4) можно считать прямолинейными. Тогда из подобия треугольников  $FMM'$  и  $FNN'$  следует, что повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{кип} = K_{эб} m,$$

где  $m$  — моляльная концентрация раствора;  $K_{эб}$  — эбулиоскопическая постоянная, зависящая только от свойств растворителя.

*Эбулиоскопическая постоянная* равна (расчетному) повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в

1000 граммах растворителя, если бы раствор обладал свойствами идеального. Но для растворов таких концентраций закон Рауля не применим. Эбулиоскопическую постоянную можно вычислить по формуле

$$K_{эб} = \frac{RT_{н.т.к}^2 M_1}{1000 \Delta H_{пар1}},$$

где  $T_{н.т.к}$  — нормальная температура кипения;  $\Delta H_{пар1}$  — теплота парообразования растворителя;  $M_1$  — молярная масса растворителя.

Однако для практических целей следует использовать значения  $K_{эб}$ , найденные экспериментально.

Метод изучения свойств растворов, основанный на определении температур их кипения, называют *эбулиоскопией*.

#### 5.8.4. Применение криоскопии и эбулиоскопии для определения молярной массы растворенного вещества

Криоскопический и эбулиоскопический методы определения молярной массы растворенного вещества заключаются в точном (до тысячных долей градуса) определении изменения температуры  $\Delta T_3$  или  $\Delta T_{кип}$ . При этом растворенные вещества должны существовать в растворе в виде простых молекул, не диссоциировать и не образовывать ассоциатов. Наиболее широко применяется для этой цели криоскопия, так как криоскопические постоянные больше эбулиоскопических и эффект понижения температуры замедления также больше. Эбулиоскопический метод имеет ограничения вследствие возможной диссоциации веществ при нагревании.

Пусть в  $g_1$  граммах растворителя растворено  $g_2$  грамма вещества, молярную массу  $M_2$  которого требуется определить. Это значит, что в  $g_1$  граммах растворителя содержится  $g_2/M_2$  молей растворенного вещества, а на 1000 граммов растворителя должно приходиться  $g_2 \cdot 1000 / (M_2 g_1)$  молей растворенного вещества. Это и есть молярная концентрация раствора. Подставляя это выражение в соответствующую формулу, получаем

$$\Delta T_3 = K_{кр} m = \frac{K_{кр} g_2 \cdot 1000}{M_2 g_1},$$

откуда

$$M_2 = \frac{K_{кр} g_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 g_1}.$$

Это уравнение дает возможность, применяя растворитель с известной криоскопической постоянной и измеряя  $\Delta T_3$ , определить молярную массу растворенного вещества.

#### 5.8.5. Осмотическое давление разбавленного раствора

*Осмоз* — тенденция чистого растворителя проникать в раствор, отделенный от него мембраной, проницаемой для растворителя, но не проницаемой для растворенного вещества. Такую мембрану называют полупроницаемой. Осмос можно наблюдать, отделив водный раствор сахара от чистой воды мембраной из целлюлозы. Мембрана пропускает молекулы воды, но не пропускает молекулы сахара. Хотя молекулы воды могут проникать через такую полупроницаемую перегородку в обе стороны, скорость их проникновения в раствор больше, чем в обратном направлении. Осмос вызывает проникновение воды в раствор и, следовательно, объем раствора увеличивается. Поток растворителя можно остановить, приложив к раствору давление, которое называют осмотическим. *Осмотическое давление* равно давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от раствора полупроницаемой мембраной. Осмотическое давление можно измерить с высокой точностью. Соответствующие измерения, проведенные для большого числа растворов различных веществ при разных концентрациях и температурах, позволили найти зависимость осмотического давления от этих параметров. Для разбавленных растворов эту зависимость установил Я. Вант-Гофф (1884), который обработал экспериментальные данные, полученные немецким ботаником В. Пфендером (1877). Эта зависимость может быть представлена соотношением

$$\pi = CRT,$$

где  $\pi$  — осмотическое давление;  $C$  — молярная концентрация растворенного вещества;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Приведенное уравнение применимо к разбавленным растворам (за исключением растворов электролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация). Для разбавленных растворов осмотическое давление не зависит от вида растворителя и растворенного вещества и при данной температуре определяется только концентрацией растворенного вещества. Для растворов электролитов в уравнение вводится изотонический коэффициент  $i$ .

Уравнение, полученное Я. Вант-Гоффом, по форме совпадает с уравнением состояния идеальных газов, если его записать относительно давления

$$p = \frac{n}{V} RT = CRT.$$

Это позволило Я. Вант-Гоффу сделать заключение о том, что осмотическое давление равно давлению, которым обладало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало такой же объем, который занимает раствор. Однако это только формальное сходство, поскольку механизм теплового движения в газе и жидкости не одинаков.

Существуют и другие уравнения, связывающие осмотическое давление с концентрацией раствора.

Следует обратить внимание на то, что осмотическое давление может достигать высоких значений. Так, при температуре 273 К даже для такой малой концентрации, как 1 моль растворенного вещества в 22,4 л раствора, осмотическое давление составляет 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Осмоз играет важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Измерение осмотического давления используют для определения молярной массы растворенного вещества.

#### 5.8.6. Разбавленные растворы электролитов. Изотонический коэффициент

*Электролитами* называют вещества, которые в растворе распадаются на *ионы* — заряженные частицы, способные самостоятельно существовать в растворе. Важной особенностью растворов электролитов является их способность проводить электрический ток.

В растворах электролитов все рассмотренные ранее эффекты, а именно: понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения раствора, осмотическое давление разбавленных растворов — проявляются в большей степени, чем для растворов неэлектролитов той же концентрации. Причиной этого является электролитическая диссоциация. Ионы в растворе действуют как отдельные частицы. В соответствии с этим следует ожидать, что рассмотренные эффекты должны зависеть от общей концентрации молекул и ионов в растворе.

Общая концентрация частиц в растворе электролита в свою очередь зависит от степени диссоциации  $\alpha$  и числа образующихся ионов.

Пусть в растворе диссоциирует молекула  $K_{v_+}A_{v_-}$  на  $v_+$  катионов  $K^{z_+}$  и  $v_-$  анионов  $A^{z_-}$ :  $K_{v_+}A_{v_-} \rightleftharpoons v_+K^{z_+} + v_-A^{z_-}$  (общее число ионов равно  $v = v_+ + v_-$ ). Например, для реакции  $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$  имеем  $v_+ = 2$ ,  $v_- = 3$ ,  $v = 5$ .

*Степень диссоциации  $\alpha$*  — отношение числа распавшихся молекул к исходному числу молекул. Если  $\alpha$  — степень диссоциации, то  $(1 - \alpha)$  — доля нераспавшихся молекул. При исходной концентрации электролита  $C$  концентрация нераспавшихся молекул составит  $C(1 - \alpha)$ , а число катионов и анионов — соответственно  $v_+ C\alpha$  и  $v_- C\alpha$ . Для  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  концентрация катионов  $\text{Al}^{3+}$  равна  $2C\alpha$ , анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  —  $3C\alpha$ .

Суммарная концентрация молекул и ионов в растворе составит  $C(1 - \alpha) + v_+ C\alpha + v_- C\alpha = C(1 - \alpha) + C\alpha v = C[1 + \alpha(v - 1)] = Ci$ , где  $i = 1 + \alpha(v - 1)$ .

Коэффициент  $i$  получил название *изотонического коэффициента (коэффициента Вант-Гоффа)*.

Для бинарного одно-однозначного электролита (так называют электролит, образующий однозарядные катион и анион), например  $\text{NaCl}$ , или двух-двухзначного, например  $\text{CuSO}_4$ , получим  $v = 2$ ,  $i = 1 + \alpha$ ; для одно-двухзначного электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  $v = 3$ ,  $i = 1 + 2\alpha$ ; для одно-трехзначного электролита  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :  $v = 4$ ,  $i = 1 + 3\alpha$ ; для трех-двухзначного электролита  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :  $v = 5$ ,  $i = 1 + 4\alpha$  и т. д.

Очевидно, что изотонический коэффициент зависит от концентрации раствора и возрастает по мере ее уменьшения, стремясь при этом к определенному для каждого электролита значению, отвечающему полной диссоциации молекул на ионы.

Я. Вант-Гофф ввел поправку  $i$ , связанную с диссоциацией, в уравнения для свойств разбавленных растворов

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = X_2 = \frac{in_2}{in_2 + n_1}, \quad \Delta T_3 = iK_{\text{кр}}m, \quad \Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{об}}m, \quad \pi = iCRT.$$

Эти соотношения позволяют определить степень диссоциации раствора электролита, измеряя различные свойства разбавленных растворов. Поскольку степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом и числом ионов электролита соотношением

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1},$$

достаточно рассчитать изотонический коэффициент, чтобы найти  $\alpha$ . Изотонический коэффициент определяют как отношение найденного опытным путем свойства разбавленного раствора электролита к рассчитанному, например  $i = \Delta T_3^{\text{опыт}} / \Delta T_3^{\text{расчет}}$ .

## 5.9. Неидеальные (реальные) растворы. Активность

Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных растворов, называют *неидеальными (реальными)* растворами.

В неидеальных растворах концентрация перестает быть параметром, однозначно характеризующим раствор.

Для сохранения простой формы термодинамических уравнений Г. Льюисом (1907) было введено понятие *эффективной концентрации* (или *активности*). Согласно Г. Льюису активность, а не стехиометрическая концентрация, является мерой реального действия вещества при любом установившемся равновесии. Можно сказать, что активность — это эффективная концентрация, при которой идеальный раствор приобретает термодинамические свойства реального раствора. Использование активности вместо концентрации исключает необходимость поиска новых уравнений, характеризующих поведение реальных растворов. Замена концентрации на активность позволяет применять для реальных растворов все уравнения, установленные для идеальных растворов. Так, замена концентрации на активность в уравнении химического потенциала для компонента идеального раствора делает его справедливым для компонента реального раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

где  $a_i$  — активность  $i$ -го компонента в растворе.

Активность связана с концентрацией уравнением

$$a_i = \gamma_i X_i,$$

где  $X_i$  — мольная доля;  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента.

Коэффициенты активности определяют опытным путем.

Очевидно, что значения коэффициентов активности зависят от способа выражения концентрации (мольная доля, молярность, моляльность). В разбавленных растворах коэффициенты активности равны (или почти равны) друг другу.

Активность чистого вещества равна единице и, следовательно, коэффициент активности также равен единице.

## **5.10. Давление насыщенного пара над раствором летучих компонентов**

### **5.10.1. Диаграмма давление пара—состав**

Если раствор образован двумя летучими жидкостями, то пар, находящийся в равновесии с раствором, содержит оба компонента. Экспериментально установлено, что состав пара в общем случае отличается от состава жидкости, с которой он находится в равновесии. При этом было бы ошибкой считать такое несовпадение

проявлением неидеальности или отклонением от закона Рауля. Наоборот, как раз в случае больших отклонений от закона Рауля наблюдаются случаи совпадения состава пара и жидкости. Количественное соотношение между составами раствора и пара, находящихся в равновесии, можно установить для идеальных растворов и пара, подчиняющегося законам идеальных газов.

Парциальное давление пара компонента связано с его мольной долей в жидкой фазе законом Рауля, а с его мольной долей в паровой фазе — законом Дальтона:

$$p_A = p_A^0 X_A^* = p X_A^n,$$

$$p_B = p_B^0 X_B^* = p X_B^n.$$

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$\frac{X_A^n}{X_B^n} = \frac{X_A^* p_A^0}{X_B^* p_B^0}.$$

Из последнего уравнения следует, что состав пара равен составу жидкости, только когда компоненты обладают одинаковым давлением пара в чистом состоянии, т.е. при  $p_A^0 = p_B^0$ . К таким редким случаям относятся, например, смеси оптических изомеров. В остальных случаях состав пара отличается от состава раствора и тем в большей степени, чем больше различаются давления пара над чистыми компонентами. Так, если идеальный раствор содержит равные количества обоих компонентов:  $X_A^* = X_B^* = 0,5$ , то

$$\frac{X_A^n}{X_B^n} = \frac{p_A^0}{p_B^0},$$

т.е. если  $p_B^0 > p_A^0$ , то  $X_B^n > X_A^n$ ; следовательно, пар богат более летучим компонентом. Условимся именно этот компонент в дальнейшем называть компонентом В.

Если пары идеального раствора подчиняются законам идеальных газов, то зависимость общего давления пара над раствором от состава паровой фазы может быть найдена по закону Дальтона. На рис. 5.5 представлена зависимость давления пара над раствором (при постоянной температуре) от состава идеального раствора (жидкой фазы) — прямая линия  $p_A^0 p_B^0$  — и от состава пара (идеального газа) — кривая  $p_A^0 M p_B^0$ .

Изображенные на рис. 5.5 зависимости называют фазовой диаграммой (или диаграммой давление пара — состав).

Выше линии  $p_A^0 p_B^0$  находится только жидкость (фигуративная точка в этой области характеризует состав жидкой фазы при данном давлении); ниже кривой  $p_A^0 M p_B^0$  — область ненасыщенного (пере-

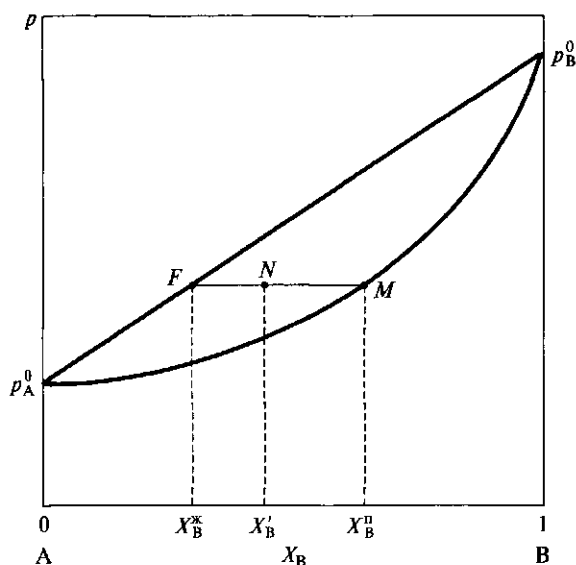


Рис. 5.5. Диаграмма давление пара—состав бинарного раствора при  $T = \text{const}$

гретого) пара; между линией  $p_A^0 p_B^0$  и кривой  $p_A^0 M p_B^0$  — область гетерогенной системы, состоящей из двух равновесных фаз — раствора и насыщенного пара. Состав этих равновесных фаз определяется координатами точек пересечения изобары с линиями давления пара. Так, система, характеризуемая точкой  $N$ , состоит из двух равновесных фаз, состав которых определяют точки  $F$  и  $M$ . Точка  $F$ , лежащая на линии зависимости давления насыщенного пара от состава жидкости, характеризует состав раствора  $X^*$ ; точка  $M$ , лежащая на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава пара, — состав равновесного с раствором пара  $X^N$ .

Фазы, находящиеся в равновесии, называют сопряженными; точки  $F$ ,  $M$ , отвечающие составу равновесных фаз, также называют сопряженными. Отрезок прямой, соединяющий сопряженные точки  $F$ ,  $M$ , называют нодой.

### 5.10.2. Диаграмма температура кипения — состав

Наряду с диаграммами давление пара—состав при постоянной температуре часто применяют диаграммы температура кипения—состав при постоянном давлении (например, при давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па).

Диаграмма температура кипения—состав приведена на рис. 5.6. Она соответствует системе, рассмотренной на рис. 5.5. Компо-



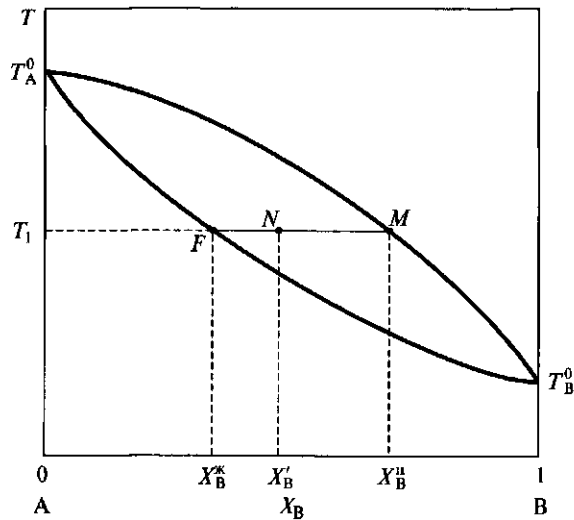


Рис. 5.6. Диаграмма температура кипения — состав бинарного раствора при  $p = \text{const}$

нент А, обладающий при температуре  $T$  меньшим давлением насыщенного пара, имеет более высокую температуру кипения, а компонент В — более низкую. Сама диаграмма температура кипения — состав представляет собой несколько искаженное зеркальное подобие диаграммы давление пара — состав.

На рис. 5.6 кривая  $T_A^0 FT_B^0$  представляет зависимость температуры кипения от состава раствора при постоянном давлении (линия кипения, или линия жидкости). Ниже этой линии располагается область устойчивого существования одной жидкой фазы. Линия  $T_A^0 MT_B^0$  представляет зависимость температуры кипения от состава пара (линия конденсации, или линия пара). Выше этой линии располагается область перегретого пара. Между линиями  $T_A^0 FT_B^0$  и  $T_A^0 MT_B^0$  расположена гетерогенная область. В этой области при температуре  $T_1$  будет кипеть жидкий раствор состава  $X_B^*$ ; пар, равновесный с этим раствором, имеет состав  $X_B''$ .

Для систем, не подчиняющихся закону Рауля, диаграммы давление пара — состав и температура кипения — состав строят по экспериментальным данным.

Для систем со значительным отклонением от закона Рауля линии зависимости давления насыщенного пара от состава имеют максимум (при положительном отклонении) или минимум (при отрицательном отклонении). Системы, имеющие максимум на линиях давления пара, имеют минимум на линиях температуры кипения, и наоборот. На рис. 5.7 представлены типичные диаграммы давление пара — состав и температура кипения — состав.

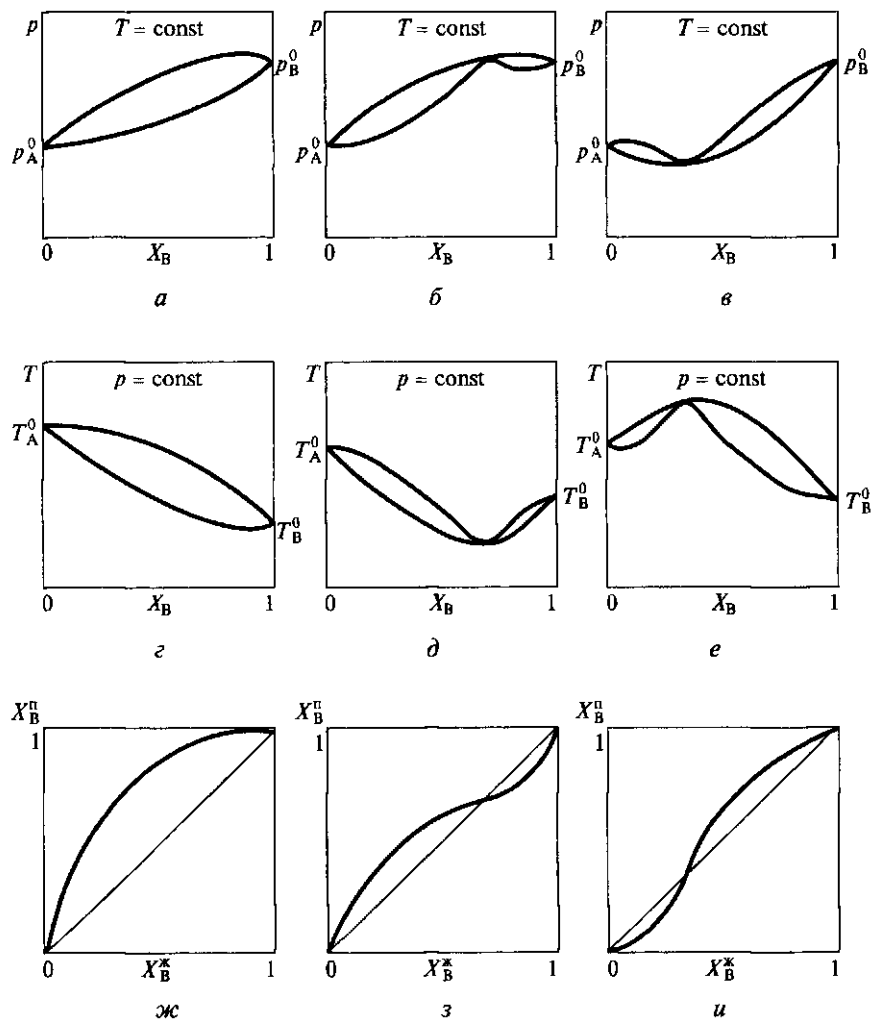


Рис. 5.7. Диаграммы равновесия бинарной системы без азеотропа (а, г, ж) и с азеотропом (б, в, д, е, з, и):

а—в — давление пара—состав; г—е — температура кипения—состав; ж—и — состав жидкости—состав пара

Смеси, отвечающие экстремальным точкам, называют *азеотропными* (или нераздельно кипящими). Они кипят как одно целое при постоянной температуре и не разделяются путем перегонки. Линии жидкости и пара на диаграммах давление пара—состав и температура кипения—состав в точках экстремумов не пересекаются, а соприкасаются (имеют общую касательную).

### 5.10.3. Диаграмма состав жидкости — состав пара

Экспериментальные данные также представляют в виде диаграммы состав жидкости — состав пара, причем обычно на осях откладывают содержание легколетучего компонента (рис. 5.7, *ж—и*). Тогда для систем без экстремальных точек (см. рис. 5.7, *ж*) получается кривая, соединяющая углы квадрата и отклоняющаяся вверх от диагонали. Это отклонение тем больше, чем больше различие в летучести жидкостей. Системы с азеотропными смесями (см. рис. 5.7, *з, и*) дают на графике пересечение с диагональю. Для любой точки диагонали абсцисса и ордината одинаковы между собой, т.е. эти точки отвечают азеотропным смесям, состав пара и состав раствора которых одинаковые.

### 5.10.4. Законы Гиббса — Коновалова

Первый закон Гиббса — Коновалова характеризует соотношение между составами равновесных жидкости и пара и влияние содержания того или иного компонента на общее давление пара.

В равновесной системе пар по сравнению с жидкостью относительно богаче тем компонентом, добавление которого к раствору повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения при данном давлении (*первый закон Гиббса — Коновалова*). Легко убедиться, что этот закон действительно соблюдается. Прибавление к системе компонента В увеличивает общее давление пара и уменьшает температуру кипения раствора (см. рис. 5.5, 5.6).

Второй закон Гиббса — Коновалова касается более частного случая — азеотропных смесей. В точках экстремумов на кривых общего давления пара (или температуры кипения) составы жидкости и пара совпадают (*второй закон Гиббса — Коновалова*) (см. рис. 5.7, *б, в, д, е, з, и*).

Некоторое время азеотропные смеси считали химическими соединениями, поскольку их температура кипения и состав остаются постоянными при заданном внешнем давлении, как индивидуальных веществ. Однако исследования влияния давления (или температуры) на состав азеотропных смесей показали, что состав смесей не остается постоянным. Азеотропные смеси нельзя разделить перегонкой, но для их разделения можно использовать другие методы.

### 5.10.5. Правило рычага

Диаграммы давление пара — состав и температура кипения — состав дают возможность оценить не только состав сосуществующих фаз, но и определить их количество, применяя правило ры-

чага. Это правило по форме совпадает с правилом рычага в механике, его используют для определения количества сосуществующих фаз по диаграммам, отражающим равновесие в гетерогенных системах.

Правило рычага можно применять, если на оси состава отложены мольные или массовые доли (проценты).

Если состав выражен в мольных долях (процентах), то для системы, состав которой изображает фигуративная точка  $N$  (см. рис. 5.5, 5.6), правило рычага записывают в форме

$$\frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{|FN|}{|NM|} = \frac{X_{\text{B}}^{\text{I}} - X_{\text{B}}^{\text{N}}}{X_{\text{B}}^{\text{N}} - X_{\text{B}}^{\text{II}}},$$

где  $n^{\text{I}}, n^{\text{II}}$  — число молей пара и жидкости соответственно.

Если состав раствора выражен в массовых долях, то количество фаз следует выражать в массовых единицах.

Таким образом, количество парообразной и жидкой фазы обратно пропорционально длине отрезков  $|NM|$ ,  $|FN|$ , на которые делит ноду  $FM$  фигуративная точка  $N$ , изображающая состав системы.

## 5.11. Разделение жидких бинарных растворов

### 5.11.1. Однократное испарение

Различие в составах паровой и жидкой фаз успешно используют в промышленной и лабораторной практике для разделения жидких растворов на чистые компоненты и для очистки загрязненных веществ.

Процесс однократного испарения проводят при постоянном составе. Будем нагревать раствор состава  $X_1$  от температуры  $T^*$  до  $T^{**}$  (рис. 5.8). При изобарном повышении температуры до  $T_{\text{н}}$  происходит нагревание раствора без изменения состава жидкой фазы. При достижении температуры кипения  $T_{\text{н}}$  появляется первый пузырек пара (состава  $Y_1$ ), более богатый легколетучим компонентом В, чем первоначально взятая жидкость. В процессе кипения жидкость обогащается менее летучим компонентом А, что вызывает увеличение его содержания в последующих порциях пара и повышение температуры кипения. Фигуративная точка, изображающая состав жидкой фазы, перемещается вверх по соответствующей кривой от  $A_1$  к  $A_2$ ; точка, изображающая состав пара, перемещается вверх по соответствующей кривой от  $B_1$  к  $B_2$ . Изменение составов жидкой и паровой фаз показано на рис. 5.8 стрелками. Так как процесс происходит без отвода пара, то отношение коли-

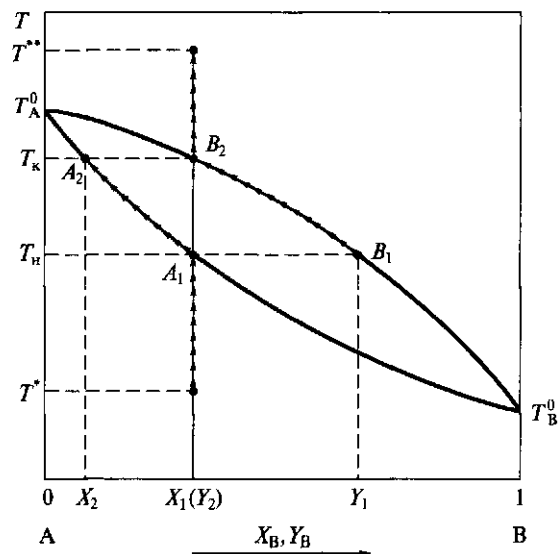


Рис. 5.8. Зависимость температуры кипения бинарного раствора от состава жидкости  $X$  и состава пара  $Y$  при  $p = \text{const}$

чества пара к количеству жидкости непрерывно увеличивается. При температуре  $T_k$  кипение заканчивается. Пар, образовавшийся из последней капельки жидкости, имеет состав  $Y_2$ , совпадающий с составом первоначально взятой жидкости, а микроскопический остаток жидкости (последняя капля) — состав  $X_2$ . От  $T_k$  до  $T^{**}$  происходит нагревание пара состава  $Y_2$ .

### 5.11.2. Простая перегонка

В случае простой перегонки нагревание жидкости сопровождается непрерывным отбором пара с его последующей конденсацией. В результате того, что пар постоянно отбирается для конденсации, на его место из жидкости поступают новые порции. Так как более летучий компонент  $B$  содержится в паре в относительно больших количествах по сравнению с жидкостью, его содержание в кипящей жидкости уменьшается, и она обогащается менее летучим компонентом  $A$ . Постоянный отбор пара сопровождается постепенным изменением состава жидкости, так что в результате можно получить некоторое количество почти чистого менее летучего компонента  $A$ . Легколетучий компонент  $B$  в процессе простой перегонки в чистом виде не выделяется. При простой перегонке полностью разделить смесь, состоящую из двух летучих компонентов, не представляется возможным, так как пар и жидкость содержат оба компонента. Разделение компонентов раствора пу-

тем простой перегонки удобно в тех случаях, когда компоненты сильно различаются по температурам кипения или когда требуется лишь обогащение смеси одним из компонентов. На практике обычно ограничиваются испарением части жидкости.

### 5.11.3. Фракционная перегонка

Значительно более эффективным методом разделения веществ является фракционная перегонка. Фракционная перегонка заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации. Исходную жидкую смесь нагревают до кипения, отбирают некоторое количество пара, конденсируют его и полученный конденсат вновь нагревают до кипения, отбирая пар нового состава, более богатого легколетучим компонентом.

Рассмотрим фракционную перегонку бинарного раствора без азеотропа (см. рис. 5.7, а, з). На рис. 5.9 представлена диаграмма температура—состав, иллюстрирующая процесс фракционной перегонки бинарного раствора, состоящего из менее летучего компонента А и более летучего компонента В. Для разделения исходный раствор состава  $X_0$  нагревают при постоянном давлении до кипения (фигуративная точка  $F_0$ ), при этом самая первая порция пара (первый пузырек) (фигуративная точка  $M_0$ ) имеет состав  $Y_0$ . По мере кипения и отбора пара как раствор, так и пар будут обогащаться менее летучим компонентом А. С началом кипения отбирают, конденсируя пар, первую фракцию. Прекращают отбор первой

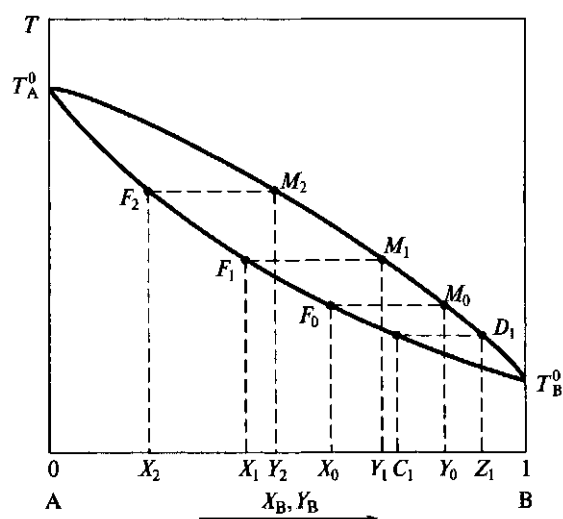


Рис. 5.9. Фракционная перегонка бинарного раствора при  $p = \text{const}$

фракции, когда состав жидкости будет равен  $X_1$  (фигуративная точка  $F_1$ ), а состав равновесного пара —  $Y_1$  (фигуративная точка  $M_1$ ). Таким образом, в процессе перегонки состав жидкого раствора изменится от  $X_0$  до  $X_1$ , а состав равновесного с этой жидкостью пара — от  $Y_0$  до  $Y_1$ . Следовательно, состав отобранной и сконденсированной первой фракции будет находиться между  $Y_0$  и  $Y_1$ . Отметим состав этого уже жидкого раствора точкой  $C_1$ . При кипении оставшейся жидкости (фигуративная точка  $F_1$ ) состава  $X_1$  получается пар, также обогащенный более летучим компонентом В. При изменении состава жидкого раствора от  $X_1$  до  $X_2$  состав пара меняется от  $Y_1$  до  $Y_2$ . Состав отобранной и сконденсированной второй фракции будет находиться между  $Y_1$  и  $Y_2$ . При дальнейшем кипении жидкость и отбираемые фракции обедняются компонентом А и обогащаются компонентом В, при этом температура кипения раствора повышается. Можно отобрать третью, четвертую и т. д. фракции, при этом кипящая жидкость по составу будет приближаться к чистому компоненту А. Последние капли кипящей жидкости содержат уже почти чистый компонент А. После разделения первоначального раствора на фракции проводим аналогичную перегонку этих фракций и в результате получаем набор новых фракций, обогащенных легколетучим компонентом В. Например, при закипании первой фракции состава  $C_1$  образующийся пар состава  $Z_1$  (фигуративная точка  $D_1$ ) в значительной степени обогащен компонентом В.

Таким образом, разгоняя отдельные фракции, объединяя фракции, близкие по составу, и подвергая их дальнейшему фракционированию, можно в конце концов получить в конденсате практически чистый компонент В, а в перегоняемой жидкости — чистый компонент А.

Однако, как уже отмечалось, это возможно, если на кривых давление пара — состав или температура кипения — состав нет экстремумов.

Если разделить диаграммы *б, в, д, е* (см. рис. 5.7) на две части вертикальной чертой: правее и левее азеотропа, станет ясно, что раствор произвольного состава можно путем перегонки разделить на азеотроп и один из компонентов. В системах с минимальной температурой кипения азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять тот компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропной. В системах с максимальной температурой кипения азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить чистый компонент, которым богаче исходная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять собой азеотропную смесь.

Разделить на компоненты азеотропные смеси можно специальными методами, связанными с изменением давления, добавлением третьего компонента или химическим связыванием одного из компонентов.

#### 5.11.4. Ректификация

На практике разделение смесей обычно проводят непрерывной фракционной перегонкой, называемой ректификацией, в ректификационных колоннах периодического или непрерывного действия.

*Ректификация* — это сложный неравновесный процесс, в ходе которого происходит непрерывный обмен веществом между находящимися в постоянном контакте друг с другом потоками жидкости и пара. При этом пар обогащается более летучим, а жидкость — менее летучим компонентом.

При периодической ректификации в нижнюю часть (куб) колонны, снабженной нагревательным устройством, загружают исходную смесь. Образующийся пар поднимается вверх навстречу движущейся вниз жидкости и конденсируется в дефлегматоре (холодильнике). Часть конденсата (флегма) возвращается на орошение в верхнюю часть колонны, а оставшаяся, обогащенная легколетучим компонентом жидкость отбирается.

При непрерывной ректификации предварительно нагретая разделяемая смесь непрерывно подается в среднюю часть колонны. Дистиллат отбирается из дефлегматора, а обедненный легколетучим компонентом остаток жидкости отводится из куба.

При конструировании ректификационных аппаратов стремятся к созданию как можно более развитой поверхности контакта между паром и жидкостью. Наиболее характерным типом таких аппаратов являются тарельчатые колонны. Наряду с тарельчатыми применяют насадочные колонны, заполненные различного вида насадками в виде керамических колец, спиралей и других тел, обеспечивающих большую по размеру и постоянно обновляемую поверхность контакта стекающей вниз жидкости с поднимающимися парами. Так как жидкость и пар движутся навстречу друг другу, при достаточной высоте колонны в ее верхней части может быть получен почти чистый легколетучий компонент, а оставшаяся жидкость представляет собой менее летучий компонент.

#### 5.12. Растворы газов в жидкостях. Закон Генри

По своей природе и свойствам растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов. Концентрация газов в этих растворах обычно незначительная, и растворы считаются разбавленными. Исключение составляют случаи, когда растворяемый газ взаимодействует с растворителем ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Малая концентрация раствора обычно приводит к сравнительно слабому отличию свойств раствора от свойств чистого растворителя. Растворение газа в жидкости называют *абсорбцией* газа жидкостью.



Растворимость газов зависит от природы растворяемого газа и растворителя, температуры, давления, присутствия в растворе различных веществ (особенно электролитов). Растворимость газов обычно характеризуют коэффициентом растворимости  $\alpha$  — объемом газа ( $\text{м}^3$ ), приведенного к давлению  $1,013 \cdot 10^5$  Па, поглощенного  $1 \text{ м}^3$  растворителя, или коэффициентом поглощения  $\beta$  — объемом газа ( $\text{м}^3$ ), приведенного к нормальным условиям, поглощенного  $1 \text{ м}^3$  растворителя:

$$\beta = \alpha \frac{273,15}{T}.$$

Растворимость различных газов в одном и том же растворителе при одинаковых условиях изменяется в широких пределах, и установить какую-либо закономерность не удастся. На растворимость газов влияет природа растворителя. Так, растворимость азота в органических растворителях выше, чем в воде. Газы, молекулы которых полярные, при прочих равных условиях растворяются в полярных растворителях лучше, чем в неполярных. Если сравнивать растворимость различных неполярных газов в неполярных растворителях, то газы, легче сжимаемые в чистом состоянии, обычно являются более растворимыми.

В присутствии электролитов растворимость газов в жидкостях уменьшается. Растворимость газов в водных растворах электролитов изучал И. М. Сеченов. Им установлено соотношение, связывающее концентрацию электролита в растворе и растворимость газа:

$$\ln \frac{X_0}{X} = kC,$$

где  $X_0$  — мольная доля газа в воде;  $X$  — мольная доля газа в растворе электролита концентрации  $C$ ;  $k$  — эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Приведенная зависимость была получена И. М. Сеченовым в связи с исследованием растворимости  $\text{CO}_2$  в крови. Уравнение Сеченова и в настоящее время используется для описания растворимости газов в водных растворах электролитов.

Уменьшение растворимости газов в присутствии солей называют высаливанием. Высаливающее действие повышается с ростом заряда и уменьшением радиуса иона.

При небольших давлениях растворимость газов в жидкостях с повышением температуры обычно уменьшается. При высоких давлениях растворимость газов в жидкостях с ростом температуры может увеличиваться. Например, с повышением температуры увеличивается растворимость водорода в жидком аммиаке.

Если газ химически не взаимодействует с растворителем, то зависимость растворимости от давления хорошо описывается законом Генри (1803):

$$p_2 = K_{\Gamma} X_2,$$

где  $p_2$  — парциальное давление растворяемого газа;  $X_2$  — мольная доля газа в растворе;  $K_{\Gamma}$  — константа Генри.

Уравнение можно представить в виде

$$X_2 = \frac{p_2}{K_{\Gamma}} = K' p_2, \quad K' = \frac{1}{K_{\Gamma}}.$$

Тогда закон Генри можно сформулировать следующим образом: при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе пропорциональна давлению этого газа над раствором.

Закон Генри применим при низких давлениях и малых концентрациях раствора. В системах с большой растворимостью газа заметные отклонения от закона Генри наблюдаются уже в области обычных давлений.

Если не касаться области высоких давлений, то растворимость газов всегда увеличивается с повышением давления, но не всегда пропорционально давлению. В области высоких давлений дальнейшее повышение давления не всегда приводит к росту растворимости.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением и обычно равна растворимости этого газа в чистом состоянии при давлении, равном его парциальному давлению в смеси.

Соотношения, выражающие растворимость газа в жидкостях, используют при рассмотрении различных процессов поглощения газов жидкостями, извлечения компонентов газовой смеси жидким поглотителем и обратных процессов — выделения растворенных газов.

### **5.13. Закон распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция**

Две нерастворимые друг в друге жидкости образуют два слоя. Если в эту систему ввести небольшое количество третьего компонента, растворимого в обеих жидкостях, то после достижения равновесия третий компонент будет присутствовать в каждом слое. Экспериментально установлено, что если концентрация третьего компонента невелика и размер его частиц в обеих фазах одинаков, увеличение количества третьего компонента в системе вызывает пропор-

циональное увеличение его концентрации в обеих фазах. Таким образом, для каждой данной температуры отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах — величина постоянная (закон распределения Нернста — Шилова):

$$\frac{C_1}{C_2} = K,$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  — концентрация третьего компонента в первой и второй жидкой фазе соответственно;  $K$  — коэффициент распределения.

Если растворенное вещество диссоциирует или образует ассоциаты хотя бы в одном из растворителей, то уравнение не выполняется даже для разбавленных растворов.

Распределение вещества между несмешивающимися растворителями лежит в основе экстракционного метода его извлечения.

*Экстракцией* называют извлечение растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя.

Закон распределения позволяет рассчитать количество вещества, извлекаемого в серии экстракций.

Пусть раствор объемом  $V$ , содержащий  $g_0$  экстрагируемого вещества, обрабатывают порциями экстрагента  $V_e$ , коэффициент распределения  $C_1/C_2 = K$ , число экстракций  $n$ .

Количество вещества, остающегося после каждой экстракции, обозначим  $g_i$  ( $g_1, g_2, g_3, \dots$ ). Тогда

$$C_1 = \frac{g_1}{V}, \quad C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_e}$$

и, следовательно:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1 V_e}{V(g_0 - g_1)} = K.$$

После преобразований получим

$$g_1 = g_0 \frac{KV}{KV + V_e}.$$

Повторяя операцию экстракции с таким же объемом  $V_e$  свежего растворителя, можно определить, что количество вещества в растворе  $g_2$ , остающегося после второй экстракции, равно

$$C'_1 = \frac{g_2}{V}, \quad C''_2 = \frac{g_1 - g_2}{V_e}, \quad \frac{C'_1}{C''_2} = \frac{g_2 V_e}{V(g_1 - g_2)} = K,$$

откуда

$$g_2 = g_1 \left( \frac{KV}{KV + V_e} \right) = g_0 \left( \frac{KV}{KV + V_e} \right)^2.$$

После  $n$  повторных экстракций одинаковым объемом  $V_e$  того же растворителя количество вещества  $g_n$ , остающегося в исходном растворе, определяется уравнением

$$g_n = g_0 \left( \frac{KV}{KV + V_e} \right)^n.$$

Количество экстрагированного вещества  $g_e$  составляет  $g_e = g_0 - g_n$ :

$$g_e = g_0 \left[ 1 - \left( \frac{KV}{KV + V_e} \right)^n \right].$$

Эти соотношения позволяют определить число экстракций, необходимых для достижения заданной полноты извлечения экстрагируемого вещества. Они показывают также, что более полная экстракция достигается при использовании экстрагента в виде отдельных порций, а не сразу всего количества растворителя.

Пусть 1 л водного раствора содержит 100 г вещества. Найдем, какое количество вещества останется в водном растворе после экстракции его 1 л растворителя, если экстракцию проводить однократно или четырьмя порциями; коэффициент распределения равен 0,2.

Находим, что при экстрагировании одной порцией экстрагента  $g_1 = 100 \cdot (0,2 \cdot 1 / (0,2 \cdot 1 + 1)) = 16,7$  г, при экстрагировании четырьмя порциями  $g_1 = 100 \cdot (0,2 \cdot 1 / (0,2 \cdot 1 + 0,25))^4 = 3,8$  г. Это отвечает степени извлечения 83,3 % и 96,2 % соответственно.

#### 5.14. Равновесие жидкость — пар для несмешивающихся жидкостей

Разумеется, совершенно несмешивающихся жидкостей не существует. Однако часто их взаимная растворимость настолько мала, что не имеет практического значения. Такие системы образованы фактически двумя чистыми жидкостями (двумя жидкими фазами) и паром (одной фазой). Общее давление пара взаимно нерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара чистых компонентов  $p = p_A^0 + p_B^0$ .

Температура кипения смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температуры кипения каждой из них и сохраняется постоянной, пока в системе имеется хотя бы небольшое количе-

ство обеих жидких фаз. На этом свойстве несмешивающихся жидкостей основана перегонка с водяным паром. Этот способ выделения или очистки органических веществ особенно целесообразно применять для малолетучих веществ (обладающих высокой температурой кипения) или разлагающихся при нормальной температуре кипения или даже ниже ее. Перегонка будет происходить при температуре, при которой сумма давлений насыщенных паров компонентов станет равной внешнему (в частности, атмосферному) давлению.

В общем случае при перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей А и В их относительное количество в конденсате определяется соотношением давлений  $p_A^0$  и  $p_B^0$  насыщенных паров при данной температуре и молярных масс  $M_A$  и  $M_B$  этих жидкостей. Обозначим  $n_A$ ,  $n_B$  — число молей этих компонентов;  $g_A$ ,  $g_B$  — массу (в граммах) компонентов, испарившихся из жидкости и собранных в конденсате. Зная, что

$$n = \frac{g}{M}, \quad \frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{X_A}{X_B} = \frac{n_A}{n_B},$$

можно получить соотношение, связывающее между собой массы обоих компонентов:

$$\frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{g_A M_B}{g_B M_A}.$$

Для перегонки с водяным паром, подставляя  $p_B^0 = p_{H_2O}$ ,  $g_B = g_{H_2O}$ ,  $M_B = M_{H_2O} = 18,02$ , получаем

$$\frac{g_{H_2O}}{g_A} = \frac{18,02 p_{H_2O}}{M_A p_A^0},$$

где левая часть выражает количество водяного пара (в массовых единицах), требуемое для перегонки единицы массы вещества, так называемый расходный коэффициент пара. Из этого уравнения видно, что пара требуется тем больше, чем ниже давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

Пусть смесь нитробензола  $C_6H_5NO_2$  и воды кипит при  $99,3^\circ C$ . Молярная масса нитробензола 123, давление насыщенного пара при этой температуре — 30 мм рт. ст., давление насыщенного пара воды 730 мм рт. ст. Следует определить расходный коэффициент водяного пара. Находим  $g_{H_2O}/g_{C_6H_5NO_2} = 18,02 \cdot 730 / (123 \cdot 30) = 3,56$ , т.е. для перегонки 1 кг нитробензола требуется 3,56 кг водяного пара.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «растворы», приведите примеры.
2. Какой раствор называют идеальным?
3. Сформулируйте закон Рауля для компонента идеального раствора.
4. Что утверждает закон Рауля относительно понижения давления насыщенного пара растворителя в разбавленном растворе нелетучего вещества?
5. Перечислите и охарактеризуйте коллигативные свойства разбавленных растворов.
6. Приведите уравнение для расчета осмотического давления идеального раствора.
7. Каков физический смысл изотонического коэффициента  $i$  и как связан коэффициент  $i$  со степенью диссоциации растворенного вещества?
8. Сформулируйте первый и второй законы Коновалова.
9. Можно ли разделить перегонкой азеотропные смеси?
10. Температура кристаллизации бензола равна  $5,5\text{ }^\circ\text{C}$ , а раствора, содержащего  $0,2242\text{ г}$  камфоры в  $30,55\text{ г}$  бензола, равна  $5,254\text{ }^\circ\text{C}$ . Теплота плавления бензола при температуре его кристаллизации составляет  $9,8\text{ кДж/моль}$ . Определите молярную массу камфоры. (Ответ:  $153$ .)
11. Раствор, содержащий  $0,2\text{ г}$  нелетучего вещества молярной массой  $200\text{ г}$  в  $100\text{ г}$  воды, кристаллизуется при температуре  $-0,03\text{ }^\circ\text{C}$ . Криоскопическая постоянная воды равна  $1,86$ . Определите степень диссоциации растворенного вещества, если каждая его молекула распадается в растворе на четыре частицы. (Ответ:  $0,2$ .)
12. Рассчитайте осмотическое давление (в атм и Па)  $0,01\text{ М}$  водного раствора сульфата натрия при температуре  $300\text{ К}$ , если степень диссоциации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $0,88$ . (Ответ:  $0,68\text{ атм}$ ;  $0,69 \cdot 10^5\text{ Па}$ .)
13. Бензол и толуол образуют идеальный раствор. При температуре  $303\text{ К}$  давление насыщенного пара бензола равно  $120,2\text{ мм рт. ст.}$ , а толуола —  $36,7\text{ мм рт. ст.}$ . Определите давление (в Па) насыщенного пара раствора, образованного при смешивании  $100\text{ г}$  бензола и  $200\text{ г}$  толуола. (Ответ:  $9,012 \cdot 10^4\text{ Па}$ .)
14. Давление пара веществ А и В при температуре  $323\text{ К}$  равно соответственно  $4,666 \cdot 10^4$  и  $10,132 \cdot 10^4\text{ Па}$ . Рассчитайте состав пара, равновесного с раствором, полагая, что раствор, полученный при смешивании  $0,5$  молей А и  $0,7$  молей В, является идеальным. (Ответ:  $X_A^n = 0,247\text{ мол. д.}$ ;  $X_B^n = 0,753\text{ мол. д.}$ )

## ГЛАВА 6

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

---

#### 6.1. Основные понятия

Проводники электрического тока различают по механизму проводимости. К *проводникам первого рода* (электронным проводникам) относят металлы и их сплавы, графит, некоторые твердые оксиды, карбиды и сульфиды металлов. *Проводниками второго рода* (ионными проводниками) могут быть твердые соли, их водные и неводные растворы, расплавы солей, растворы и расплавы кислот и оснований, некоторые спирты. Проводники второго рода называют электролитами.

*Электрод* — проводник, обладающий электронной проводимостью (проводник первого рода), полупроводник или мембрана, находящиеся в контакте с *электролитом* (проводником второго рода). Такую электрохимическую систему называют также *гальваническим электродом, полуэлементом*.

Примеры электродов.

1. Металл, погруженный в раствор соли этого же металла. Например, металлическая медь в растворе сульфата меди:  $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$  или  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ . (Границу раздела между фазами изображают вертикальной чертой.)

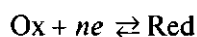
2. Металл, покрытый малорастворимой солью этого же металла, погруженный в электролит, имеющий общий анион с малорастворимой солью. Например, серебро, покрытое хлоридом серебра, в растворе хлорида калия:  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

На границе раздела фаз возникает скачок электрического потенциала. Возникновение скачка потенциала вызывается различными причинами, зависящими от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженными частицами приводит к возникновению двойного электрического слоя. Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

Электрод в результате взаимодействия с окружающим раствором приобретает электрический заряд. Величина и знак (плюс или

минус) заряда зависят от природы материала электрода и раствора, в котором он находится.

Электрод служит источником или приемником электронов, т. е. на границе раздела фаз происходят реакции окисления или восстановления. Если в электродной реакции участвует только одно вещество в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах\*, то электродная реакция может быть записана следующим образом:



где  $n$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции. Например, электродная реакция на медном электроде:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ .

Различают обратимые и необратимые электроды. *Обратимым* в электрохимии называют такой электрод, на котором устанавливается равновесие между двумя противоположными электродными реакциями, скорости которых с практической точки зрения достаточно велики.

Скачки потенциалов обратимых электродов определяются природой материала, температурой, давлением и активностями компонентов электродной реакции. Примеры обратимых электродов: медный  $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ , цинковый  $\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$ .

Если через обратимый электрод не пропускают ток, то на поверхности электрода какие-либо видимые изменения отсутствуют. При пропускании тока в противоположных направлениях на обратимых электродах протекают противоположные реакции. Например, на медном электроде:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$  или  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ .

На *необратимых* электродах даже в отсутствие электрического тока происходят химические реакции. Примеры необратимых электродов: металлический цинк в растворе серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Zn}$  или в растворе сульфата меди  $\text{CuSO}_4|\text{Zn}$ . При прохождении электрического тока в противоположных направлениях на необратимых электродах идут различные реакции. Например, на электроде  $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Zn}$ :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$  или  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ .

**Электрохимические системы.** Из электродов могут быть составлены *электрохимические системы*. Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и одного общего электролита (рис. 6.1, а) или из двух электродов и двух различных электролитов (рис. 6.1, б, в). Электролиты могут контактировать через пористую перегородку (диафрагму) (см. рис. 6.1, б) или при помощи солевого мостика — трубочки, заполненной электролитом с примерно одинаковыми подвижностями анионов и катионов (KCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (см. рис. 6.1, в).

Электрохимическая система может находиться в равновесном (обратимом) и неравновесном (необратимом) состояниях. Усло-

\* *Oxydation* — окисление; *Reduction* — восстановление.



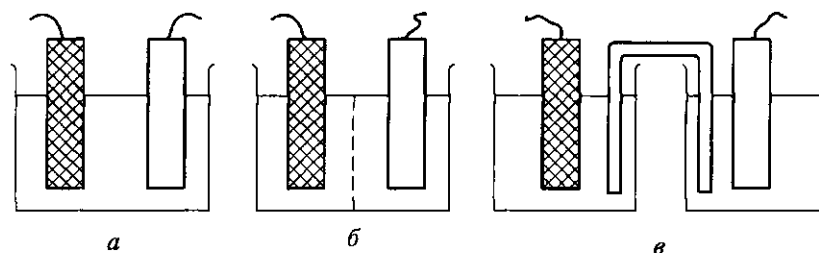


Рис. 6.1. Схемы электрохимических систем:

*a* — без жидкостного соединения (контакта); *б, в* — с жидкостным соединением (контактом)

вием, определяющим термодинамическую обратимость электрохимических систем, является протекание через них бесконечно малого тока. Если же через систему проходит ток, силу которого можно измерить, то система перестает быть термодинамически обратимой и может рассматриваться как химический источник тока или электролизер.

Электрохимическую систему, в которой за счет внешней электрической энергии совершаются химические превращения, называют *электролизером* или *электролитической ванной*.

Электрохимическую систему, производящую электрическую энергию за счет происходящих в ней химических превращений, называют *электрохимической цепью*, *гальваническим элементом* или *химическим источником тока*.

Особенностью электрохимической системы является то, что участники протекающей в ней реакции разделены в пространстве.

На рис. 6.2 изображена схема электрохимической цепи Даниэля — Якоби, состоящей из цинкового и медного электродов, погруженных соответственно в раствор сульфата цинка и сульфата меди. При разомкнутой цепи видимые изменения в системе не происходят. Если электроды соединить металлическим проводником, происходит растворение цинкового электрода и выделение меди на медном электроде. Катионы цинка переходят в раствор  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ .

Электроны «текут» по металлическому проводнику во внешней цепи к медному электроду и, до-

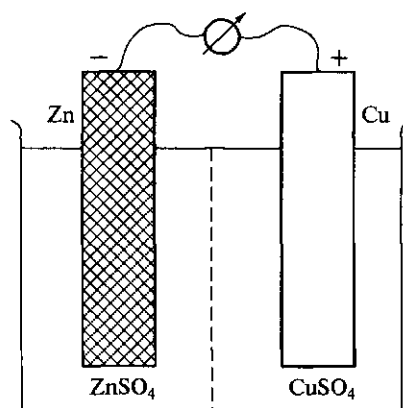
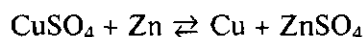


Рис. 6.2. Схема электрохимической цепи Даниэля — Якоби

стигая границы раствора, захватываются катионами меди, которые находятся вблизи от медного электрода:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ .

В электрохимической цепи Даниэля—Якоби происходит непрерывный процесс растворения цинка и осаждения меди, сопровождаемый движением электронов от цинка к меди во внешней цепи, т. е. возникает разность потенциалов и появляется электрический ток, который может быть измерен включением между цинковым (отрицательным полюсом) и медным (положительным полюсом) электродами измерительного прибора. Наблюдаемая разность потенциалов возникает в результате окислительно-восстановительной реакции, протекающей между цинком и катионами меди; ее называют *электродвижущей силой* электрохимической цепи.

Принято считать, что направление тока обратно направлению движения электронов. (Исторически сложилось так, что электрический ток первоначально понимали как перенос положительных зарядов.) Следовательно, ток, возникающий во внешней цепи, направлен от меди к цинку. Ток течет от точки с более высоким потенциалом к точке с более низким потенциалом; знак плюс приписывают медному электроду, знак минус — цинковому. Таким образом, электрическая энергия электрохимической цепи является следствием соответствующих электрохимических процессов, протекающих на обоих электродах. Токообразующая электрохимическая окислительно-восстановительная реакция в рассматриваемой электрохимической цепи равна сумме электродных реакций



Эта окислительно-восстановительная реакция протекает и вне электрохимической цепи — при соприкосновении цинка с раствором сульфата меди. Но в таком случае реакция протекает лишь с выделением теплоты.

Различие между химическим и электрохимическим процессами заключается в том, что в первом случае электроны, отделяясь от металлического цинка, сразу же поглощаются ионами меди. Во втором случае электроны, прежде чем встретиться с ионами меди, должны пройти в виде электрического тока некоторый путь, на котором они могут быть использованы.

При схематической записи электрохимической цепи слева располагают отрицательный электрод, справа — положительный; вертикальными чертами разделяют фазы, на которых возникает скачок потенциала, например металл и раствор электролита; пунктирными чертами разделяют границы контактирующих растворов. Если раствор электролита содержит несколько веществ, их перечисляют, разделяя запятыми.

В электрохимической цепи наибольший интерес представляют контакты проводников: металл 1 — металл 2, металл — раствор электролита, раствор электролита 1 — раствор электролита 2.

Полюсами неправильно разомкнутой электрохимической цепи могут быть разные металлы. Схема неправильно разомкнутой цепи:  $M_1|L_1;L_2|M_2$  ( $M_1, M_2$  — металлы,  $L_1, L_2$  — растворы электролитов) или, если использовать химические символы:  $Zn|ZnSO_4;CuSO_4|Cu$ .

Полюсами правильно разомкнутой электрохимической цепи обязательно должны быть одинаковые металлы:  $M_1|L_1;L_2|M_2|M_1$  или  $Zn|ZnSO_4;CuSO_4|Cu|Zn$ .

На практике это достигается подключением к металлам  $M_1$  и  $M_2$  соединительных проводов из одного и того же металла (например, медных). Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи с тремя проводниками первого рода:  $M_3|M_1|L_1;L_2|M_2|M_3$ .

Приведенные схемы электрохимических цепей соответствуют случаю, когда электролиты контактируют между собой (см. рис. 6.1, б). Это подчеркивается пунктирной вертикальной чертой, означающей, что на границе двух растворов существует скачок потенциала, так называемый диффузионный (или жидкостной) потенциал. Если скачок потенциала на границе двух растворов сведен к минимуму (элиминирован), например при помощи солевого мостика (см. рис. 6.1, в), в схеме электрохимической цепи между символами, обозначающими растворы электролитов, ставят две пунктирные вертикальные черты:  $Pt|H_2|HCl||KCl|Hg_2Cl_2|Hg|Pt$ . Эта схема отвечает правильно разомкнутой электрохимической цепи, составленной из водородного (слева) и каломельного (справа) электродов с элиминированным скачком потенциала на границе электролитов. Полностью устранить диффузионный потенциал не удастся.

При записи схемы электрохимической цепи вместо соединений, находящихся в растворах, можно записывать только потенциалопределяющие ионы:  $Zn|Zn^{2+};Cu^{2+}|Cu|Zn$ .

Электрохимическая цепь может включать в себя и более двух электродов.

**Электродвижущая сила и электродный потенциал.** Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи складывается из нескольких скачков потенциалов. ЭДС цепи, состоящей из двух металлов, погруженных в раствор электролита:  $M_1|L|M_2|M_1$ , равна сумме трех скачков потенциалов на границах  $M_1-L$ ,  $L-M_2$ ,  $M_2-M_1$ . Разность потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах, называют гальвани-потенциалом. ЭДС рассматриваемой цепи равна сумме трех гальвани-потенциалов на границах металл 1 — раствор электролита, раствор электролита — металл 2, металл 2 — металл 1:

$$E = \Delta_{M_1}^L \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi.$$

В современной электрохимии потенциал на границе раздела электролит — металл условились отсчитывать от раствора к металлу, поэтому

$$\Delta_{M_1}^L \varphi = -\Delta_L^{M_1} \varphi$$

и ЭДС цепи равна

$$E = \Delta_L^{M_2} \varphi - \Delta_L^{M_1} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi. \quad (6.1)$$

В связи с тем, что гальвани-потенциалы не поддаются экспериментальному определению, введена условная величина, называемая электродным потенциалом. *Электродный потенциал* — это ЭДС электрохимической цепи, составленной из данного электрода и электрода сравнения.

Тогда условные электродные потенциалы металлов  $M_1$  и  $M_2$  определяются как ЭДС цепей  $M_0|L|M_1|M_0$  и  $M_0|L|M_2|M_0$ , где  $M_0$  — металл электрода сравнения.

Условные электродные потенциалы (ЭДС рассматриваемых цепей) через гальвани-потенциалы выражают следующим образом:

$$E_1 = \Delta_{M_0}^L \varphi + \Delta_L^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{M_0} \varphi,$$

$$E_2 = \Delta_{M_0}^L \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_0} \varphi.$$

Принимая, что  $E_2 > E_1$ , находим разность ( $E_2 - E_1$ ) условных электродных потенциалов:

$$E_2 - E_1 = \Delta_L^{M_2} \varphi - \Delta_L^{M_1} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_0} \varphi - \Delta_{M_1}^{M_0} \varphi.$$

С учетом того, что ЭДС цепи, состоящей только из проводников первого рода равна скачку потенциала между первым и последним проводником (закон Вольта):

$$\Delta_{M_2}^{M_0} \varphi - \Delta_{M_1}^{M_0} \varphi = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi,$$

получаем

$$E_2 - E_1 = \Delta_L^{M_2} \varphi - \Delta_L^{M_1} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi. \quad (6.2)$$

Из уравнений (6.1) и (6.2) находим

$$E = E_2 - E_1$$

или

$$E = E_+ - E_-,$$

где  $E_+$  — условный электродный потенциал положительного электрода;  $E_-$  — условный потенциал отрицательного электрода.

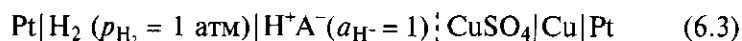
Уравнения (6.1), (6.2) представляют собой два различных способа выражения ЭДС и показывают, что ЭДС электрохимической цепи, являясь суммой трех гальвани-потенциалов, в то же время представляет разность двух условных электродных потенциалов.

Чаще всего в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод. В таком случае условный электродный потенциал, или *электродный потенциал*, — это ЭДС электрохимической цепи, составленной из данного и стандартного водородного электрода.

*Стандартный водородный электрод* — это водородный электрод с активностью ионов водорода, равной единице, и парциальным давлением газообразного водорода, равным 1 атм (101,3 кПа). Потенциал стандартного водородного электрода принят за нуль при любой температуре.

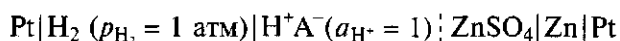
Предполагается, что диффузионный потенциал на границе двух растворов электролитов либо вообще не возникает, либо пренебрежимо мал.

При записи электродного потенциала стандартный водородный электрод всегда помещают слева. В таком случае знак электродного потенциала такой же, как и знак ЭДС электрохимической цепи. Например, электродный потенциал медного электрода — это ЭДС цепи:



При замыкании этой электрохимической цепи электроны во внешней цепи потекут слева направо (от платины к меди). В этом же направлении будут перемещаться катионы в электролите.

Электродвижущая сила такой цепи по определению положительная, следовательно, и потенциал медного электрода относительно стандартного водородного электрода (в водородной шкале) положительный. С другой стороны, при замыкании электрохимической цепи:



электроны во внешней цепи потекут справа налево (от цинка к платине), т.е. ЭДС такой цепи отрицательная. Следовательно, и потенциал цинкового электрода относительно стандартного водородного электрода отрицательный.

По соглашению, термин «электродный потенциал» относят только к реакции восстановления.

При записи реакций, соответствующих электродным потенциалам, обычно для сокращения пишут реакцию взаимодействия с электроном, т.е. электродную реакцию восстановления.

Например, вместо реакции  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{H}^+$ , отвечающей ЭДС цепи (6.3), т.е. электродному потенциалу меди, обычно пишут  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ .

Для обозначения электродного потенциала используют букву *E*; в нижнем индексе при *E* записывают окисленный и восстановленный компоненты окислительно-восстановительной си-

стемы, например  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  — электродный потенциал медного электрода.

Иногда вместо стандартного водородного электрода используют другие электроды сравнения, например насыщенный каломельный электрод, хлорсеребряный электрод.

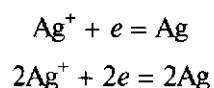
Измерение электродного потенциала относительно любого другого электрода приводит к увеличению его значения на определенную константу, т. е. приводит к сдвигу шкалы. В таких случаях во избежание неоднозначности указывают на используемый электрод сравнения. Например, запись  $E = +0,024 \text{ В}$  (нас. к. э.) означает, что потенциал электрода измерен относительно насыщенного каломельного электрода и составляет  $+0,024 \text{ В}$ .

Относительный характер принятых электродных потенциалов можно показать, если прибавить к значениям всех электродных потенциалов какое-либо постоянное число  $A$ , так что вместо  $E_1$  получим  $E_1 + A$ ; вместо  $E_2$  получим  $E_2 + A$  и т. д. Вся шкала электродных потенциалов при этом сместится, но разность  $(E_2 + A) - (E_1 + A) = E_2 - E_1$  по-прежнему дает ЭДС суммарной электрохимической реакции.

Потенциалы, измеренные относительно других электродов сравнения, легко пересчитать относительно стандартного водородного электрода.

Стандартный потенциал электрода в водородной шкале определяется как электродвижущая сила электрохимической цепи, составленной из стандартного водородного электрода (слева) и исследуемого электрода (справа) в стандартных условиях (при активностях потенциалопределяющих веществ, равных единице). Стандартный потенциал электрода обозначают  $E^\circ$ .

Значение стандартного потенциала реакции восстановления не зависит от количества вещества, участвующего в реакции. Действительно, потенциал электрода связан только с движущей силой реакции, т. е. с силой, с которой может осуществляться перенос электронов. Следовательно, стандартный потенциал будет одинаков для реакции, записанной в форме двух следующих уравнений:



Стандартные потенциалы электродов и отвечающие им электродные реакции приведены в справочниках.

Знак электродного потенциала характеризует способность компонента окислительно-восстановительной системы к восстановлению или окислению. При более высоком положительном стандартном электродном потенциале окисленная форма — более сильный окислитель, а восстановленная форма — более слабый восстано-

витель. Аналогично при более высоком отрицательном стандартном потенциале восстановленная форма окислительно-восстановительной системы — более сильный восстановитель, а окисленная форма — более слабый окислитель. Например:

Электрод	Реакция восстановления	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ <small>более слабый окислитель      более сильный восстановитель</small>	-0,763
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ <small>более сильный окислитель      более слабый восстановитель</small>	+0,337

В электрохимической цепи  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}|\text{Zn}$  катионы  $\text{Cu}^{2+}$  будут окислять металлический цинк (металлический цинк будет восстанавливать катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ):  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ .

При помощи таблиц стандартных потенциалов можно составить разнообразные электрохимические цепи, решить вопрос о направлении протекающих в них реакций, рассчитать константы равновесия этих реакций.

В качестве примера составим электрохимическую цепь из электродов  $\text{Co}^{2+}|\text{Co}$  и  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ , а также решим вопрос о направлении самопроизвольно протекающей в ней реакции, если активности всех компонентов равны единице.

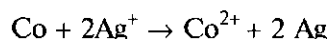
Запишем для данных электродов приведенные в таблице стандартных потенциалов реакции восстановления и соответствующие им значения стандартных электродных потенциалов:

Электрод	Реакция восстановления	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,799

Электрохимическая цепь:  $\text{Co}|\text{Co}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}|\text{Co}$

Металлический кобальт более сильный восстановитель, чем металлическое серебро (стандартный потенциал  $E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$  более отрицательный); следовательно, кобальт отдает электроны. В полученной электрохимической цепи самопроизвольно протекает реакция окисления:  $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e$  и реакция восстановления  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ .

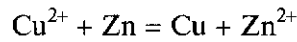
Суммарная окислительно-восстановительная реакция:



Если известны значения активностей потенциалопределяющих ионов, можно рассчитать реальное, отличающееся от стандартного, значение электродного потенциала.

## 6.2. Термодинамическая теория ЭДС

Для реакции



протекающей в электрохимической цепи Даниэля—Якоби обратимо при постоянных значениях давления и температуры, максимальная полезная работа  $W'_{\max}$  равна убыли энергии Гиббса  $-\Delta G_r$ . Используя уравнение (3.4) изотермы Вант-Гоффа для рассматриваемой реакции, можно записать:

$$W'_{\max} = -\Delta G_r = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}. \quad (6.4)$$

В последнем слагаемом правой части уравнения (6.4) после логарифма в числителе записано произведение активностей продуктов реакции, а в знаменателе — произведение активностей исходных веществ. Учитывая, что активности металлов равны единице, уравнение (6.4) можно представить в виде

$$W'_{\max} = -\Delta G_r = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (6.5)$$

Максимальная полезная работа, совершаемая обратимой электрохимической цепью, равна произведению ЭДС цепи  $E$  на количество прошедшего электричества:

$$W'_{\max} = nFE, \quad (6.6)$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в данной химической реакции;  $F = 96\,500$  Кл/моль — постоянная Фарадея.

На основании (6.5) и (6.6) получаем

$$nFE = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (6.7)$$

Решаем уравнение (6.7) относительно ЭДС цепи

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (6.8)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (6.8) при заданных значениях давления и температуры — величина постоянная. Это стандартная электродвижущая сила  $E^\circ$  электрохимической цепи,



т. е. ЭДС цепи при активностях веществ, участвующих в реакции, равных единице:

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K_a. \quad (6.9)$$

Стандартная ЭДС представляет собой разность стандартных потенциалов положительного (медного) и отрицательного (цинкового) электродов:

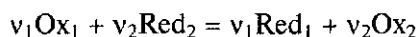
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Учитывая, что число электронов, принимающих участие в реакции, равно двум, и используя соотношение (6.9), уравнение (6.8) представим в виде

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (6.10)$$

Подобное уравнение, в котором вместо активностей введены концентрации, было впервые получено В. Нернстом. Поэтому уравнения зависимости ЭДС электрохимической цепи от активностей компонентов электродных реакций обычно называют *уравнениями Нернста*.

В общем виде для окислительно-восстановительной реакции с участием двух веществ

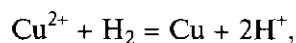


протекающей обратимо в электрохимической цепи, уравнение Нернста записывают следующим образом:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}, \quad (6.11)$$

где  $n$  — число электронов, принимающих участие в реакции;  $a_i$  — активность  $i$ -го участника реакции;  $v_1, v_2$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Используем уравнение Нернста (6.11) для расчета электродного потенциала медного электрода. В соответствии с определением электродный потенциал медного электрода — это ЭДС цепи (6.3), составленной из стандартного водородного электрода и медного электрода, реакцию в которой можно записать двумя способами, рассмотренными выше. Запишем реакцию в электрохимической цепи в виде



получим

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{H}_2}}.$$

Учитывая, что  $a_{\text{Cu}} = 1$ ,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $a_{\text{H}_2} \approx p_{\text{H}_2} = 1$ , получим

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

или, меняя местами числитель и знаменатель дроби, стоящей после логарифма, находим

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (6.12)$$

К такому же результату приходим, используя сокращенную запись реакции на медном электроде:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ .

В уравнении (6.12)  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$  — стандартный потенциал медного электрода (в водородной шкале) — потенциал медного электрода при активности катионов меди, равной единице (т. е. стандартная ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного и стандартного медного электродов:  $E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$ ; по определению  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ ).

**Зависимость ЭДС от температуры.** Подставляя в уравнение (2.22) Гиббса — Гельмгольца выражение  $-\Delta G_r = nFE$ , получаем

$$E = -\frac{\Delta H_r}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (6.13)$$

Это уравнение выражает связь между ЭДС обратимо работающей электрохимической цепи и изменением энтальпии  $\Delta H_r$  реакции, протекающей в ней.

Поскольку

$$\left( \frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_r,$$

то

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S_r}{nF}. \quad (6.14)$$

Таким образом, температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии  $\Delta S_r$  в ходе химической реакции, а величина

$$nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = T \Delta S_r$$

определяет тепловой эффект при обратимом протекании химической реакции в электрохимической цепи. В то же время величина  $\Delta H_r$  характеризует тепловой эффект химической реакции при ее необратимом протекании при постоянных значениях давления и температуры.

### 6.3. Обратимые электроды

Все обратимые электроды подразделяют на два класса: электроды, возникновение потенциала на которых обусловлено протеканием на границе раздела фаз электрохимической реакции, и электроды, возникновение потенциала на которых определяется другими причинами.

В свою очередь электроды с электрохимической реакцией можно классифицировать\* следующим образом: электроды первого рода (в эту группу иногда включают газовые и амальгамные электроды); электроды второго рода; электроды третьего рода; окислительно-восстановительные электроды; газовые электроды.

**Электроды первого рода.** Это металл (или металлоид), погруженный в раствор, содержащий ионы этого же металла (металлоида). Условно электрод первого рода (электронный проводник — металл) изображают следующим образом:  $M_{v+}A_{v-}|M$  или  $M^{z+}|M$ , где  $M$  — металлы;  $M^{z+}$  — катион металла;  $M_{v+}A_{v-}$  — соль металла.

На поверхности электрода протекает реакция  $M^{z+} + z_+e \rightleftharpoons M$ . Потенциал электрода согласно (6.11) равен

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{z_+F} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M},$$

где  $E_{M^{z+}/M}^\circ$  — стандартный электродный потенциал;  $z_+$  — заряд катиона в растворе;  $a_{M^{z+}}$  — активность катионов в растворе;  $a_M$  — активность соответствующего металла.

Для металлов, не содержащих примесей,  $a_M = 1$ , поэтому

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (6.15)$$

Такие электроды первого рода называют обратимыми по катиону. Примером электродов первого рода, обратимых по катиону, могут служить металлы в растворах их хорошо растворимых солей: Ag в растворе  $AgNO_3$ , Cu в растворе  $CuSO_4$ .

\* В настоящее время единая классификация электродов отсутствует.

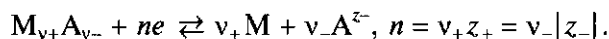
Для серебряного электрода первого рода  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  электродная реакция имеет вид  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  и электродный потенциал равен

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

К электродам первого рода относят также амальгамные электроды. Амальгамный электрод состоит из амальгамы металла, находящейся в контакте с раствором, содержащим катионы этого металла:  $\text{M}^{z+}|\text{M}(\text{Hg})$ .

**Электроды второго рода.** Это металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженный в раствор хорошо растворимого электролита, который содержит тот же анион, что и малорастворимое соединение электродного металла:  $\text{A}^{z-}|\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}|\text{M}$ , где  $\text{M}$  — металл;  $\text{A}^{z-}$  — анион;  $\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}$  — малорастворимое соединение.

На поверхности электрода второго рода протекает реакция



Уравнение для потенциала электрода второго рода согласно (6.11) и с учетом того, что  $a_{\text{M}} = 1$  и  $a_{\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}} = 1$ , имеет вид

$$\begin{aligned} E_{\text{A}^{z-}|\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}|\text{M}} &= E_{\text{A}^{z-}|\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}|\text{M}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{z-}}^{v_-} = \\ &= E_{\text{A}^{z-}|\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}|\text{M}}^\circ - \frac{v_-RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{z-}} = E_{\text{A}^{z-}|\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}|\text{M}}^\circ - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{\text{A}^{z-}}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Таким образом, потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов.

Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую пастой из смеси каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  со ртутью, которая контактирует с раствором хлорида калия:  $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ . Электродная реакция сводится к восстановлению каломели до металлической ртути и аниона хлора:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ . Потенциал каломельного электрода определяется активностью ионов хлора

$$E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Суммарную активность ионов хлора можно считать практически равной активности ионов хлора в растворе хлорида калия, поэтому концентрация хлорида калия в растворе должна быть точно определена.

Наиболее часто используют каломельные электроды, в которых концентрация хлорида калия отвечает насыщению или равна

0,1 или 1,0 моль/л. Каломельные электроды (особенно насыщенный) удобны тем, что диффузионный потенциал, возникающий в электрохимической цепи на границе насыщенный раствор хлорида калия — данный раствор, незначителен и во многих случаях, не требующих большой точности, его можно не принимать во внимание. Наряду с каломельным электродом находят применение аналогичные ртутные электроды с другими малорастворимыми соединениями ртути.

Малая растворимость хлорида серебра позволяет изготовить электрод, аналогичный каломельному (губчатое серебро, поверхность которого покрыта хлоридом серебра, в растворе хлорида калия):  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

Электродная реакция:  $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ ; уравнение для электродного потенциала:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

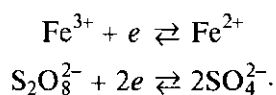
Каломельный, ртутно-сульфатный, ртутно-оксидный и хлор-серебряный электроды получили широкое распространение в качестве электродов сравнения. Они могут быть использованы для определения произведения растворимости малорастворимых солей.

**Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды).** Это система из инертного проводника, погруженного в раствор, содержащий вещество в окисленной и восстановленной формах.

Следует указать, что любая электрохимическая реакция является окислительно-восстановительной. Для окислительно-восстановительных электродов характерно лишь то, что катионы и анионы, изменяя свой заряд, не выделяются на электродах и не появляются в растворе в результате ионизации материала электрода. Поэтому термин «окислительно-восстановительный электрод» может быть отнесен к любому случаю, а не только к рассматриваемому. Однако специального термина для названия таких электродов нет.

Окислительно-восстановительные электроды можно разделить на простые и сложные.

Для простых окислительно-восстановительных электродов электродная реакция сводится к изменению заряда ионов без изменения их состава, например:



Если обозначить окисленные ионы Ox, а восстановленные Red, то приведенные выше реакции можно описать одним уравнением

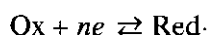


Схема простого окислительно-восстановительного электрода: Red, Ox|Pt. Потенциал окислительно-восстановительного электрода согласно (6.11) равен

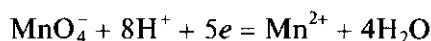
$$E_{\text{Red, Ox}} = E_{\text{Red, Ox}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (6.17)$$

Как видно из приведенного уравнения, потенциал простого окислительно-восстановительного электрода определяется отношением активностей ионов в двух различных степенях окисления.

Реакции с участием сложных окислительно-восстановительных электродов протекают с изменением заряда реагирующих частиц и их состава. В таких реакциях обычно участвуют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и молекулы воды.

Приведем примеры сложных окислительно-восстановительных электродов.

1. В электродной реакции обмен электронами протекает между анионами и катионами, в состав которых входит один и тот же металл. Схема электрода:  $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ ; электродная реакция:



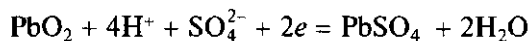
уравнение электродного потенциала:

$$E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} = E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Участие молекулы воды в электродной реакции не учитывается в уравнении для электродного потенциала, так как активность воды в ходе реакции (за исключением очень концентрированных растворов) остается постоянной.

2. В окислительно-восстановительной реакции участвуют одно или несколько твердых веществ.

Схема электрода:  $\text{PbO}_2(\text{тв.}), \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4(\text{тв.}) | \text{Pt}$ ; электродная реакция:

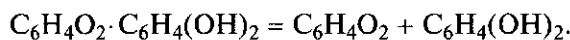


уравнение электродного потенциала:

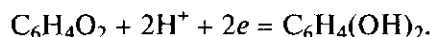
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

3. Среди окислительно-восстановительных электродов с участием органических веществ представляет интерес хингидронный электрод. Хингидрон  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  — малорастворимое кри-

сталлическое вещество. В воде хингидрон распадается на хинон и гидрохинон:



Для приготовления хингидронного электрода в раствор, содержащий ионы  $\text{H}^+$ , вносят небольшое количество хингидрона и опускают в раствор платиновую проволоку. В насыщенном растворе хингидрона на инертном платиновом электроде, находящемся в замкнутой цепи, происходит реакция



Окисленной формой является хинон (X), восстановленной — гидрохинон (ГХ).

Потенциал хингидронного электрода равен

$$E_{\text{X}|\text{ГХ}} = E_{\text{X}|\text{ГХ}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}}.$$

Так как концентрации хинона и гидрохинона равны, а коэффициенты активности этих соединений имеют близкие значения, можно принять, что их активности примерно равны. При этом условии приведенное уравнение упрощается:

$$E_{\text{X}|\text{ГХ}} = E_{\text{X}|\text{ГХ}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

или

$$E_{\text{X}|\text{ГХ}} = E_{\text{X}|\text{ГХ}}^\circ + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (6.18)$$

Таким образом, потенциал хингидронного электрода определяется показателем рН раствора, который равен  $-\lg a_{\text{H}^+}$ , и электрод можно использовать как индикаторный при измерениях рН.

**Газовые электроды.** В газовых электродах проводник из инертного материала контактирует одновременно с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа.

Газовые электроды могут быть обратимы относительно катиона (водородный электрод) или относительно аниона (хлорный, кислородный электроды). Для всех газовых электродов (так же как и для окислительно-восстановительных электродов) характерно то, что потенциалопределяющее вещество (водород, хлор, кислород и т. п.) не является электронным проводником. В качестве проводника с электронной проводимостью используют инертные металлы (платину, иридий, золото).

Особое место среди газовых электродов занимает водородный электрод. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой путем

электролиза высокодисперсной платиной (платиновой чернью), которая погружена в раствор, содержащий ионы водорода. Через раствор пропускают чистый водород под постоянным давлением. Пластина должна быть лишь частично погружена в раствор. Пластины платинируют для увеличения активной поверхности электрода и облегчения адсорбции водорода на платине. Молекулы водорода адсорбируются на поверхности металла, распадаясь при этом на атомы, и адсорбированные атомы участвуют в электродном процессе. Платиновая пластинка играет роль инертного проводника и может быть заменена иридием, палладием, золотом и некоторыми другими металлами, обмен ионами которых с раствором исчезающе мал. Схема водородного электрода:  $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$ . На поверхности водородного электрода протекает реакция:  $\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$  (Промежуточное адсорбционное состояние не указано.).

Потенциал водородного электрода — это ЭДС цепи



Если для правого электрода принять  $a_{\text{H}^+} = 1$  и  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм, то цепь окажется симметричной, и ЭДС ее должна равняться нулю. Поэтому стандартный потенциал водородного электрода равен нулю. Следовательно,

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

При низких давлениях активность газа с достаточной точностью может быть заменена парциальным давлением, поэтому:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}. \quad (6.19)$$

Из (6.19) видно, что потенциал водородного электрода определяется не только активностью протонов, но и парциальным давлением водорода. Следовательно, водородный электрод (так же как и другие газовые электроды) более сложный, чем электроды первого или второго рода, потенциалы которых зависят только от активности ионов одной природы.

Когда парциальное давление водорода равно 1 атм (101,3 кПа), уравнение (6.19) упрощается:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

или

$$E = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (6.20)$$



Таким образом, потенциал водородного электрода служит непосредственным выражением показателя рН, а сам электрод может быть использован для определения рН раствора.

#### 6.4. Электрохимические цепи

Электрохимические цепи разделяют по двум признакам:

- 1) по источнику электрической энергии в цепи (физические, химические и концентрационные цепи);
- 2) по наличию или отсутствию в цепи границы двух растворов (цепи с переносом (с жидкостной границей) и цепи без переноса (без жидкостной границы)).

Указанные признаки не связаны. В зависимости от их сочетания можно получить электрохимические цепи различных типов.

В физических цепях источником электрической энергии служит различие в физическом состоянии двух одинаковых по химическому составу электродов, на которых протекает одна и та же электродная реакция. Эти электроды погружены в один и тот же раствор и при работе цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние. Физические цепи относят к цепям без переноса. ЭДС физических цепей очень мала, а цепи представляют скорее теоретический интерес.

**Концентрационные цепи.** В концентрационных цепях оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе. Они отличаются только концентрациями (активностями) компонентов — участников окислительно-восстановительной реакции на каждом электроде. В концентрационных цепях суммарный химический процесс отсутствует. Конструкцией концентрационных цепей создаются условия для обратимого выравнивания концентраций, при котором максимальная полезная работа проявляется в форме электрического тока.

Концентрационные цепи можно составить из амальгам различных концентраций в одном и том же растворе электролита, из одинаковых газовых электродов, работающих при различных давлениях газа, из одинаковых электродов первого или второго рода, находящихся в растворах соответствующих электролитов различных концентраций.

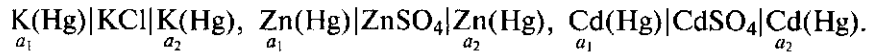
Концентрационные цепи подразделяют на цепи без переноса и цепи с переносом.

Амальгамные концентрационные цепи без переноса состоят из двух одинаковых электродов, различие между которыми заключается в неодинаковой активности металла, растворенного в ртути.

Суммарный процесс сводится к переносу металла от более концентрированной амальгамы к менее концентрированной. В результате работы такой концентрационной цепи происходит выравни-

вание активностей металла в амальгамах. Когда активности металла в амальгамах станут равными, ЭДС цепи будет равна нулю.

Примерами амальгамных цепей служат цепи, изготовленные из амальгам калия, цинка, кадмия различных концентраций в растворах соответствующих солей:



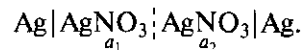
Здесь  $a_1, a_2$  — активности металла в амальгамах. Амальгамные концентрационные цепи используют для определения активности металла в амальгамах.

Газовые концентрационные цепи без переноса состоят из двух одинаковых газовых электродов, отличающихся давлением газа. Суммарный процесс состоит в выравнивании давлений газа в электродах. ЭДС газовых электродов зависит от отношения давлений газа в электродах.

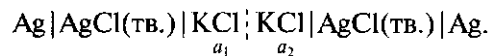
В концентрационных цепях с переносом одинаковые электроды находятся в растворах электролитов одинакового состава, но различной активности. Между растворами имеется непосредственная граница соприкосновения. Чтобы замедлить перемешивание растворов на границе между ними помещают пористую диафрагму.

В зависимости от того, по отношению к каким ионам электролита обратимы оба электрода, концентрационные цепи с переносом подразделяют на катионные и анионные.

В катионных концентрационных цепях оба электрода обратимы по катиону, например:



В анионных концентрационных цепях оба электрода обратимы по аниону, например:



Здесь  $a_1, a_2$  — активности электролитов.

Процесс, вызывающий появление ЭДС в цепях такого рода, заключается в переносе ионов из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Существование между двумя растворами границы, через которую осуществляется перенос ионов, позволяет определить их так же, как цепи с жидкостной границей.

**Химические цепи.** Электроды, составляющие химические цепи, могут отличаться и по физическим, и по химическим свойствам. Источником электрической энергии в химических цепях служит химическая реакция. Химические цепи подразделяют на химические цепи без переноса (простые химические цепи) и химические цепи с переносом (сложные химические цепи).

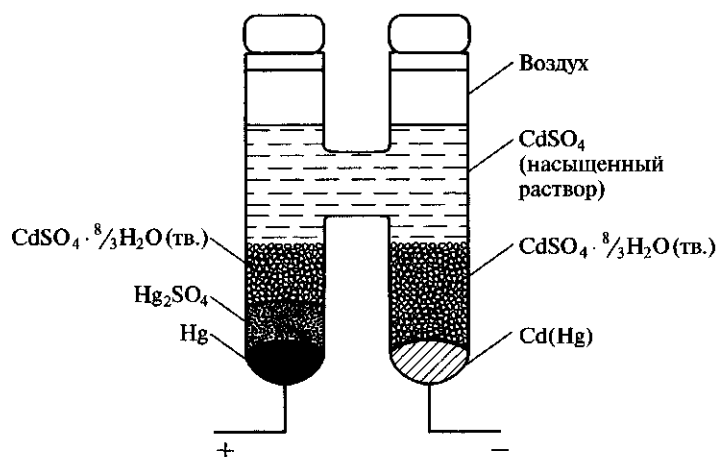


Рис. 6.3. Схема элемента Вестона

В химических цепях без переноса один электрод обратим по катионам электролита, а другой — по его анионам.

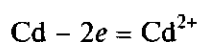
Примеры химических цепей без переноса: газовый электрод, обратимый по катионам, — газовый электрод, обратимый по анионам:  $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ ; электрод первого рода — газовый электрод:  $\text{Pt}|\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ ; электрод первого рода — электрод второго рода:  $\text{Ag}|\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

Для химических цепей без переноса произведение активностей отдельных ионов в уравнении для ЭДС (6.11) всегда может быть заменено активностями нейтральных соединений (солей, кислот) или средними активностями.

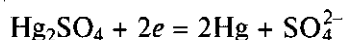
Примером химической цепи без переноса может служить стандартный элемент Вестона:



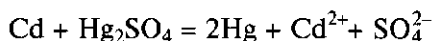
ЭДС этого элемента отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом. Поэтому элемент Вестона используют в качестве стандарта при потенциометрических измерениях. Схема элемента Вестона приведена на рис. 6.3. В одном из колен H-образного сосуда находится 12,5%-я кадмиевая амальгама, в другом колене — ртуть, покрытая пастой из ртути и твердого сульфата ртути, на ней — слой кристаллов  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ; слой таких же кристаллов покрывает и амальгаму кадмия. Кристаллы  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  обеспечивают насыщение раствора при изменении температуры. Электролитом является насыщенный раствор сульфата кадмия. Токкоподводы платиновые. На левом электроде элемента Вестона протекает реакция



на правом электроде:



Суммарная реакция:



ЭДС элемента Вестона при температуре 18 — 25 °С, находят по уравнению

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20).$$

При температуре 20 °С ЭДС элемента Вестона равна 1,0183 В.

подавляющее большинство химических цепей — это цепи с переносом, в которых имеется или непосредственная граница между двумя растворами, или их соединение через солевой мостик.

Примеры химических цепей с переносом: цепь из двух электродов первого рода — так называемый элемент Даниэля — Якоби:  $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ ; цепь из электродов первого и второго рода:  $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 | \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt} | \text{Ni}$ ; цепь из двух окислительно-восстановительных электродов:  $\text{Pt} | \text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2 | \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4 | \text{Pt}$ .

Точное значение ЭДС химической цепи с переносом рассчитать не удастся, во-первых, из-за невозможности точного определения диффузионного потенциала и, во-вторых, из-за замены активностей отдельных ионов в уравнении (6.11) средними ионными активностями, а иногда и просто концентрациями ионов. Вносимая при этом ошибка увеличивается с ростом концентрации растворов.

## 6.5. ЭДС электрохимических цепей

### 6.5.1. Измерение ЭДС

Измерение ЭДС электрохимической цепи следует проводить в равновесных условиях, т. е. в отсутствие тока в цепи. Поэтому при измерении ЭДС нельзя пользоваться обычным низкоомным вольтметром, его включение в цепь нарушает равновесие из-за протекания значительного тока. В работающей электрохимической цепи потенциалы электродов сдвигаются от своего равновесного значения: отрицательный электрод становится менее отрицательным, положительный — менее положительным. Разность потенциалов между электродами уменьшается, и ЭДС замкнутой электрохимической цепи будет меньше, чем разомкнутой. Уменьшение ЭДС при замыкании электрохимической цепи может быть обусловлено также изменением концентраций растворов у поверхности электродов вследствие протекающих на них химических реакций.

Для измерения ЭДС применяют компенсационный метод, при котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выве-

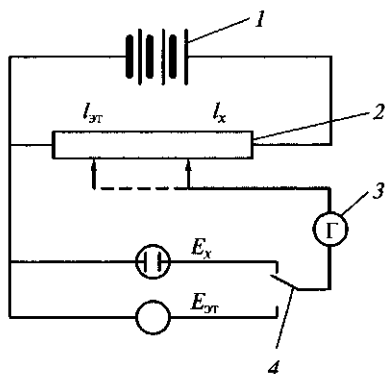


Рис. 6.4. Схема измерения ЭДС: 1 — аккумулятор; 2 — реохорд; 3 — гальванометр; 4 — ключ

ренной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Схема измерения разности потенциалов компенсационным методом приведена на рис. 6.4. Вначале при помощи ключа к компенсационной схеме подключают эталон с точно известной ЭДС ( $E_{эт}$ ). Перемещая положение контакта на реохорде, добиваются компенсации  $E_{эт}$  разностью потенциалов от делителя напряжения: при этом стрелка чувствительного гальванометра не должна отклоняться от нулевого положения. Записав положение контакта на реохорде  $l_{эт}$ , при помощи ключа переключают цепь на

измерение исследуемой разности потенциалов  $E_x$  и вновь перемещением контакта на реохорде добиваются компенсации. Если положение контакта  $E_x$  при компенсации равно  $l_x$ , то

$$E_x = E_{эт} \frac{l_x}{l_{эт}}$$

Принцип компенсационного измерения ЭДС и сравнения измеряемой ЭДС со стандартной сохраняется и в современной электрохимической аппаратуре (высокоомные потенциометры постоянного тока), позволяющей измерять ЭДС с высокой точностью. Конструктивное оформление потенциометров облегчает проведение измерений и устраняет необходимость в расчетах, хотя и весьма простых.

Другой метод определения ЭДС основан на использовании ламповых вольтметров постоянного тока. Измеряемая ЭДС подается на вход лампы, вызывая изменение потенциала сетки и, следовательно, силы анодного тока. Чувствительный гальванометр, регистрирующий это изменение, позволяет непосредственно по шкале прибора определить значение измеряемой ЭДС. Высокое внутреннее сопротивление лампового вольтметра ( $R \geq 10^{12}$  Ом) обеспечивает протекание в исследуемой электрохимической цепи весьма малого тока и не вызывает существенного отклонения от равновесия.

### 6.5.2. Расчет изменения термодинамических функций химических реакций

Результаты измерения ЭДС электрохимических цепей можно использовать для расчета изменений термодинамических функций химических реакций, протекающих в электрохимических це-

пях. Результаты расчета отличаются высокой точностью, так как процессы, протекающие в электрохимических цепях, максимально приближаются к обратимым. В большинстве случаев электрохимические измерения точнее и проще термодинамических.

Для нахождения термодинамических функций химической реакции измеряют ЭДС электрохимической цепи, в которой протекает исследуемая реакция, при различных температурах и определяют температурный коэффициент ЭДС. По этим данным, используя уравнения (6.6), (6.13), (6.14), рассчитывают изменения термодинамических функций реакции.

1. Пусть требуется вычислить  $\Delta G_r$ ,  $\Delta S_r$ ,  $\Delta H_r$  при температуре 20 °С для реакции, протекающей в элементе Вестона, если зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20).$$

Расчет будем проводить по уравнениям (6.6), (6.13), (6.14):

$$\Delta G_r = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 1,0183 = -196,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4,06 \cdot 10^{-5} \text{ В/К},$$

$$\Delta S_r = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5}) = -7,835 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta H_r = \Delta G_r + T\Delta S_r = -nF \left[ E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \right] = -198 \text{ кДж/моль}.$$

2. Пусть требуется рассчитать константу равновесия реакции  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$  при температуре 25 °С, если стандартные потенциалы электродов равны  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}) = 0,15\text{В}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}) = 0,771\text{В}$ .

Приведенная реакция протекает самопроизвольно в электрохимической цепи:  $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ .

На правом (положительном) электроде протекает реакция восстановления  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ , на левом (отрицательном) электроде — реакция окисления  $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$ .

Решая уравнение (6.9) относительно  $K_a$ , получим:

$$\ln K_a = \frac{E^\circ nF}{RT}, \quad (6.21)$$

где  $K_a$  — константа равновесия химической реакции;  $E^\circ$  — стандартная ЭДС электрохимической цепи;  $n$  — число электронов, принимающих участие в реакции.

Согласно (6.21):

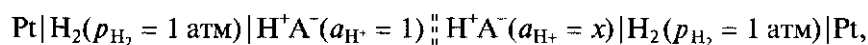
$$\ln K_a = \frac{E^\circ nF}{RT} = \frac{[E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+})] nF}{RT}, \quad n = 2,$$

$$\ln K_a = \frac{(0,771 - 0,15) \cdot 2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298} = 48,3676; \quad K_a = 10,13 \cdot 10^{20}.$$

### 6.5.3. Определение показателя pH растворов

При потенциометрическом определении pH измеряют ЭДС электрохимической цепи, состоящей из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от pH раствора, и электрода сравнения. Индикаторными электродами могут быть, например, водородный, хингидронный. Electroдами сравнения чаще всего являются электроды второго рода, например, каломельный, хлор-серебряный, ртутносulfатный.

Определение pH раствора путем измерения ЭДС может быть осуществлено с использованием концентрационной электрохимической цепи



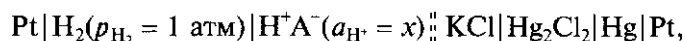
в которой правый электрод погружен в исследуемый раствор с неизвестной активностью ионов водорода, а левый электрод является стандартным водородным электродом. Так как потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю, то измеряемая ЭДС электрохимической цепи равна потенциалу правого электрода:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+},$$

откуда

$$[\text{pH}] = -\lg a_{\text{H}^+} = -\frac{EF}{2,3RT}.$$

Стандартный водородный электрод может быть заменен каким-либо электродом сравнения, например каломельным электродом:



ЭДС такой цепи равна  $E = E_{\text{к}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ , где  $E_{\text{к}}$  — известный потенциал каломельного электрода.

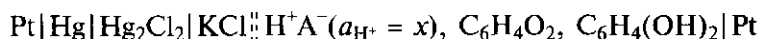
С учетом (6.20) получаем уравнение для определения pH раствора:

$$[\text{pH}] = \frac{(E - E_{\text{к}}) F}{2,3RT}.$$

Водородный электрод нельзя применять в присутствии легко окисляющихся или восстанавливающихся веществ, например со-

лей азотной, хромовой, марганцевой кислот, органических соединений.

Водородный электрод можно заменить хингидронным. Для определения рН составляют цепь из хингидронного электрода в исследуемом растворе и электрода сравнения, например каломельного:



ЭДС этой цепи равна  $E = E_{\text{хг}} - E_{\text{к}}$ , где  $E_{\text{хг}}$  — потенциал хингидронного электрода;  $E_{\text{к}}$  — известный потенциал каломельного электрода.

С учетом (6.18) получаем уравнение для определения показателя рН раствора:

$$[\text{pH}] = \frac{(E_{\text{хг}}^{\circ} - E_{\text{к}} - E)F}{2,3RT}.$$

Достоинствами хингидронного электрода являются простота изготовления и быстрое установление равновесного потенциала. К недостаткам хингидронного электрода относятся ограниченная область измерений рН 1—8, так как в щелочной среде гидрохинон как слабая кислота реагирует с ионами ОН, и условие равенства активностей хинона и гидрохинона не выполняется. Нельзя применять хингидронный электрод в присутствии солей сильных электролитов, окислителей и восстановителей.

Указанных недостатков водородного и хингидронного электродов лишен стеклянный электрод. Потенциал стеклянного электрода не искажается в присутствии каких-либо окислительно-восстановительных систем, в растворах тяжелых и благородных металлов, органических веществ. Стеклянный электрод можно применять в окрашенных и мутных растворах. Стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор, рН которого требуется определить, и измеряют ЭДС цепи, составленной из стеклянного электрода и электрода сравнения, например каломельного, и вычисляют рН. Теория стеклянного электрода довольно сложна, и ее изложение выходит за рамки настоящего учебника.

#### 6.5.4. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование является электрохимическим методом анализа, применяемым при проведении научных исследований и при производственном контроле различных технологических процессов. Потенциометрическое титрование основано на зависимости электродного потенциала от состава раствора. При потенциометрическом титровании определяют эквивалентную



точку различных реакций по скачку потенциала. С помощью электродов, потенциал которых зависит от рН, можно следить за ходом реакций нейтрализации и комплексообразования, если в последней участвуют ионы гидроксония. Индифферентные электроды применимы при титровании обратимых окислительно-восстановительных систем. С помощью электродов первого и второго рода можно контролировать ход реакций осаждения. Преимуществом потенциометрического титрования, по сравнению с обычным объемным, является его объективность и возможность применения при анализе окрашенных растворов.

На практике потенциометрическое титрование осуществляют следующим образом. Известный объем титруемого вещества помещают в сосуд с рабочим электродом и составляют цепь с каким-либо электродом сравнения. При постоянном перемешивании прибавляют порциями раствор титранта, каждый раз измеряя ЭДС цепи. В точке эквивалентности происходит резкое изменение концентрации титруемых ионов, активность которых в растворе определяет потенциал рабочего электрода. Соответственно изменяется и ЭДС цепи. Зависимость ЭДС цепи от количества прибавленного титранта представляет собой кривую титрования.

На рис. 6.5 показана кривая титрования, а на рис. 6.6 — дифференциальная кривая титрования для случая нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Дифференциальную кривую потенциометрического титрования получают следующим образом. Около точки эквивалентности  $V_{\text{экв}}$  титрант добавляют одинаковыми порциями  $\Delta V$  и определяют соответствующее приращение  $\Delta E$ . Если значение  $\Delta E$  мало, то  $\Delta E/\Delta V$

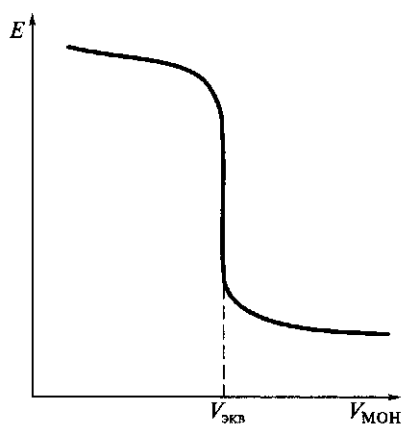


Рис. 6.5. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием МОН

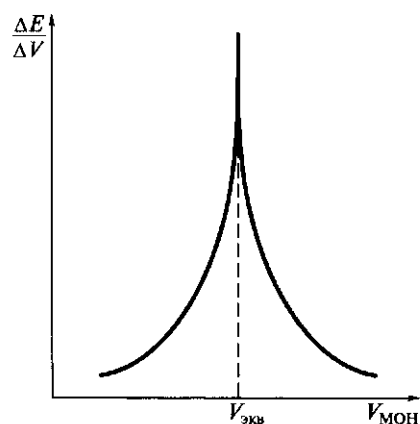


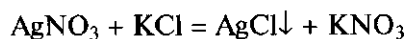
Рис. 6.6. Дифференциальная кривая титрования сильной кислоты сильным основанием МОН

близко к производной в соответствующей точке. С помощью первой производной точка эквивалентности определяется надежнее, поскольку вместо перегиба на кривой появляется экстремум. Точка эквивалентности  $V_{\text{экв}}$  на кривой потенциометрического титрования отвечает объему основания, необходимому для полной нейтрализации кислоты.

Вид кривых зависит от силы кислот и оснований. При титровании слабых кислот сильным основанием скачок потенциала в эквивалентной точке выражен менее резко. Однако при точной работе потенциометрическое титрование и в этом случае дает возможность определить положение эквивалентной точки.

При титровании смеси кислот разной силы потенциометрический метод позволяет провести ступенчатое титрование, определяя положение точек эквивалентности каждой из кислот.

В случае реакций осаждения или комплексообразования индикаторный (рабочий) электрод должен быть обратимым по отношению к одному из ионов, входящих в состав осадка или комплекса. Например, при титровании раствора нитрата серебра хлоридом калия, в результате которого образуется осадок хлорида серебра:



индикаторными электродами могут быть электрод первого рода, обратимый по катионам серебра; например серебряный электрод  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ ; электрод второго рода, обратимый по анионам хлора, например хлорсеребряный электрод  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

Вблизи точки эквивалентности, где концентрация титруемых ионов мала, добавление небольшой порции титранта вызывает значительное изменение ЭДС. Изменение потенциала рабочего электрода вблизи точки эквивалентности, а следовательно, и чувствительность потенциометрического метода тем выше, чем меньше растворимость образующегося осадка.

## 6.6. Электролиз. Законы Фарадея

*Электролизом* называют совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов под действием постоянного тока.

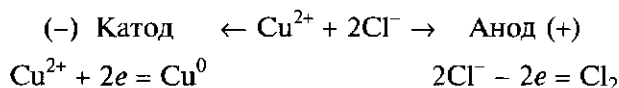
Процессы электролиза получили широкое применение в промышленности. Путем электролиза получают едкий натр (каустическую соду), хлор, водород, многие металлы, марганец, хром и т. д.

На катоде происходит передача электронов катионам, находящимся в растворе или расплаве электролита (реакция восстановления), на аноде — отдача электронов анионами (реакция окисления). При электролизе как на катоде, так и на аноде могут происходить конкурирующие процессы.

Если электролиз проводят с использованием инертного (нерасходуемого) анода, например графита или платины, то, как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса: на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, на катоде — восстановление катионов и ионов водорода.

При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) электрода конкурирующими реакциями на электродах являются следующие: на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла (материала анода); на катоде — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

В качестве примера рассмотрим электролиз водного раствора хлорида меди. При электролизе на инертных электродах под действием электрического тока ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  направляются к соответствующим электродам. На катоде выделяется металлическая медь, на аноде — газообразный хлор:



Если в качестве анода использовать медную пластинку, то при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  на катоде выделяется металлическая медь:  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ , на аноде происходит окисление меди, т.е. растворение самого анода:  $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$ .

Таким образом, электролиз растворов солей с использованием растворимых анодов сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство используют для очистки металла — электролитического рафинирования. В наибольшем масштабе этот процесс применяют для рафинирования меди. Содержащиеся в неочищенной меди различные примеси переходят в раствор и большей частью осаждаются в виде шлама. Выделяющаяся на катоде медь получается очень чистой (99,9 %) и выпускается под названием рафинированной или электролитической меди.

Для получения высокоактивных металлов (алюминия, калия, натрия и др.), взаимодействующих с водой, применяют электролиз расплавов солей или оксидов. При электролизе водного раствора соли активного металла и кислородсодержащей кислоты (например,  $\text{KNO}_3$ ) ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, т.е. электролиз сводится к электролитическому разложению воды.

Процессы превращения вещества на электродах подчиняются законам Фарадея.

По *первому закону Фарадея* для любого электродного процесса количество вещества, выделяющегося на электроде при пропускании постоянного тока, пропорционально силе тока и времени

электролиза (количеству электричества, прошедшего через электролит).

Из современных представлений о механизме электролиза этот закон вытекает вполне естественно. В самом деле, если каждый ион отдает или принимает в данном процессе определенное число электронов, то общее число электронов, а следовательно, и общее количество пропущенного электричества пропорционально числу прореагировавших ионов, т.е. количеству прореагировавшего вещества.

*Второй закон Фарадея* устанавливает, что при прохождении через разные электролиты одинакового количества электричества масса образовавшихся на электродах продуктов реакции пропорциональна их химическим эквивалентам.

Математически законы Фарадея можно записать в виде одного уравнения

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It = \frac{M}{nF} It,$$

где  $m$  — масса образовавшегося при электролизе вещества, г;  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса вещества, г-экв;  $M$  — молярная масса вещества, г/моль;  $n$  — число отдаваемых (или принимаемых) электронов;  $I$  — сила тока, А;  $t$  — продолжительность процесса, с;  $F = 96\,485$  Кл/моль — постоянная Фарадея — количество электричества, необходимое для выделения одного моля вещества. Если постоянную Фарадея выразить не в Кл/моль (т.е. в (А·с)/моль), а в (А·ч)/моль, то она составит 26,8 (А·ч)/моль. Следовательно, для выделения одного моля вещества нужно пропускать ток силой 1 А в течение 26,8 ч, ток силой 4 А в течение 6,7 ч и т.д.

Оба закона Фарадея абсолютно точны, если ионами электролита переносится все прошедшее через него количество электричества. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от этих законов могут быть связаны с неучтенными побочными электрохимическими реакциями (например, с выделением газообразного водорода при электроосаждении металлов). На практике при проведении электролиза расход тока вследствие протекания побочных процессов обычно превышает его количество, рассчитанное по законам Фарадея.

Отношение количества действительно получаемого вещества к тому, которое должно было бы получиться при расчете по расходу тока, называют выходом по току и выражают в процентах.

#### Контрольные вопросы

1. Какое устройство называют электрохимической цепью?
2. Опишите устройство электрохимической цепи с жидкостным соединением и без него.

3. Чем отличается реакция в электрохимической цепи от той же реакции, осуществляемой в обыкновенном сосуде?
4. Дайте определение ЭДС электрохимической цепи.
5. Дайте определение стандартному электродному потенциалу.
6. Как рассчитывают ЭДС на основе электродных потенциалов?
7. Напишите уравнение Нернста для зависимости ЭДС электрохимической цепи от активностей участников протекающей в ней реакции.
8. Каковы правила записи реакций, протекающих на отдельных электродах?
9. Напишите уравнение Нернста для потенциала электрода первого рода. От чего зависит значение и знак потенциала такого электрода?
10. Какие электрохимические цепи называют химическими? Приведите пример, напишите схему.
11. Какие электрохимические цепи называют концентрационными? Приведите пример, напишите схему.
12. Какие электроды можно применять в качестве индикаторных при измерении рН водных растворов?
13. По данным о стандартных потенциалах установите, осуществима ли при температуре 298 К в водном растворе реакция  $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ . Рассчитайте константу равновесия этой реакции. (Ответ: 0,336.)
14. Рассчитайте показатель рН раствора HCl, если ЭДС электрохимической цепи, состоящей из водородного электрода ( $p_{\text{H}_2} = 1$  атм) в исследуемом растворе и каломельного электрода ( $E_{\text{к}} = 0,3341$  В), при температуре 298 К равна 0,5 В. (Ответ: 2,8.)
15. Определите массу серебра, выделившегося на катоде при электролизе нитрата серебра в течение 2 ч, если к ванне приложено напряжение 1,2 В, а сопротивление ванны 5 Ом. (Ответ: 1,9 г.)

**7.1. Основные понятия**

*Химическая кинетика* изучает закономерности протекания реакций во времени. Это наука о скоростях и механизмах химических превращений. Основная задача химической кинетики заключается в установлении связи между скоростью химической реакции и условиями ее проведения. Тем самым химическая кинетика определяет условия осуществления различных химических реакций, принципиальная возможность которых установлена термодинамически. Химическая кинетика стремится раскрыть механизм химических реакций, т. е. выяснить, из каких элементарных стадий состоит химический процесс, как эти стадии связаны между собой, какие промежуточные частицы принимают участие в реакции.

Рассмотрим основные понятия, используемые в химической кинетике.

*Элементарный акт (элементарная стадия)* химической реакции — превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов) в другие частицы за время порядка  $10^{-13}$  с.

*Механизм* химической реакции — совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

*Кинетическая схема* химической реакции — совокупность предполагаемых элементарных стадий, из которых складывается суммарный химический процесс.

*Простая реакция* — одностадийный, односторонний химический процесс; в простой реакции осуществляется элементарный акт взаимодействия между молекулами с преодолением одного энергетического барьера. Простая реакция состоит из одних и тех же элементарных актов.

*Промежуточные частицы* — частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходуемые в других. Промежуточными частицами могут быть устойчивые молекулы и ионы, неустойчивые свободные радикалы и ион-радикалы.

В зависимости от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции различают гомогенные и гетерогенные реакции.

*Гомогенная* химическая реакция протекает в одной фазе: в смеси газов, в жидком растворе или в твердой фазе. *Гетерогенная* химическая реакция протекает на границе раздела фаз: двух твердых, твердой и жидкой, твердой и газообразной, двух жидких, жидкой и газообразной. *Гомогенно-гетерогенная* химическая реакция — сложная химическая реакция, в которой одни стадии являются гомогенными, а другие — гетерогенными.

Кроме того, в химической кинетике реакции классифицируют по такому кинетическому параметру, как молекулярность.

*Молекулярность* реакции — число частиц, принимающих участие в элементарном акте химической реакции. *Мономолекулярная* реакция — простая реакция, в элементарном акте которой участвует только одна частица. Например, это реакция разложения ацетона  $C_3H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ . *Бимолекулярная* реакция — простая реакция, в элементарном акте которой принимают участие две частицы, например  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ . *Тримолекулярная* реакция — простая реакция, в элементарном акте которой принимают участие три частицы, например  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ . Участие большего числа частиц в одном элементарном акте маловероятно.

*Скорость* химической реакции — изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема:

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}, \quad (7.1)$$

где  $n_i$  — число молей (или молекул) компонента  $i$  в объеме  $V$ .

Уравнение (7.1) используют со знаком плюс, если скорость определяют по продукту реакции, и со знаком минус, если скорость определяют по реагенту (исходному веществу). Уравнение (7.1) является строгим определением скорости реакции по определенному компоненту, пригодным в общем случае и для системы переменного объема.

При постоянном объеме отношение  $n_i/V = C_i$  — молярная концентрация компонента  $i$ . Таким образом, скорость гомогенной химической реакции, протекающей в закрытой системе при постоянном объеме, по определенному компоненту может быть рассчитана как производная от концентрации этого компонента по времени:

$$w = \pm \frac{1}{V} \left( \frac{dn_i}{dt} \right) = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (7.2)$$

Скорость реакции в целом  $w$  и скорость  $w_i$  по отдельному компоненту  $i$  в случае, когда реакция может быть описана одним стехиометрическим уравнением, связаны следующим образом:

$$w = w_i/v_i, \quad (7.3)$$

где  $v_i$  — стехиометрический коэффициент компонента  $i$  в уравнении химической реакции.

Например, скорость реакции



может быть выражена через концентрации соответствующих веществ:

$$w = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}.$$

Если в закрытой системе при постоянном объеме протекает гомогенная реакция, описываемая одним стехиометрическим уравнением, то для однозначного определения ее скорости достаточно следить за изменением концентрации какого-либо одного компонента. Изменения концентраций других участников реакции можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов. Так, скорость рассматриваемой реакции по компоненту А:

$$w_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

связана со скоростями по другим компонентам соотношением

$$w_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dC_D}{dt}.$$

Таким образом, за скоростью реакции можно следить по любому веществу и выбор обусловлен удобством измерения. В ходе реакции измеряют концентрации или свойства веществ участников реакции, пропорциональные их концентрациям, в определенные моменты времени. Можно применять химические и физические методы. При использовании химических методов определения концентрации (например, титрования) реакция должна быть остановлена. Физические методы (измерение электрической проводимости, угла вращения плоскости поляризации и т.д.) являются более предпочтительными, так как не требуют остановки реакции.

В процессе определения концентрации компонента в различные моменты времени получают зависимость  $C = f(t)$ . График зависимости концентрации  $C$  реагента или продукта от времени называют *кинетической кривой*. Кинетическую кривую обычно строят в координатах концентрация — время  $C = f(t)$  или функция концентрации — время  $\ln C = f(t)$ ,  $1/C = f(t)$ .

Экспериментальные зависимости концентрации от времени могут быть представлены и в виде аналитического уравнения — уравнения кинетической кривой.



Скорость реакции по данному компоненту в данный момент времени (дифференциальную, истинную скорость) определяют дифференцированием зависимости  $C = f(t)$ .

Если зависимость  $C = f(t)$  представлена графически, то истинная скорость реакции по определенному компоненту равна тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой этого компонента в точке, отвечающей выбранному моменту времени.

На рис. 7.1 представлены кинетические кривые реакции  $A \rightarrow B$ . Концентрация исходного вещества А (кривая 1) убывает во времени, концентрация продукта В (кривая 2) растет до некоторого предельного значения. (Если вещество В присутствует в реакционной смеси в начальный момент времени, то кинетическая кривая начинается со значения, отвечающего начальной концентрации компонента В.) Согласно уравнению (7.2):

$$w_A = -\frac{dC_A}{dt} = \operatorname{tg}\alpha, \quad w_B = \frac{dC_B}{dt} = \operatorname{tg}\beta.$$

Средняя скорость  $w$ , например, по реагенту А за интервал времени  $(t_2 - t_1)$  равна

$$w = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где  $C_2, C_1$  — концентрация реагента А в момент времени  $t_2$  и  $t_1$  соответственно.

Определив скорость реакции по какому-либо компоненту, по соотношению (7.3) вычисляют скорость реакции в целом.

Математическое соотношение, выражающее зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, называют *кинетическим уравнением* химической реакции:  $w = f(C_1, C_2, \dots, C_n)$ . В зависимости от реакции функция  $f$  может быть более или менее сложной. Для элементарных реакций теоретическим соотношением, выражающим зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси, является кинетическое уравнение, называемое *законом действующих масс*.

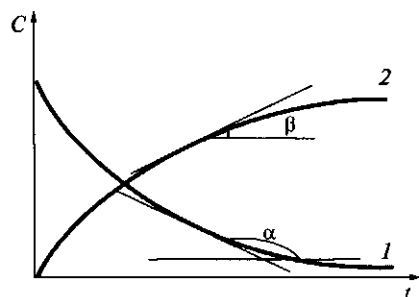


Рис. 7.1. Зависимость концентрации исходного вещества (1) и продукта реакции (2) от времени

Для элементарной реакции (7.4) этот закон записывают в виде

$$w = kC_A^a C_B^b, \quad (7.5)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $a, b$  — стехиометрические коэффициенты (целые положительные числа).

Таким образом, скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Рассмотрим сложную химическую реакцию, состоящую из нескольких элементарных стадий, которая в ряде случаев может быть описана одним стехиометрическим уравнением вида (7.4). Кинетическое уравнение такой сложной реакции в определенном диапазоне условий с достаточной степенью точности может быть записано в виде закона действующих масс (7.5). Однако в большинстве случаев экспериментально наблюдаемую зависимость скорости реакции от концентраций реагентов представляют в виде эмпирического уравнения, аналогичного закону действующих масс. Так, для сложной реакции (7.4) кинетическое уравнение записывают в виде

$$w = kC_A^{n_1} C_B^{n_2}, \quad (7.6)$$

где  $n_1, n_2$  — частный порядок реакции по компоненту А и В соответственно. Сумму частных порядков реакции по компонентам А и В ( $n = n_1 + n_2$ ) называют общим порядком или *порядком реакции*.

Кинетическое уравнение (7.6) называют *основным постулатом химической кинетики*.

Из уравнений (7.5), (7.6) следует, что константа скорости реакции равна скорости химической реакции при концентрациях реагентов, равных единице, поэтому ее иногда называют *удельной скоростью реакции*.

Для многих сложных многостадийных реакций кинетическое уравнение может быть определено только из экспериментальных данных и его нельзя получить из стехиометрического уравнения реакции.

Показатели степени (частные порядки) в уравнении (7.6) определяют из опытных данных. Они могут принимать целые, дробные, нулевые значения.

В простых (элементарных) реакциях, протекающих в одну стадию, порядок реакции и молекулярность совпадают и имеют целое положительное значение. Для большинства реакций порядок реакции меньше молекулярности. Порядок реакции зависит от условий (концентрации, давления) протекания процесса. Так, при избытке одного из реагентов его концентрация в течение реакции остается практически постоянной и порядок реакции будет на

единицу меньше, чем ожидаемый в соответствии с механизмом реакции.

Хотя большинство реакций можно описать кинетическим уравнением вида

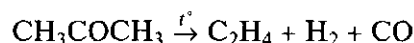
$$w = k \prod_i C_i^{n_i},$$

известны реакции, кинетические уравнения которых гораздо сложнее.

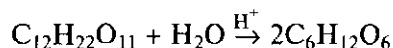
## 7.2. Кинетика простых реакций

### 7.2.1. Реакции первого порядка

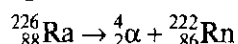
Примеры реакций первого порядка:  
термическое разложение ацетона



инверсия тростникового сахара в присутствии кислоты



реакция радиоактивного распада



Получим уравнение зависимости концентрации исходного вещества от времени для простых и формально простых реакций первого порядка: гомогенных, односторонних, протекающих в закрытых системах при постоянной температуре.

Для элементарной необратимой реакции (или стадии) первого порядка



в соответствии с основным постулатом химической кинетики (7.6) кинетическое уравнение имеет вид

$$w = k_1 C_A. \quad (7.7)$$

Скорость реакции согласно определению (7.2) равна

$$w = -\frac{dC_A}{dt}. \quad (7.8)$$

Подставляя (7.8) в (7.7) получим (индекс А не указан):

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C. \quad (7.9)$$

Соотношение (7.9) представляет собой дифференциальную форму кинетического уравнения необратимой реакции первого порядка, описывающего изменение концентрации реагента А во времени.

Путем интегрирования (7.9) по времени в пределах от 0 до  $t$  и по концентрации от  $C_0$  (концентрация реагента А при  $t = 0$ ) до  $C$  (концентрация реагента А в момент времени  $t$ ) получим интегральную форму кинетического уравнения элементарной реакции первого порядка:

$$k_1 dt = -\frac{dC}{C}, \quad k_1 \int_0^t dt = -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C},$$

откуда

$$k_1 t = \ln C_0 - \ln C,$$

или

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (7.10)$$

Интегральную форму кинетического уравнения реакции первого порядка используют для обработки экспериментальных данных, например для определения константы скорости реакции  $k_1$ .

Если начальную концентрацию реагента  $C_0$  невозможно определить, то константу скорости реакции первого порядка можно рассчитать по известным концентрациям реагента  $C_1$  и  $C_2$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ :

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

На рис. 7.2 представлена кинетическая кривая реакции первого порядка в полулогарифмических координатах  $\ln C = f(t)$ . Тангенс угла наклона прямой определяет константу скорости реакции первого порядка:  $\operatorname{tg} \varphi = -k_1$ .

Размерность константы скорости реакции первого порядка —  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ,  $\text{ч}^{-1}$ .

Значение константы скорости реакции зависит от единиц, в которых выражено время. Так, значение  $k_1$ , выраженное в  $\text{с}^{-1}$ , в 60 раз меньше, чем  $k_1$ , выраженное в  $\text{мин}^{-1}$ , и в 3600 раз меньше, чем  $k_1$ , выраженное в  $\text{ч}^{-1}$ , и т. д.

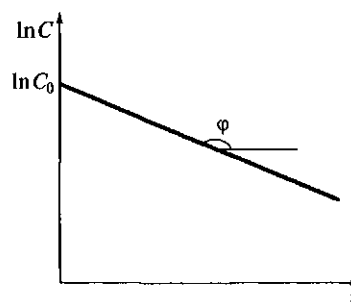


Рис. 7.2. Зависимость  $\ln C$  от времени для реакции первого порядка

Поскольку в уравнение (7.10) концентрации входят в виде отношения, для определения константы скорости можно использовать не только концентрации, но и любые пропорциональные им величины, например давление, оптическую плотность, угол вращения плоскости поляризации света и т. д.

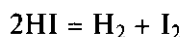
В качестве количественной характеристики скорости реакции первого порядка вместо константы скорости можно использовать время (период) полупревращения или применительно к реакциям распада — период полураспада. Особенно часто эту величину используют применительно к реакциям радиоактивного распада, которые протекают по кинетическому уравнению реакции первого порядка. Время полупревращения (или полураспада)  $t_{1/2}$  равно времени, в течение которого реагирует половина исходного количества вещества. Из (7.10) при  $C = 0,5C_0$  получаем для времени полупревращения  $t_{1/2}$  реакции первого порядка

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (7.11)$$

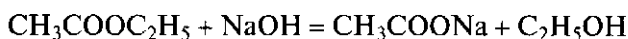
Из (7.11) следует, что для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации (или количества) исходного вещества; в то же время  $t_{1/2}$  обратно пропорционально константе скорости реакции.

### 7.2.2. Реакции второго порядка

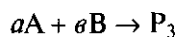
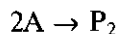
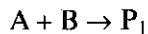
Примеры реакций второго порядка:  
разложение иодида водорода



омыление этилацетата в щелочной среде



В общем виде реакции второго порядка можно представить следующим образом:



Рассмотрим первый случай, когда два вещества А и В вступают в реакцию с одинаковой начальной концентрацией  $C_0$ .

Запишем кинетическое уравнение в дифференциальной форме

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2. \quad (7.12)$$

Разделим переменные уравнения (7.12), проинтегрируем левую часть уравнения в пределах от  $C_0$  до  $C$ , правую часть в пределах от 0 до  $t$ :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k_2 \int_0^t dt, \quad k_2 t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}.$$

Получим интегральную форму кинетического уравнения:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (7.13)$$

или

$$k_2 = \frac{C_0 - C}{C_0 C t},$$

где  $C_0$  — концентрация реагентов А и В в момент времени  $t = 0$ ;  $C$  — концентрация реагентов А и В в момент времени  $t$ .

Уравнение (7.13) можно преобразовать следующим образом:

$$C = \frac{C_0}{1 + k_2 t C_0}.$$

Используя полученное уравнение, можно рассчитать концентрацию реагирующих веществ А и В в любой момент времени  $t$ , если известны значения константы скорости реакции и исходных концентраций реагентов.

Графическая зависимость  $1/C = f(t)$  для рассматриваемого типа реакции представлена на рис. 7.3.

Размерность константы скорости реакции второго порядка —  $(\text{моль}/\text{м}^3)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $(\text{моль}/\text{л})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и т. п.

Значение константы скорости реакции второго порядка зависит от выбора единиц времени и концентрации. Поэтому при определении скорости реакции второго порядка концентрацию нельзя заменять на пропорциональные ей величины.

Время полупревращения получим из (7.13) при  $C = 0,5 C_0$ :

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}.$$

Таким образом, время полупревращения реакции второго порядка обратно пропорционально константе скорости и начальной концентрации реагента.

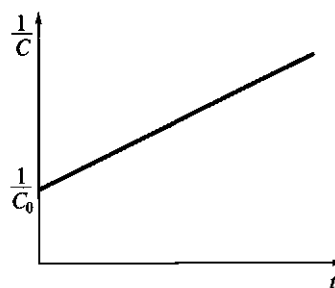


Рис. 7.3. Зависимость  $1/C$  от времени для реакции второго порядка

### 7.3. Кинетика сложных реакций

Если в системе протекает не одна, а несколько (минимум — две) реакций с участием одних и тех же реагентов, то реакцию называют *сложной*. К сложным реакциям относят обратимые, параллельные, последовательные и др.

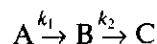
При изучении сложных реакций основного постулата химической кинетики оказывается недостаточно. В этих случаях используют дополнительные постулаты и методы. Один из них — *принцип независимости* протекания отдельных элементарных реакций: каждая из реакций сложного химического процесса протекает независимо от других реакций и к ней применим основной постулат химической кинетики. На основании принципа независимости полное изменение в системе можно представить как сумму изменений, происходящих в результате отдельных элементарных реакций.

*Обратимыми* (двусторонними) называют реакции, протекающие одновременно в противоположных направлениях. Строго говоря, почти все химические реакции являются обратимыми. Отнесение той или иной реакции к категории односторонних означает, что равновесие настолько сдвинуто в сторону продуктов, что примесь исходных веществ сложно обнаружить. Иногда, например, в случае образования осадка или выделения газа скорость обратной реакции несоизмеримо меньше скорости прямой. Для обратимых реакций характерно наступление динамического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. В равновесном состоянии концентрации реагентов перестают изменяться и подчиняются термодинамическому закону действующих масс. В отличие от односторонних реакций, в которой концентрации исходных веществ стремятся к нулю, в обратимой реакции эти концентрации стремятся к равновесным значениям. Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций есть константа равновесия реакции. Для наиболее простого типа обратимых реакций  $A \rightleftharpoons B$  имеем

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B,p}}{C_{A,p}}. \quad (7.14)$$

Здесь  $A$  — исходное вещество;  $B$  — продукт;  $k_1, k_2$  — константа скорости прямой и обратной реакции соответственно;  $K$  — константа равновесия;  $C_{A,p}, C_{B,p}$  — равновесные концентрации реагентов.

*Последовательные* реакции протекают в несколько стадий, следующих одна за другой. Таким образом, превращение исходных веществ в продукты происходит через образование промежуточных веществ. Простейшим примером последовательной реакции является превращение исходного вещества  $A$  в продукт  $C$  через образование промежуточного вещества  $B$ :



Вещество В может быть устойчивой молекулой, ионом или свободным радикалом. Промежуточное вещество В является продуктом первой стадии (константа скорости  $k_1$ ) и одновременно исходным веществом второй стадии (константа скорости  $k_2$ ). Для любого из трех веществ, участвующих в реакции, можно записать кинетическое уравнение. Даже для такого простого случая последовательных реакций решение дифференциальных уравнений оказывается весьма сложным. Точное математическое решение кинетических уравнений последовательных реакций возможно лишь в самых простых случаях.

На примере простого случая последовательных реакций рассмотрим некоторые методы химической кинетики, применяемые при решении кинетических уравнений.

Скорость любого процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, различающихся по скоростям, определяется скоростью самой медленной стадии. (Это аналогично тому, как общее время доставки телеграммы адресату определяется в основном временем, которое почтальон тратит на дорогу.) Если в рассматриваемой реакции  $k_2 \gg k_1$ , т. е. промежуточное вещество В очень быстро превращается в конечный продукт С, то скорость образования С почти целиком определяется скоростью образования В:  $A \xrightarrow{k_1} B$ . Таким образом, скорость образования продукта С зависит от меньшей из констант скоростей (от реакции, протекающей с меньшей скоростью). По этой причине стадию с наименьшей константой скорости называют *лимитирующей*.

Если  $k_2 > k_1$ , а разность между ними невелика, т. е. скорость образования промежуточного вещества примерно равна скорости его расходования, в системе устанавливается стационарная концентрация промежуточного вещества, неизменная в течение большей части времени реакции. Такой режим процесса называют *стационарным*. (По смыслу он напоминает ситуацию, которая устанавливается, если в емкость с постоянной скоростью льется вода из крана и с той же скоростью вода вытекает через слив.)

Условие стационарности применимо в основном к частицам, которые накапливаются в системе в концентрациях, пренебрежимо малых по сравнению с концентрациями исходных веществ.

Если применить условие стационарности, т. е. приравнять скорости образования и расходования промежуточных частиц, то вместо дифференциального уравнения можно получить алгебраическое. Для промежуточного вещества В данной реакции получим

$$\frac{dC_B}{dt} = w_{\text{обр}} - w_{\text{расх}} = 0,$$



или

$$w_{\text{обр}} = w_{\text{расх}}$$

С помощью алгебраических уравнений можно выразить концентрации активных промежуточных частиц через концентрации исходных веществ. Примеры использования метода стационарных концентраций будут приведены при рассмотрении цепных и каталитических реакций.

## 7.4. Зависимость скорости химической реакции от температуры

### 7.4.1. Правило Вант-Гоффа

Скорость большинства химических реакций, как правило, увеличивается с повышением температуры. Именно поэтому нагревание представляет собой прием, распространенный в химической практике. (Понижение скорости реакции с увеличением температуры, как например, для реакции окисления NO в NO<sub>2</sub>, является суммарным результатом сложной реакции и наблюдается крайне редко.)

Согласно основному постулату химической кинетики (7.6), скорость реакции определяется произведением:

$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

Таким образом, температура может оказывать влияние на скорость реакции, изменяя концентрации, показатели степени  $n_1$ ,  $n_2$  и константу скорости  $k$ . Как показывает опыт, основное влияние температура оказывает на константу скорости. Поэтому, рассматривая влияние температуры на скорость, имеют в виду влияние температуры на константу скорости реакции.

Для гомогенных реакций, протекающих при обычных температурах ( $T < 373$  К), с повышением температуры на 10 К скорость реакции увеличивается в 2–4 раза. Эта закономерность известна как *правило Вант-Гоффа*:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2 - 4. \quad (7.15)$$

Отношение констант скоростей, найденных для данной реакции при температурах  $(T + 10)$  и  $T$  называют температурным коэффициентом  $\gamma$  скорости реакции.

Поскольку температура может изменяться не только на 10 К, можно записать отношение констант скоростей при любых двух температурах, выразив его через температурный коэффициент:

$$\frac{k_{T+10n}}{k_T} = \gamma^n, \quad n = \frac{T_2 - T_1}{10},$$

при этом  $n$  может быть как целым, так и дробным числом, т. е. интервал между температурами не обязательно должен быть кратным десяти.

Пользуясь этим правилом, можно оценить изменение скорости реакции для любого интервала изменения температуры. В среднем для химических реакций  $\gamma = 3$ . Это значит, что при увеличении температуры от 293 до 373 К при  $\gamma = 3$  скорость реакции возрастет в  $k_{373}/k_{293} = \gamma^{(373-293)/10} = 3^8 = 6561$  раз.

Правило Вант-Гоффа носит весьма приближенный характер. Оно было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах. При повышении температуры коэффициент  $\gamma$  уменьшается и стремится к единице.

#### 7.4.2. Уравнение Аррениуса

Более точно зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса (1899):

$$k = A \exp[-E/(RT)], \quad (7.16)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации.

В уравнении Аррениуса  $A$ ,  $E$  — кинетические параметры, не зависящие от температуры.

Количественная зависимость константы скорости реакции от температуры была впервые получена в 1884 г. Я. Вант-Гоффом, который, основываясь на изменении константы равновесия с температурой, указал, что подобное соотношение должно сохраняться и для константы скорости реакции.

Используя соотношение (7.14), уравнение изобары Вант-Гоффа для элементарной стадии можно представить в виде

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT}. \quad (7.17)$$

Я. Вант-Гофф (1884) предположил, что тепловой эффект реакции  $\Delta H_r = E_1 - E_2$ , где энергия  $E_1$  характеризует прямую, а  $E_2$  — обратную реакцию. Тогда, используя уравнение (7.17), можно записать

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B,$$

где  $B = \text{const}$ .

С. Аррениус показал, что  $B = 0$  и поэтому

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (7.18)$$

Соотношение (7.18) — уравнение Аррениуса в дифференциальной форме.

Размерность энергии  $E$  — Дж/моль.

Для простых реакций и элементарных стадий сложных реакций физический смысл энергии активации состоит в том, что скорость реакции определяют молекулы, энергия которых больше некоторого определенного значения. Частицы, энергия которых больше или равна  $E$ , называют *активными*, а параметр  $E$  в связи с этим называют *энергией активации*. Энергия активации — это избыток энергии, которым должны обладать реагирующие частицы, чтобы вступить в химическую реакцию (преодолеть энергетический барьер). Физический смысл энергии активации можно проиллюстрировать схемой, представленной на рис. 7.4.

На рис. 7.4 по вертикальной оси отложена энергия рассматриваемой системы, по горизонтальной — путь реакции. Химическая реакция представляется как переход системы из энергетического состояния I (реагенты) через энергетический барьер III в состояние II (продукты). Если прямая реакция (переход из состояния I в состояние II) является экзотермической (происходит с выделением теплоты), то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем исходных веществ, т. е. система в результате этой реакции переходит на более низкий энергетический уровень. Уровень III определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли привести к химическому взаимодействию. Разность между уровнем III и уровнем I соответствует энергии активации прямой реакции  $E_1$ , а разность между уровнями III и II — энергии активации обратной реакции  $E_2$  (переход из состояния II в состояние I). Таким образом, на пути из исходного состояния I в конечное II (и наоборот) система

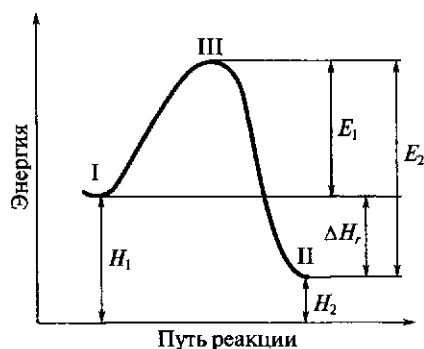


Рис. 7.4. Энергетическая схема химической реакции

должна преодолеть энергетический барьер. На это способны только активные молекулы, обладающие необходимым избытком энергии. Как следует из рис. 7.4, тепловой эффект процесса равен разности энтальпий продуктов реакции и исходных веществ  $\Delta H_r = H_2 - H_1$ , отсчитываемых от значения, принятого за нулевое ( $H = 0$ ), и равен разности энергий активации прямой и обратной реакций  $\Delta H_r = E_1 - E_2$ .

Энергия активации — характеристика каждой реакции. Реакция может произойти только в том случае, если энергия молекул реагентов достигнет энергии активации. В соответствии с уравнением Аррениуса (7.16) чем меньше энергия активации (т.е. чем ниже потенциальный барьер), тем больше константа скорости и соответственно скорость химической реакции. В то же время чем выше энергия активации, тем в большей степени константа скорости и соответственно скорость реакции зависят от температуры.

Уравнение (7.18) можно проинтегрировать, принимая, что энергия активации  $E$  не зависит от температуры. В результате неопределенного интегрирования получим

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A, \quad (7.19)$$

где  $\ln A$  — константа интегрирования, не зависящая от температуры. Очевидно, что интегральную форму уравнения Аррениуса можно получить, логарифмируя уравнение (7.16).

Уравнение Аррениуса подтверждается большим числом экспериментальных данных, относящихся к различным реакциям как в газовой фазе, так и в растворах. Зависимость константы скорости от температуры может выполняться и в случае многостадийных сложных процессов, когда константу скорости реакции можно выразить через константы скоростей отдельных стадий в виде произведения или отношения. В таких случаях параметр  $E$  в уравнении Аррениуса не имеет простого физического смысла и является некоторой функцией энергий активации отдельных элементарных стадий. Тем не менее и в этих случаях параметр  $E$  принято называть энергией активации, хотя правильнее называть его эффективной или опытной (эмпирической) энергией активации. Известны реакции, для которых уравнение Аррениуса не выполняется.

#### 7.4.3. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя

Для расчета энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $A$  достаточно знать константы скорости  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  при двух значениях температуры  $T_1$  и  $T_2$ . В результате определенного интегрирования (7.18) получим

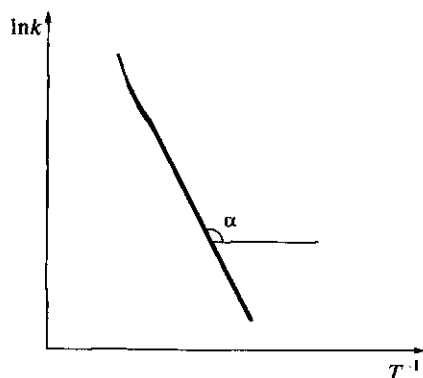


Рис. 7.5. Температурная зависимость константы скорости реакции

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_{T_2}/k_{T_1})}{T_2 - T_1}.$$

Однако такой способ не обеспечивает достаточной точности. Рекомендуется энергию  $E$  определять не менее чем по четырем значениям константы скорости при соответствующих температурах.

В случае выполнения уравнения Аррениуса зависимость константы скорости от температуры в (аррениусовских) координатах  $\ln k - T^{-1}$  в соответствии с (7.19) должна графически изображаться прямой линией (рис. 7.5).

Энергия активации в этом случае может быть определена по тангенсу угла наклона прямой:  $E = -R \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой к оси абсцисс.

Предэкспоненциальный множитель  $A$  равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при  $T^{-1} = 0$ . Однако на практике множитель  $A$  таким путем не определяют, поскольку экстраполяция к  $T^{-1} = 0$  приводит к слишком большой погрешности. Поэтому  $A$  вычисляют по известному значению  $E$  и наборам значений  $k$  и  $T$ , подставляя их в уравнение (7.16) или (7.19).

Для некоторых сложных реакций опытные данные, представленные в виде графика в координатах  $\ln k - T^{-1}$ , отклоняются от прямой линии.

## 7.5. Кинетика цепных и фотохимических реакций

### 7.5.1. Неразветвленные цепные реакции

*Цепные* реакции протекают с участием активных частиц (атомов, имеющих неспаренный электрон, свободных радикалов, ионов), причем химическое превращение осуществляется путем чередования элементарных актов взаимодействия с воспроизводством активных частиц. Образование активных частиц может происходить в результате распада исходных молекул под действием теплоты, света, электрического разряда и пр.

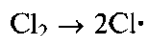
Любая цепная реакция включает три стадии: зарождение цепи (инициирование), развитие (продолжение) цепи и обрыв цепи (гибель активных частиц). *Зарождение* цепной реакции, т.е. возникновение активных частиц, происходит при поглощении энергии исходным веществом. На стадии *развития цепи* активные частицы реагируют с исходным веществом, в результате чего образуются продукты реакции и новые активные частицы. *Обрыв цепи* обусловлен, как правило, взаимодействием активных частиц между собой, со стенками реакционного сосуда или с ингибитором (веществом, замедляющим процесс).

Если в элементарном акте одна активная частица воспроизводит одну новую активную частицу, то такую цепную реакцию называют *неразветвленной*. В *разветвленных* реакциях одна активная частица вызывает появление двух и более активных частиц, в результате чего их число по мере протекания реакции возрастает в геометрической прогрессии.

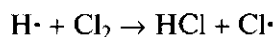
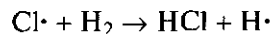
Примером неразветвленной цепной реакции является образование хлороводорода из водорода и хлора:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$

Механизм этой реакции можно представить следующим образом:

зарождение цепи

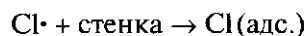


продолжение цепи



.....

обрыв цепи

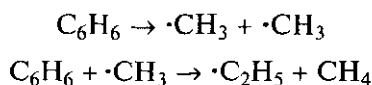


где M — валентнонасыщенная молекула.

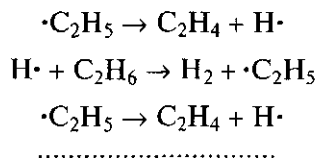
На первой стадии, например в результате термической диссоциации молекулы хлора в газовой фазе, образуется атом хлора, который затем взаимодействует с молекулой водорода, давая хлороводород и атом водорода. В свою очередь атом водорода вступает в реакцию с молекулой хлора и дает молекулу хлороводорода и атом хлора. Таким образом, в каждом таком цикле помимо конечного продукта образуется радикал или свободный атом, дающий начало новому циклу превращений, т.е. происходит цепной процесс.

По механизму неразветвленной цепной реакции происходит пиролиз этана с участием свободных радикалов:  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

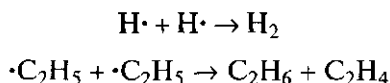
Зарождение цепи:



продолжение цепи:

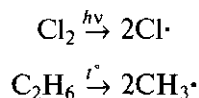


обрыв цепи:

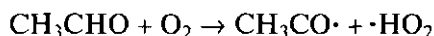


Образование активных частиц на стадии зарождения цепи может происходить:

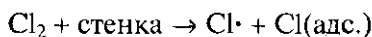
1) в результате мономолекулярного распада исходного вещества при различных внешних воздействиях на систему, например при действии света, высокой температуры (в этом случае стадию зарождения цепи называют инициированием):



2) в результате бимолекулярного взаимодействия:



3) вследствие гетерогенной реакции исходного вещества, адсорбированного на внутренней поверхности (стенке) реакционного сосуда:

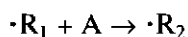


В результате реакции зарождения цепи не всегда непосредственно образуются свободные радикалы (атомы), участвующие в продолжении цепи. Например, при крекинге этана в реакции зарождения образуются радикалы  $\cdot\text{CH}_3$ , а цепь продолжают  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\cdot\text{H}$ .

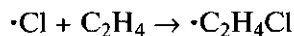
Продолжение цепи — стадии цепной реакции, протекающие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

На стадии продолжения цепи возможны четыре типа реакций:

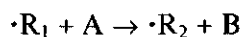
1) реакция свободного радикала (атома)  $\cdot\text{R}_1$  с молекулой одного из исходных веществ А, приводящая к образованию нового свободного радикала (атома)  $\cdot\text{R}_2$ :



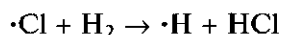
например



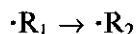
2) реакция свободного радикала (атома) с молекулой одного из исходных веществ, приводящая к образованию нового свободного радикала (атома) и молекулы конечного продукта В:



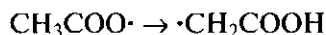
например



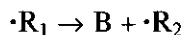
3) мономолекулярное превращение одного свободного радикала в другой (изомеризация):



например



4) мономолекулярный распад свободного радикала с образованием молекулы продукта и нового свободного радикала (атома):



например



В любом цепном процессе должна быть по крайней мере одна реакция, в которой расходуется исходное вещество (реакция типа 1 или 2), и одна, в которой образуются продукты (реакция типа 2 или 4).

На стадии обрыва цепи происходят реакции, приводящие к исчезновению активных частиц и, в итоге, к прекращению цепного процесса. Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна концентрации активных частиц, называют реакциями линейного обрыва цепей. Линейный обрыв цепи может быть обусловлен адсорбцией радикала на внутренней поверхности реакционного сосуда или взаимодействием радикалов с валентнонасыщенными молекулами.

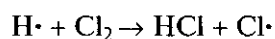
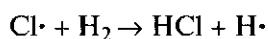
Обрыв цепей на стенках реакционного сосуда играет важную роль в газовых цепных реакциях, особенно в цепных реакциях, идущих при низких давлениях. Теория обрыва цепей на поверхности реакционного сосуда развита академиком Н. Н. Семеновым.

Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна произведению концентраций двух свободных радикалов или квадрату концентрации какого-либо свободного радикала, называют реакциями квадратичного обрыва цепей. Квадратичный обрыв может происходить в результате рекомбинации двух радикалов, приводящей к образованию одной неактивной частицы, или вследствие диспропорционирования двух радикалов с образованием двух неактивных час-

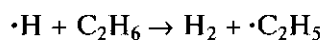
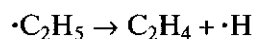


тиц. Квадратичный обрыв — основной путь гибели свободных радикалов в цепных реакциях, протекающих в жидкой фазе и в газовой фазе при больших давлениях, когда диффузия свободных радикалов к стенке и, следовательно, обрыв на стенке крайне затруднены.

Совокупность последовательных элементарных актов стадии продолжения цепи, из многократного повторения которых складывается цепной процесс, называют *звеном цепи*. Так, для процесса образования хлороводорода звеном цепи являются две элементарные реакции между свободным атомом хлора и молекулой водорода и между атомом водорода и молекулой хлора:



Для реакции крекинга этана звено цепи:



В звене цепи возрождается активная частица, которая была израсходована. Звено цепи чаще всего состоит из двух элементарных реакций, но их может быть и больше двух.

Среднее число полных звеньев цепи на стадии продолжения цепи называют *длиной цепи*. Длина цепи указывает на число молекул продукта реакции, приходящихся на одну первоначально активированную частицу. Длина цепи может составлять от десятков тысяч до десятков миллионов молекул. Длина цепи зависит от температуры, давления, наличия примесей, формы реакционного сосуда и состояния его стенок.

Существует некоторая вероятность  $\beta$  обрыва цепи на каждом ее звене, при этом разность  $(1 - \beta)$  характеризует вероятность продолжения цепи. Длина цепи  $\nu$  равна отношению вероятностей продолжения и обрыва цепи на данном звене:

$$\nu = (1 - \beta)/\beta.$$

При малом значении  $\beta$  ( $\beta \ll 1$ ) длина цепи  $\nu = 1/\beta$ .

В то же время отношение вероятностей продолжения и обрыва цепи равно отношению скоростей стадий продолжения цепи  $w$  и обрыва цепи (гибели активных частиц)  $w_t$ :

$$\nu = \frac{1 - \beta}{\beta} = \frac{w}{w_t}.$$

Отсюда следует, что скорость неразветвленной цепной реакции определяется по скорости стадии продолжения цепи:  $w = w_t \nu$ .

Для кинетического описания неразветвленных цепных реакций можно применить метод стационарных концентраций. При усло-

вии стационарного режима реакции общее число активных частиц должно оставаться постоянным. Поскольку в цепной неразветвленной реакции активные частицы появляются только на стадии зарождения цепи и исчезают на стадии обрыва цепи, скорость процесса зарождения  $w_0$  равна сумме скоростей реакций обрыва цепей:

$$w_0 = \sum_{i=1}^k w_{ri}. \quad (7.20)$$

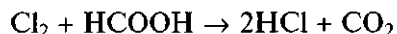
Если обрыв происходит в результате одной реакции, то  $w_0 = w_r$ , тогда

$$w = w_0 v, \quad (7.21)$$

т.е. скорость неразветвленной цепной реакции равна произведению скорости стадии зарождения на длину цепи.

Из соотношения (7.21) вытекают характерные кинетические особенности неразветвленных цепных реакций, а именно: скорость реакции увеличивается с ростом скорости стадии зарождения цепи; скорость реакции зависит от состояния стенок реакционного сосуда, материала, из которого он изготовлен, размеров и формы сосуда; скорость реакции может быть снижена введением ингибиторов. Последние два фактора влияют на длину цепи.

Рассмотрим вывод кинетического уравнения цепной реакции на примере реакции фотохимического хлорирования муравьиной кислоты в газовой фазе:

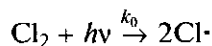


Кинетика этой реакции описывается уравнением

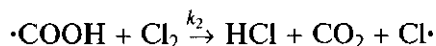
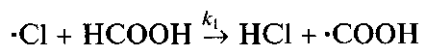
$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2][\text{НСООН}], \quad (7.22)$$

хотя это не простая бимолекулярная реакция, а цепная, на что указывают результаты исследования ее механизма.

Механизм этой реакции представляет схема:  
зарождение цепи

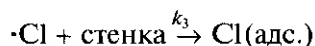


продолжение цепи



.....

обрыв цепи



Скорость этой реакции можно определить по скорости расходования хлора в реакциях продолжения цепи:

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k_2[\cdot\text{COOH}][\text{Cl}_2]. \quad (7.23)$$

В уравнение (7.23) входит концентрация свободных радикалов, которую следует выразить через концентрации устойчивых молекул.

Радикал  $\cdot\text{COOH}$  образуется в одном элементарном акте продолжения цепи ( $k_1$ ) и расходуется в другом элементарном акте продолжения цепи ( $k_2$ ). Используя метод стационарных концентраций (7.15), можно записать

$$k_1[\text{Cl}\cdot][\text{HCOOH}] - k_2[\cdot\text{COOH}][\text{Cl}_2] = 0, \quad (7.24)$$

отсюда

$$[\cdot\text{COOH}] = \frac{k_1[\text{Cl}\cdot][\text{HCOOH}]}{k_2[\text{Cl}_2]}. \quad (7.25)$$

Концентрацию атомов хлора можно заменить на концентрации устойчивых молекул, используя метод стационарных концентраций.

Атомы хлора образуются на стадии зарождения цепи ( $k_0$ ) и в элементарном акте продолжения цепи ( $k_2$ ), а расходуются на стадии продолжения цепи ( $k_1$ ) и обрыва цепи ( $k_3$ ):

$$k'_0[\text{Cl}_2] + k_2[\cdot\text{COOH}][\text{Cl}_2] - k_1[\text{Cl}\cdot][\text{HCOOH}] - k_3[\text{Cl}\cdot] = 0, \quad (7.26)$$

где  $k'_0 = 2k_0$ , так как

$$-\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_0[\text{Cl}_2].$$

Складывая (7.24) и (7.26), получим  $k'_0[\text{Cl}_2] = k_3[\text{Cl}\cdot]$ , откуда

$$[\text{Cl}\cdot] = \frac{k'_0[\text{Cl}_2]}{k_3}. \quad (7.27)$$

Подставляя (7.27) в (7.25), находим концентрацию радикалов  $\cdot\text{COOH}$ :

$$[\cdot\text{COOH}] = \frac{k_1 k'_0 [\text{Cl}_2] [\text{HCOOH}]}{k_3 k_2 [\text{Cl}_2]} = \frac{k_1 k'_0 [\text{HCOOH}]}{k_3 k_2}. \quad (7.28)$$

Введем выражение (7.28) в уравнение скорости реакции (7.23):

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{k'_0 k_1 k_2}{k_3 k_2} [\text{HCOOH}][\text{Cl}_2] = \frac{k'_0 k_1}{k_3} [\text{HCOOH}][\text{Cl}_2].$$

Полученное уравнение совпадает с кинетическим уравнением (7.22), записанным на основе уравнения химической реакции.

Во многих случаях выражения для концентрации свободных радикалов и, следовательно, вид кинетических уравнений для стабильных компонентов реакции могут оказаться довольно громоздкими.

Кинетические уравнения, записанные относительно стабильных компонентов реакции, можно привести к кинетическим уравнениям реакций простых типов с целыми или кратными  $1/2$  порядками по исходным веществам. Для этого должны выполняться два условия. Во-первых, длина цепи должна быть достаточно велика. Это позволяет пренебречь стадиями зарождения и обрыва цепей и учитывать только скорости реакций продолжения цепи. Во-вторых, скорость обрыва цепи с участием одного из свободных радикалов (атомов) должна существенно превышать скорость обрыва с участием второго свободного радикала (атома).

Если можно пренебречь стадией обрыва цепей с участием всех свободных радикалов кроме одного  $\cdot R_i$ , соотношение (7.20) принимает вид

$$w_0 = w_{ri}. \quad (7.29)$$

В таких случаях за скорость неразветвленной цепной реакции принимают скорость реакции продолжения цепи с участием свободного радикала  $\cdot R_i$ , который ответствен за основной обрыв цепи. Эта стадия продолжения цепи является лимитирующей.

Таким образом, скорость цепной неразветвленной реакции определяется в зависимости от лимитирующей стадии продолжения цепи:

с участием молекулы исходного вещества  $A_i + \cdot R_i \xrightarrow{k_i} \dots$

$$w = k_i[A_i][\cdot R_i]; \quad (7.30)$$

с участием только радикала (см., например, пиролиз этана)  $\cdot R_i \xrightarrow{k_i} \dots$

$$w = k_i[\cdot R_i]. \quad (7.31)$$

Далее запишем скорость обрыва цепи с участием радикала  $\cdot R_i$  для линейного обрыва цепи  $\cdot R_i \xrightarrow{k_r} \dots$

$$w_r = k_r[\cdot R_i]; \quad (7.32)$$

для квадратичного обрыва цепи  $2\cdot R_i \xrightarrow{k_r} \dots$

$$w_r = 2k_r[\cdot R_i]^2. \quad (7.33)$$

Исходя из (7.29) выразим концентрацию свободного радикала при линейном и квадратичном обрыве цепи с учетом (7.32) и (7.33) соответственно:

$$[\cdot R_i] = \frac{w_0}{k_r}, \quad (7.34)$$

$$[\cdot R_i] = \left( \frac{w_0}{2k_r} \right)^{1/2}. \quad (7.35)$$

Подставляя (7.34) в (7.30) или (7.31), получим кинетические уравнения неразветвленной цепной реакции с линейным обрывом цепи в зависимости от типа лимитирующей стадии продолжения цепи

$$w = k_i [A_i] [\cdot R_i] = \frac{k_i w_0}{k_r} [A_i] \quad (7.36)$$

или

$$w = k_i [\cdot R_i] = \frac{k_i w_0}{k_r}. \quad (7.37)$$

Аналогично из соотношений (7.30) или (7.31) и (7.35) находим кинетические уравнения неразветвленной цепной реакции с квадратичным обрывом цепи в зависимости от типа лимитирующей стадии продолжения цепи:

$$w = k_i [A_i] [\cdot R_i] = k_i \left( \frac{w_0}{2k_r} \right)^{1/2} [A_i] \quad (7.38)$$

или

$$w = k_i [\cdot R_i] = k_i \left( \frac{w_0}{2k_r} \right)^{1/2}. \quad (7.39)$$

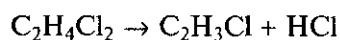
Далее рассмотрим примеры составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций.

1. Скорость реакции фотохимического хлорирования муравьиной кислоты рассчитывают по уравнению (7.36), подставляя в него соответственно:  $k_i = k_1$ ,  $k_r = k_3$ ,  $[A_i] = [\text{НСООН}]$ ,  $w_0 = k'_0 [\text{Cl}_2]$ . В итоге получаем

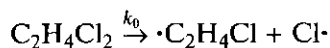
$$w = \frac{k_1 k'_0}{k_3} [\text{Cl}_2] [\text{НСООН}] = k [\text{Cl}_2] [\text{НСООН}].$$

Это выражение совпадает с (7.22).

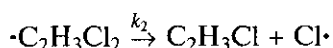
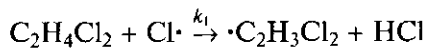
2. Механизм реакции термического распада дихлорэтана



представляет схема:  
зарождение цепи

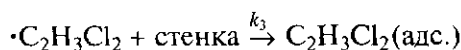


продолжение цепи



.....

обрыв цепи

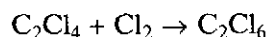


Скорость реакции рассчитываем по уравнению (7.37), подставляя в него  $k_i = k_2$ ,  $k_r = k_3$ ,  $w_0 = k_0[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$ .

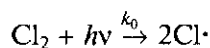
В итоге получаем

$$w = \frac{k_2 k_0}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] = k [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2].$$

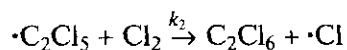
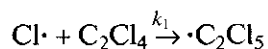
3. Механизм реакции фотохимического хлорирования перхлорэтилена



представляет схема:  
зарождение цепи

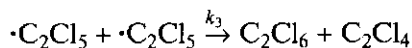


продолжение цепи



.....

обрыв цепи



Скорость реакции рассчитываем по уравнению (7.38), подставляя в него:  $k_i = k_2$ ,  $k_r = k_3$ ,  $w_0 = k'_0[\text{Cl}_2]$ ,  $k'_0 = 2k_0$ .

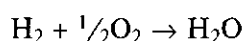
В итоге получаем

$$w = k_2 [\text{Cl}_2] \left( \frac{k'_0 [\text{Cl}_2]}{k_3} \right)^{1/2} = k [\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

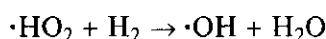
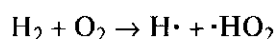
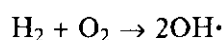
### 7.5.2. Разветвленные цепные реакции

В каждом элементарном акте разветвленной цепной реакции взаимодействует одна активная частица, а образуются две или более активных частиц. В результате элементарный акт дает начало не одному, а двум или нескольким звеньям цепи — цепь разветвляется. Элементарная стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц приводит к увеличению числа активных частиц, называется *разветвлением цепи*.

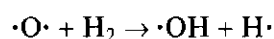
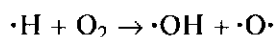
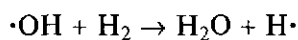
Примером разветвленной цепной реакции является окисление водорода



Предполагаемый механизм этой реакции при низких давлениях включает следующие стадии: зарождение цепи

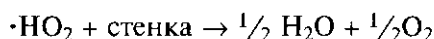
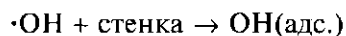


продолжение и разветвление цепи



.....

обрыв цепи



Кинетика разветвленных цепных реакций имеет ряд особенностей. В первый момент, когда происходит зарождение активных частиц, скорость реакции незначительная. Это период индукции, в течение которого скорость реакции постепенно возрастает. Далее процесс быстро ускоряется, и если он не доходит до взрыва, то скорость становится постоянной, а затем процесс начинает замедляться по мере уменьшения концентрации реагирующих веществ.

Кинетическое уравнение для активных частиц цепной разветвленной реакции с линейным обрывом цепи записывают в виде

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + fn - gn, \quad (7.40)$$

где  $n$  — концентрация свободных радикалов;  $w_0$  — скорость зарождения цепей;  $fn$  — скорость стадии разветвления цепей;  $gn$  — скорость стадии обрыва цепей;  $f, g$  — эффективная константа скорости соответственно разветвления и обрыва цепей.

Интегрирование уравнения (7.40) приводит к кинетическим уравнениям, описывающим процесс накопления свободных радикалов в системе. При интегрировании учтем два возможных условия протекания разветвленной цепной реакции.

1. Скорость разветвления больше скорости обрыва цепей ( $f > g$ ):

$$n = \frac{w_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1].$$

Таким образом, при  $f > g$  имеет место прогрессирующее нарастание концентрации свободных радикалов, а следовательно, и скорости цепной реакции. При  $t \rightarrow \infty$  имеем  $n \rightarrow \infty$ , т.е. число активных частиц увеличивается по экспоненциальному закону. Практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процесса — после периода индукции происходит воспламенение реакционной смеси. Воспламенение, вызванное резким ускорением реакции в результате прогрессирующего нарастания концентрации свободных радикалов при постоянной температуре, называют цепным воспламенением. Цепное воспламенение является общим свойством всех разветвленных цепных реакций.

2. Скорость разветвления меньше скорости обрыва цепей ( $f < g$ ):

$$n = \frac{w_0}{g - f}. \quad (7.41)$$

Согласно уравнению (7.41) в системе через некоторое время устанавливается стационарная концентрация свободных радикалов. При рассмотренном условии протекания реакций разветвления приводит лишь к увеличению стационарного значения  $n$  по сравнению с неразветвленной цепной реакцией, когда  $f = 0$ . Следовательно, в системе протекает цепная реакция, по кинетическим характеристикам принципиально не отличающаяся от неразветвленных цепных реакций.

Переход от условия  $f < g$  к условию  $f > g$  может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава реакционной смеси и наличия примесей, а также формы, размера, материала и состояния стенок сосуда. Незначительное изменение одного из этих параметров может привести к



переходу от медленного стационарного процесса к быстрому взрывному и наоборот.

Резкое изменение скорости реакции при незначительном изменении условий ее протекания получило название предельного (или критического) явления. Возможность критических явлений — характерная черта разветвленных цепных реакций.

Для систем, в которых при определенной температуре, составе смеси, размере реакционного сосуда в определенном интервале давления возможно цепное воспламенение, существуют два предела воспламенения: нижний и верхний. При малых давлениях скорость реакций обрыва цепей, протекающих на стенках сосуда, больше скорости разветвления цепей. В этой области давления взрыва не происходит даже при поджигании смеси. При увеличении давления система обнаруживает нижний предел взрываемости  $p_n$ . В области от  $p_n$  до  $p_v$  (верхнего предела взрываемости) скорость разветвления цепей преобладает над скоростью обрыва ( $f > g$ ), и реакция идет со взрывом. При дальнейшем увеличении давления система обнаруживает верхний предел взрываемости  $p_v$ , и при давлении выше этого предела реакция протекает без взрыва. Существование верхнего предела взрываемости связано с тем, что при повышении давления обрыв цепей, скорость которого пропорциональна квадрату давления, начинает преобладать над скоростью разветвления цепей, которая пропорциональна давлению в первой степени.

Пределы воспламенения зависят от температуры. Нижний предел воспламенения зависит от размеров реакционного сосуда. Чем больше диаметр сосуда, тем ниже скорость реакций обрыва цепей на его стенках и ниже давление  $p_n$ , при котором наступает воспламенение. При малых размерах сосуда свободные радикалы легче достигают его поверхности и давление  $p_n$  выше. Эта закономерность используется на практике: на пути возможного распространения взрыва или воспламенения ставят трубки узкого диаметра или сетки, на которых обрываются цепи.

### 7.5.3. Фотохимические реакции

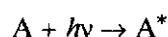
Одним из способов инициирования цепной реакции может быть воздействие светом. Следует отметить, что свет вызывает развитие как цепных, так и нецепных реакций.

Реакции, в которых активирование реагирующих веществ происходит в результате поглощения света, называют *фотохимическими*. Действие света заключается в том, что атомы или молекулы реагирующего вещества, поглощая свет, возбуждаются. Образовавшиеся в результате поглощения света частицы имеют избыточную энергию и поэтому более реакционноспособны, чем

эти же частицы, находящиеся в основном электронном состоянии.

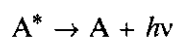
Можно выделить три основные стадии фотохимической реакции: начальный акт поглощения, первичные фотохимические реакции, вторичные реакции. Рассмотрим эти стадии.

Фотохимически активным является только свет, поглощаемый реагирующим веществом. Если свет проходит через вещество, он не инициирует реакцию. Начальное действие света в любой фотохимической реакции состоит в том, что он вызывает переход молекулы в электронно-возбужденное состояние:

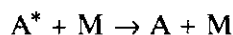


Реакционная способность молекулы, поглотившей квант света, повышается; можно представить следующие возможные ее первичные превращения:

флуоресценция



деактивация при соударении с нейтральной молекулой М или со стенкой сосуда



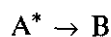
прямая спонтанная диссоциация



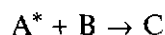
диссоциация при столкновении с нейтральной молекулой или со стенкой сосуда



изомеризация



реакции с другими молекулами



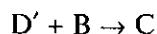
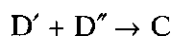
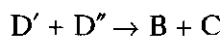
(А, В, С — устойчивые молекулы; D', D'' — устойчивые молекулы, реакционноспособные молекулы, свободные радикалы, атомы).

Если продуктами первичной фотохимической реакции являются свободные радикалы или атомы, то развиваются следующие вторичные реакции с образованием устойчивых продуктов:

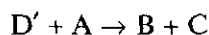
рекомбинация



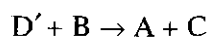
цепные реакции без участия и без образования исходного вещества



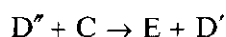
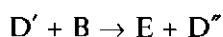
цепные реакции с участием исходных молекул



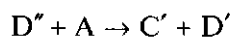
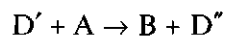
реакции с продуктом или другой молекулой с регенерацией исходного вещества



цепные реакции без участия исходных молекул



цепные реакции с участием исходных молекул



Положение о том, что фотохимическое превращение может происходить под действием света, который поглощается веществом, является *первым законом фотохимии*, или законом Гротгуса—Дрепера. Каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы — *второй закон фотохимии*, или закон Эйнштейна—Штарка.

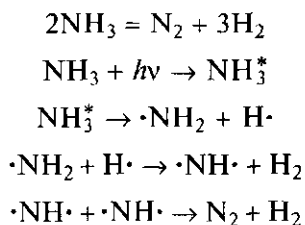
Количественной характеристикой фотохимической реакции является квантовый выход реакции  $\gamma$ , который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света (как правило, в единицу времени):

$$\gamma = \frac{N h\nu}{Q}. \quad (7.42)$$

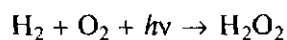
Здесь  $N$  — число прореагировавших молекул в единицу времени;  $Q$  — количество поглощенной световой энергии;  $h\nu$  — энергия одного кванта света;  $Q/h\nu$  — число квантов света, поглощенных в единицу времени.

Из закона Эйнштейна—Штарка не обязательно следует, что при поглощении одного кванта света молекула дает только одну молекулу продукта. Если далее развивается цепная реакция, то поглощение одного кванта света может привести к образованию большого числа молекул конечного продукта.

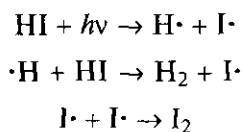
Для первичных фотохимических реакций  $\gamma \leq 1$ , для цепных  $\gamma \gg 1$ .  
 Например: 1) случай  $\gamma = 0,2-0,5$



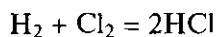
2) случай  $\gamma = 1$



3) случай  $\gamma = 2$  (поглощение одного кванта света вызывает распад двух молекул)



4) случай  $\gamma = 10^4-10^6$



Рассмотрим кинетические особенности фотохимических реакций. Как известно, поглощение света веществом определяется законом светопоглощения Ламберта — Бугера — Бера:

$$I = I_0 \exp(-\tau Cl),$$

где  $I_0$  — интенсивность света с длиной волны  $\lambda$ , падающего на вещество;  $I$  — интенсивность света с длиной волны  $\lambda$ , прошедшего через вещество;  $\tau$  — коэффициент поглощения;  $C$  — концентрация вещества;  $l$  — толщина поглощающего слоя.

Из уравнения (7.42) запишем выражение для скорости элементарной фотохимической реакции, протекающей при  $\lambda = \text{const}$ :

$$w = N = \frac{\gamma Q}{h\nu}. \quad (7.43)$$

Количество поглощенной световой энергии равно

$$Q = I_0 - I = I_0 - I_0 e^{-\tau Cl} = I_0(1 - e^{-\tau Cl}). \quad (7.44)$$

Из (7.43) и (7.44) получаем кинетическое уравнение фотохимической реакции

$$w = \frac{\gamma}{h\nu} I_0 (1 - e^{-\tau Cl}) = k I_0 (1 - e^{-\tau Cl}). \quad (7.45)$$

Из (7.45) следует, что скорость элементарной фотохимической реакции не зависит от температуры.

Анализ кинетического уравнения позволяет выявить следующие кинетические особенности фотохимических реакций:

1) при  $\tau Cl \gg 1$  имеем  $e^{-\tau Cl} \rightarrow 0$ , следовательно,  $w = kI_0$ , т. е. реакция имеет нулевой порядок;

2) при  $\tau Cl \ll 1$  имеем  $e^{-\tau Cl} \approx 1 - \tau Cl$ , следовательно,  $w = kI_0\tau Cl = k' C$ , где  $k' = kI_0\tau$ , т. е. реакция имеет первый порядок.

## 7.6. Катализ

### 7.6.1. Основные понятия

*Катализом* называют явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием катализаторов — веществ, участвующих в реакции, количество и состав которых остаются неизменными после завершения реакции. Следует отметить, что количество и качество катализатора может изменяться вследствие побочных процессов. Реакции, идущие с участием катализаторов, называют каталитическими. Катализатором может оказаться продукт данной реакции. Такое явление называют автокатализом, а реакцию — автокаталитической.

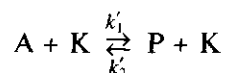
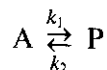
Каталитические реакции являются основой химической технологии. К числу каталитических относятся важнейшие крупнотоннажные производства серной и азотной кислот, аммиака, синтетического каучука, капролактама. Сюда же относятся процессы гидрирования и дегидрирования, окисления различных веществ. Каталитические реакции используют в препаративном синтезе, они широко распространены среди процессов, протекающих в живых организмах.

Различают положительный и отрицательный катализ. Положительный катализ приводит к увеличению скорости реакции, отрицательный — к ее уменьшению (ингибированию). Обычно под катализом понимают положительный катализ. Под действием катализаторов скорость реакции может увеличиваться в миллионы (и более) раз, или могут развиваться такие реакции, которые без участия катализатора в обычных условиях не идут.

Катализатор не изменяет термодинамически возможное положение химического равновесия, он ускоряет его достижение, т. е. катализатор увеличивает скорость прямой и обратной реакций в одинаковой степени. Другими словами, катализатор увеличивает кинетическую реакционную способность системы, не изменяя ее термодинамической реакционной способности.

Мерой активности катализатора (или его каталитической активности), как и кинетической реакционной способности, явля-

ется константа скорости реакции в присутствии катализатора. Реакцию без катализатора и с его участием можно представить уравнениями



Здесь А — исходный реагент; Р — продукт реакции; К — катализатор.

Отношение констант скоростей для обратимой реакции связано со стандартной энергией Гиббса  $\Delta G_r^\circ$ :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln(k_1/k_2),$$

$$\Delta G_r^{\circ'} = -RT \ln(k'_1/k'_2).$$

В соответствии с первым законом термодинамики и определением катализатора для обеих реакций справедливо равенство

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_r^{\circ'}$$

следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k'_1}{k'_2} \quad \text{или} \quad \frac{k_1}{k'_1} = \frac{k_2}{k'_2}.$$

Таким образом любое, вызываемое катализатором изменение константы скорости прямой реакции сопровождается соответствующим изменением константы скорости обратной реакции.

Изменение скорости химической реакции под влиянием катализатора объясняется уменьшением энергии активации, т. е. снижением потенциального барьера. Кроме того, может изменяться и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Изменение энергии активации иногда используют для характеристики активности катализатора.

Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние. Катализатор обеспечивает для данной реакции новый путь, элементарные стадии которого имеют энергии активации меньшие, чем путь реакции без участия катализатора. При отрицательном катализе (ингибировании) энергия активации реакции, протекающей по новому пути, больше, чем в отсутствие ингибитора.

Если из одних и тех же исходных веществ термодинамически возможно получение разных продуктов, то направление пути каждой из реакций также определяется соответствующим катализатором. Способность катализатора ускорять лишь одну из термодинамически возможных реакций образования конкретного целевого продукта называют избирательностью (или селективностью) катализатора. Количественной характеристикой *селективности* является отношение скорости процесса образования целевого продукта к суммарной скорости превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Эту величину называют дифференциальной селективностью. Чаще используют понятие интегральной селективности, которая равна отношению количества образовавшегося целевого продукта к общему количеству прореагировавшего исходного вещества.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. *Гомогенный* катализ вызывается катализаторами, находящимися в той же фазе, что и реагенты. При *гетерогенном* катализе катализатор представляет самостоятельную фазу (обычно твердую), граничащую с фазой реагентов, т. е. реагенты и катализатор находятся в разных фазах.

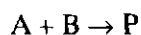
Промежуточное положение занимает ультрамикроретерогенный катализ (катализ коллоидными частицами), к которому относят мицеллярный и ферментативный катализ. Мицеллярный катализ — это ускорение химических реакций вследствие увеличения концентрации реагентов в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) или в результате изменения степени диссоциации реагентов в присутствии мицелл ПАВ. Ферментативный катализ обусловлен действием ферментов (белковых веществ, полипептидов с молекулярной массой порядка 500 000). Этот вид катализа проявляется во множестве процессов, протекающих в живых организмах. Ферменты отличаются чрезвычайно высокой активностью и селективностью.

### 7.6.2. Механизмы каталитических реакций

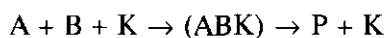
Несмотря на разнообразие катализаторов и реакционных систем, общие принципы теории катализа едины.

В основе современных теорий катализа лежат две концепции. Первая — концепция слитной (одностадийной) схемы катализа, вторая — концепция многостадийной схемы катализа.

Согласно одностадийной схеме катализа некаталитическая реакция типа



в присутствии катализатора проходит по схеме

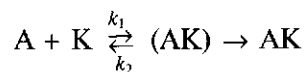


Такая схема используется обычно в том случае, если оба вещества А и В легко одновременно реагируют с катализатором К, образуя общий промежуточный комплекс (АВК), который распадается с образованием наиболее устойчивых веществ Р — продуктов реакции. Этот процесс в присутствии катализатора проходит как бы в одну стадию и скорость его описывается кинетическим уравнением

$$w = k[A][B][K].$$

На рис. 7.6, а представлена энергетическая схема реакции, осуществляемой по одностадийному механизму катализа. В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации (кривая 1).

Чаще протекают реакции, осуществляемые по многостадийной схеме катализа, в соответствии с которой вещества-реагенты последовательно взаимодействуют с катализатором, образуя на каждой стадии соответствующий промежуточный комплекс:



Согласно записанным химическим уравнениям промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции с константой скорости  $k_2$  в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции и катализатор по второй реакции (константа скорости  $k_3$ ). Соответствующая энергетическая диаграмма представлена на рис. 7.6, б.

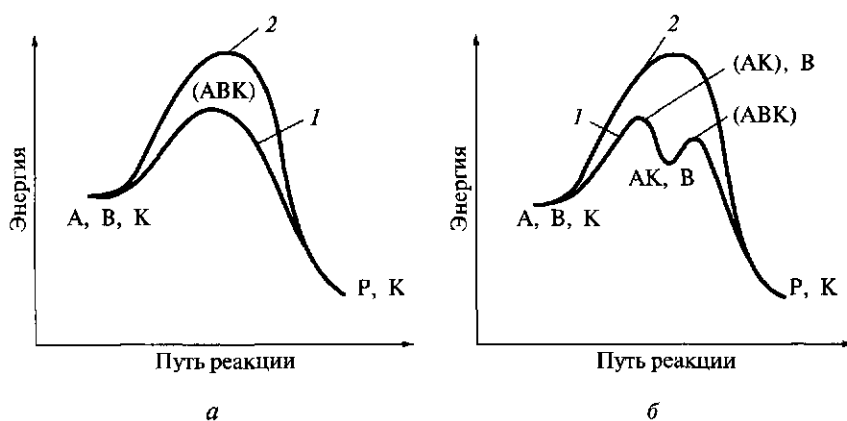


Рис. 7.6. Энергетическая схема каталитической реакции (1), протекающей по одностадийному (а) и двухстадийному (б) механизму, и реакции в отсутствие катализатора (2)



Для вывода общего уравнения скорости реакции следует предположить, что концентрация промежуточного вещества АК быстро достигает малого постоянного значения (принцип стационарных состояний), поэтому суммарную скорость процесса образования АК можно принять равной нулю. Таким образом:

$$\frac{d[AK]}{dT} = k_1 [A][K] - k_2 [AK] - k_3 [AK][B] = 0,$$

откуда

$$[AK] = \frac{k_1 [A][K]}{k_2 + k_3 [B]}.$$

Скорость образования продуктов реакции выражается уравнением

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 [AK][B] = \frac{k_1 k_3 [K][A][B]}{k_2 + k_3 [B]}. \quad (7.46)$$

Уравнение (7.46) характеризует скорость реакции в любой момент времени, выраженную через текущие концентрации. Здесь, как и для процесса, протекающего согласно одностадийной схеме, скорость каталитической реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что согласуется с экспериментом.

Обычно рассматривают два крайних варианта, к которым приводит общее уравнение (7.46).

*Вариант Аррениуса.* Этот вариант отвечает условию, когда константа скорости распада промежуточного комплекса (АК) на исходные вещества значительно больше константы скорости стадии образования из АК продуктов реакции, т.е.  $k_2 \gg k_3$ . Промежуточное соединение АК является устойчивым (его называют промежуточным соединением Аррениуса). Для этого варианта уравнение скорости реакции принимает вид

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K][A][B] = k_3 K_{\text{равн}} [K][A][B],$$

где  $K_{\text{равн}} = k_1/k_2$  — константа равновесия.

Таким образом, скорость реакции определяется скоростью второй стадии, в которой образуется продукт Р (константа скорости  $k_3$ ).

*Вариант Вант-Гоффа.* В этом случае скорость распада промежуточного соединения на исходные вещества значительно меньше скорости второй стадии, т.е.  $k_2 \ll k_3$ , что соответствует образованию непрочного промежуточного соединения (промежуточное

соединение Вант-Гоффа). Общее уравнение скорости каталитической реакции будет иметь вид

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [K][A],$$

т. е. скорость реакции равна скорости первой стадии (стадии образования промежуточного соединения).

Анализ кинетических уравнений каталитических реакций позволяет получить соотношения для оценки энергии активации этих реакций. Поскольку каждую из констант скоростей отдельных стадий можно представить уравнением Аррениуса (7.16):

$$k = A \exp[-E/(RT)],$$

полагаем, что общая энергия активации каталитических реакций для первого и второго вариантов равна соответственно  $(E_1 + E_3 - E_2)$  и  $E_1$ . В первом случае энергия активации каталитической реакции тем меньше (больше скорость), чем ниже энергии активации прямых реакций  $(E_1 + E_3)$  и выше энергия активации обратной реакции первой стадии  $(E_2)$ . Во втором случае энергия активации каталитической реакции определяется энергией активации первой стадии реакции между реагентом и катализатором.

Механизм каталитических процессов, как правило, значительно сложнее рассмотренных. Однако очень часто скорость процесса определяется самой медленной (лимитирующей) стадией; остальные же стадии многостадийного каталитического процесса характеризуются соответствующими константами скоростей, что и проявляется в экспериментальных соотношениях.

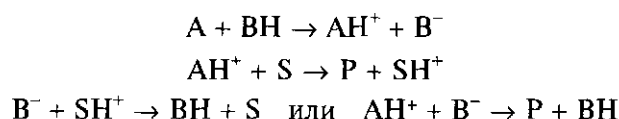
Исходя из химической природы катализатора и реагентов различают кислотно-основной катализ, когда в качестве катализаторов выступают кислоты и основания Бренстеда (перенос протона); окислительно-восстановительный катализ, когда в ходе реакции изменяется степень окисления элементов, входящих в молекулы реагентов; катализ цепных реакций, когда действие катализатора сводится к увеличению скорости инициирования цепей; катализ комплексами, металлами, оксидами металлов и др.

### 7.6.3. Кислотно-основный катализ

Кислотно-основной катализ, т. е. катализ кислотами и основаниями, широко распространен и хорошо изучен, особенно гомогенный катализ в растворах. К таким реакциям относят реакции гидролиза, конденсации, разложения и присоединения, играющие важную роль в простом синтезе органических соединений.

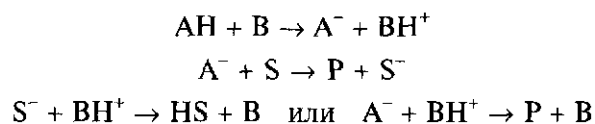
Механизм кислотно-основного катализа заключается в предварительном взаимодействии реагента с кислотой или основанием

(перенос протона), в результате чего образуется более реакционно-способное соединение по сравнению с исходным. Это соединение далее распадается с образованием конечного продукта реакции, а из регенерированного протона (в сольватированной форме) восстанавливается катализатор (кислота). Если обозначить  $A$  — реагент,  $BH$  — кислота-катализатор,  $S$  — растворитель, то схему гомогенного кислотного (катализатором служит кислота) катализа можно представить следующим образом:



Механизм каталитической реакции, при котором передача протона происходит к молекуле растворителя, называют протолитическим. Механизм, при котором протон переходит от кислотной формы реагента к основанию, называют прототропным.

Аналогичной схемой описывается катализ основанием:



Необходимо отметить, что активные кислотные частицы в воде представляют собой не протон, а кислоту  $H_3O^+$  (ион гидроксония).

Для вывода кинетического уравнения реакций кислотно-основного катализа предположим, что скорость процесса превращения исходного вещества  $A$  имеет первый порядок по  $A$ :

$$-d[A]/dt = k[A].$$

Катализатор изменяет константу скорости реакции  $k$ , которая для реакции в буферном растворе может быть линейной функцией равновесных концентраций  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[HB]$ ,  $[B^-]$ , где  $HB$  — слабая кислота, находящаяся в буферном растворе;  $B^-$  — ее анион. В общем случае константу скорости каталитической реакции можно выразить в виде суммы соответствующих слагаемых, например для реакции в водном растворе:

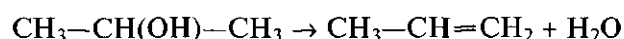
$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HB}[HB] + k_{B^-}[B^-], \quad (7.47)$$

где  $k_0$  — константа скорости реакции первого порядка при малых концентрациях всех катализирующих ионов и молекул ( $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $HB$ ,  $B^-$ ).

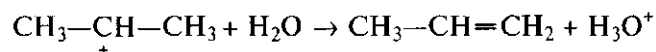
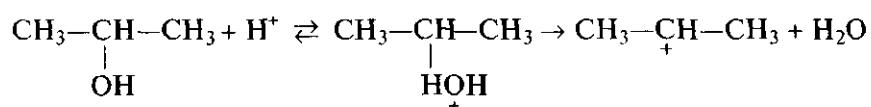
Так называемые каталитические константы  $k_{H^+}$ ,  $k_{OH^-}$ ,  $k_{HB}$ ,  $k_{B^-}$  можно рассчитать по данным экспериментов, проводимых при различных концентрациях соответствующих кислот и оснований.

Если в экспериментально определенной зависимости (7.47) преобладает слагаемое  $k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$ , это означает, что в реакции проявляется специфический катализ ионами гидроксония, или специфический кислотный катализ. Если преобладает слагаемое  $k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$ , значит имеет место специфический катализ ионами гидроксила, или специфический основной катализ. При преимущественной роли слагаемого  $k_{\text{HB}}[\text{HB}]$  проявляется общий кислотный катализ, а слагаемого  $k_{\text{B}^-}[\text{B}^-]$  — общий основной катализ. Установлено большое число различных типов механизмов для кислотно-основного катализа, приводящих к общему или специфическому кислотно-му или основному катализу.

В качестве примера кислотного катализа рассмотрим реакцию дегидратации изопропанола



При обычной температуре и без катализатора эта реакция происходит очень медленно. Скорость реакции можно увеличить, добавив в реакционную систему немного кислоты, действие протона которой можно представить следующим образом:



На первой стадии протон присоединяется к молекуле спирта, атом кислорода заряжается положительно и притягивает электроны связи углерод — кислород. В результате происходит разрыв этой связи с образованием карбкатиона. На второй стадии карбкатион быстро нейтрализуется, образуя соответствующий олефин и регенерируя протон в гидратированной форме.

#### 7.6.4. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ отличается тем, что процесс протекает на межфазной поверхности, как правило, в мономолекулярном слое. Кроме того, катализатором являются не отдельные молекулы или ионы, как в гомогенном катализе, а их агрегаты, которые можно принять за отдельную фазу, т. е. они обладают поверхностью. Соответственно удельную скорость  $w$  гетерогенной каталитической реакции определяют по отношению к единице поверхности катализатора или к единице массы катализатора при постоянной удельной поверхности.

Обычно катализаторами являются твердые кристаллические тела, а ускоряют они реакции, протекающие в газообразной или жидкой фазе (растворе). Установлено, что каталитические свойства твердых тел зависят от типа их кристаллической решетки. Например, атомные кристаллы типа алмаза, в которых все связи насыщены ( $\sigma$ -связи), и даже типа графита, имеющего между слоями  $\pi$ -связи, а также молекулярные кристаллы, как правило, не проявляют высокой каталитической активности. В то же время металлы, имеющие атомную кристаллическую решетку, связи которой насыщены за счет обобщенных электронов, и ионные кристаллы (неорганические соли, оксиды металлов) отличаются высокой каталитической активностью. Первые, характеризующиеся высокой электрической проводимостью, ускоряют гомолитические, окислительно-восстановительные реакции. Вторые, обладающие высокой поляризующей способностью, ускоряют гетеролитические (ионные) реакции. Примером такого катализа может служить кислотно-основной механизм, распространенный и в гетерогенном катализе, в котором используют кислотные катализаторы (неорганические кислоты, нанесенные на силикагель, катиониты, глины, оксиды и др.) или основные катализаторы (щелочи, амины, нанесенные на оксид алюминия и др.).

Для увеличения активности и избирательности катализаторов, а также для предотвращения их отравления при изготовлении часто добавляют специальные вещества — промоторы (промоторование катализаторов). Производительность катализаторов гетерогенного катализа, очевидно, возрастает с ростом их удельной поверхности, поэтому их часто используют в виде порошков.

Общий механизм гетерогенно-каталитических реакций состоит из следующих стадий: 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора; 2) реакция на поверхности; 3) десорбция продуктов реакции.

Стадией, лимитирующей скорость каталитической реакции, в принципе, может быть любая из трех указанных. Однако чаще, особенно при использовании пористых катализаторов, наиболее медленной стадией является диффузия реагентов к поверхности катализатора (адсорбция) или диффузия продуктов реакции с поверхности катализатора (десорбция).

Под действием поверхностных сил гетерогенные реакции протекают со значительно более высокой скоростью, чем, например, в объеме газовой фазы, благодаря энергетически выгодному расположению молекул на твердой поверхности, их деформированию, растяжению химических связей, что способствует образованию промежуточных комплексов. Поэтому энергия активации поверхностных реакций имеет низкие значения. Часто катализ, особенно гетерогенный, используют, чтобы провести реакцию при более низких температурах.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «скорость химической реакции».
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции?
3. Дайте определение понятиям «частный порядок по компоненту», «общий порядок реакции».
4. Дайте определение понятию «молекулярность реакции». Может ли молекулярность быть больше (меньше) порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
5. Напишите кинетическое уравнение реакции первого порядка. В каких координатах нужно построить зависимость концентрации от времени, чтобы получить прямую линию?
6. Напишите выражение для расчета периода полупревращения для реакций первого и второго порядка (при равных концентрациях исходных веществ).
7. Как влияет температура на скорость химических реакций?
8. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
9. Напишите уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) в дифференциальной форме.
10. Каков физический смысл энергии активации?
11. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета энергии активации?
12. Приведите пример цепной реакции, укажите ее основные стадии.
13. Перечислите особенности и признаки цепных реакций.
14. Дайте определение понятиям «катализ», «кислотно-основной катализ».
15. Можно ли, подбирая катализатор, изменить направление реакции?
16. Разложение  $N_2O_5$  — реакция первого порядка, константа скорости которой равна  $0,002 \text{ мин}^{-1}$ . Определите, какая часть  $N_2O_5$  разложится за 2 ч. (Ответ: 21,35 %.)
17. Реакция второго порядка, для которой исходные концентрации реагирующих веществ одинаковы, протекает за 10 мин на 25 %. Сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре? (Ответ: 30 мин.)
18. Константа скорости реакции при температуре 300 К равна  $0,02 \text{ мин}^{-1}$ , а при 350 К —  $0,6 \text{ мин}^{-1}$ . Чему равны энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? (Ответ:  $E = 59,4 \text{ кДж/моль}$ ,  $A = 4,4 \cdot 10^8$ .)
19. Во сколько раз увеличится скорость реакции при температуре 500 К, если катализатор уменьшает энергию активации на  $\Delta E = 50 \text{ кДж/моль}$ ? (Ответ: в  $1,7 \cdot 10^4$  раз.)

ГЛАВА 8  
**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКОХИМИЮ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

---

**8.1. Некоторые положения термодинамики поверхностных явлений**

**8.1.1. Признаки объектов коллоидной химии.  
Классификация дисперсных систем**

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака, сформулированных впервые Н. П. Песковым, — гетерогенность и дисперсность. Любая дисперсная система состоит из дисперсионной среды (сплошной фазы) и частиц дисперсной фазы, распределенных в этой среде, причем дисперсная фаза может представлять собой смесь частиц различной природы.

*Гетерогенность* (многофазность) представляет собой признак, указывающий на наличие межфазной поверхности (поверхностного слоя). Гетерогенность качественно обуславливает характерные особенности дисперсных систем, являясь, таким образом, первичным признаком объектов коллоидной химии.

*Дисперсность* (раздробленность) — второй признак объектов коллоидной химии — определяется размерами и геометрией частиц дисперсной фазы.

В отличие от гетерогенности дисперсность является количественным признаком, для характеристики которого используют следующие параметры.

1. *Минимальный размер* элемента дисперсной фазы, обозначаемый латинской буквой  $a$ . Реальные дисперсные системы состоят, как правило, из частиц неправильной формы. Однако для простоты можно ограничиться рассмотрением частиц, имеющих форму сферы, куба и пленки, в качестве основных элементов дисперсной фазы. Тогда размер  $a$  для куба равен длине его ребра, для сферы — диаметру сферы, для пленки — толщине пленки.

2. *Дисперсность* характеризуется величиной  $D$ , обратной размеру  $a$ :  $D = 1/a$ .

3. *Удельная поверхность*  $S_{уд}$  определяется как отношение площади межфазной поверхности  $s$  к объему  $V$  или массе  $m$  дисперсной фазы:  $S_{уд} = s/V$  или  $S_{уд} = s/m$ . Удельная поверхность зависит от дисперсности и в существенной степени от формы частиц. Например, для кубических частиц с ребром длиной  $a$  и сферических частиц диаметром  $a$  соответственно получим

$$S_{уд} = s/V = 6a^2/a^3 = 6/a; \quad S_{уд} = s/V = \pi a^2 / [(1/6)\pi a^3] = 6/a.$$

В общем случае можно записать:  $S_{уд} = k/a = kD$ , где  $k$  — коэффициент формы частиц.

4. *Кривизна поверхности*  $H$  определяется производной площади поверхности по ее объему:  $H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}$ .

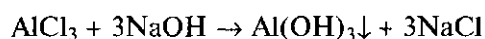
Таким образом, все объекты коллоидной химии характеризуются дисперсностью и гетерогенностью. Обязательность этих двух признаков приводит к тому, что все объекты коллоидной химии (в отличие от истинных растворов) обладают дополнительным видом энергии — *поверхностной энергией*, обозначаемой  $G_s$  и представляющей собой произведение площади межфазной поверхности  $s$  на межфазное натяжение  $\sigma$ :

$$G_s = \sigma s. \quad (8.1)$$

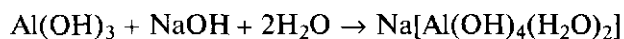
Анализ формулы (8.1) показывает, что величины, стоящие справа, характеризуют как раз эти два обязательных признака: площадь межфазной поверхности — степень раздробленности (дисперсность), а межфазное натяжение — существование поверхности раздела (гетерогенность). Подробнее о межфазном натяжении речь пойдет далее, пока лишь отметим, что чем сильнее отличаются по природе контактирующие фазы, тем больше значение  $\sigma$ .

Говоря о дисперсных системах, необходимо обратить внимание на то, что абсолютно все вещества могут находиться в коллоидном состоянии при тех или иных условиях. Подбор этих условий — одна из важнейших задач коллоидной химии.

Покажем это на примере получения гидроксида алюминия. Известно, что при добавлении гидроксида натрия к водному раствору хлорида алюминия образуется белый осадок  $Al(OH)_3$ :



т. е. из истинного раствора соли и основания получается дисперсная система, где в качестве дисперсной фазы выступает гидроксид алюминия. В избытке  $NaOH$  протекает другая реакция с образованием растворимого алюмината, при этом система остается истинным раствором:



Таким образом, варьируя количество гидроксида натрия, из одних и тех же веществ можно получить либо дисперсную систему, либо истинный раствор. Можно привести множество примеров, аналогичных рассмотренному.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии агрегатных состояний дисперсионной среды и дисперсной фазы. Сочетание трех агрегатных состояний (жидкого, твердого и газообразного) позволяет выделить девять типов дис-



### Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Твердая	Твердая	Минералы, сплавы металлов, бетон
	Жидкая	Почва, грунт
	Газообразная	Пористые тела: адсорбенты, катализаторы
Жидкая	Твердая	Суспензии: золи, пульпы, взвеси
	Жидкая	Эмульсии: молоко, нефть, косметические кремы
	Газообразная	Газовые эмульсии и пены: противопожарные и мыльные пены
Газообразная	Твердая	Аэрозоли: пыль, дым
	Жидкая	Аэрозоли: туманы, облака
	Газообразная	Дисперсная система не образуется

персных систем, которые приведены в таблице. Дисперсные системы, в которых в качестве дисперсионной среды выступают жидкость или газ, называют свободнодисперсными; если дисперсионная среда является твердой, то такие дисперсные системы называют связнодисперсными.

В основе другой классификации, применяемой только для свободнодисперсных систем, лежит степень дисперсности частиц дисперсной фазы. Здесь все системы делятся на ультрамикрорегетерогенные, микрорегетерогенные и грубодисперсные. К ультрамикрорегетерогенным относятся системы, размер частиц которых изменяется в интервале  $10^{-7} - 10^{-5}$  см (их называют золями или коллоидными растворами); к микрорегетерогенным — частицы размером  $10^{-5} - 10^{-3}$  см; к грубодисперсным — частицы размером более  $10^{-3}$  см.

#### 8.1.2. Поверхностное натяжение. Полная поверхностная энергия. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

Для любой гетерогенной системы можно записать объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum (\mu_i dn_i) + \varphi dq, \quad (8.2)$$

где  $G$  — энергия Гиббса;  $S$  — энтропия;  $T$  — температура;  $V$  — объем;  $p$  — давление;  $\sigma$  — межфазное натяжение;  $s$  — площадь межфазной поверхности;  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ ;  $n_i$  — число молей компонента  $i$ ;  $\varphi$  — электрический потенциал единицы поверхности;  $q$  — заряд единицы поверхности.

На основании уравнения (8.2) можно дать термодинамическое определение межфазного натяжения. При постоянных значениях температуры, давления, числа молей компонентов и заряда поверхности можно записать

$$\sigma = (\partial G/\partial s)_{T,p,n_i,q}. \quad (8.3)$$

Поскольку уравнение (8.2) может быть записано не только относительно энергии Гиббса, но и относительно других термодинамических потенциалов (энтальпии  $H$ , внутренней энергии  $U$  и энергии Гельмгольца  $A$ ), то, таким образом, межфазное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянстве соответствующих параметров:

$$\sigma = (\partial U/\partial s)_{S,V,n_i,q} = (\partial H/\partial s)_{S,p,n_i,q} = (\partial A/\partial s)_{T,V,n_i,q}. \quad (8.4)$$

Поскольку межфазное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, то его единицей измерения в системе СИ является Дж/м<sup>2</sup>, или (что то же самое) Н/м.

Необходимо отметить, что когда говорят о поверхности раздела между жидкостью и газом (как правило, воздухом), то часто вместо термина «межфазное натяжение» употребляют термин «поверхностное натяжение». *Поверхностное натяжение* можно рассматривать как работу переноса молекул из сплошной фазы на межфазную поверхность. Поскольку поверхностное натяжение связано с работой, затрачиваемой на разрыв межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено. Чем сильнее проявляются межмолекулярные связи в данной жидкости, тем выше поверхностное натяжение на границе с воздухом. Поэтому для неполярных жидкостей поверхностное натяжение меньше, для полярных — больше. При постоянной температуре поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом не меняется, поскольку поверхность жидкостей является идеально гладкой и энергетически однородной в отличие от поверхности твердых тел, где проявляются различные дефекты и неоднородности.

Рассмотрим каплю жидкости (рис. 8.1) объемом  $V$  при постоянной температуре  $T$ , содержащую  $n$  молей вещества. Разделим эту каплю на две капли так, чтобы суммарный объем остался постоянным и равным  $V$  и общее число молей  $n$  вещества не изменилось. Посмотрим, как при этом изменится полная внутренняя энергия системы.

Запишем обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для внутренней энергии:

$$dU = Tds - pdV + \sigma ds + \sum_i (\mu_i dn_i) + \varphi dq. \quad (8.5)$$

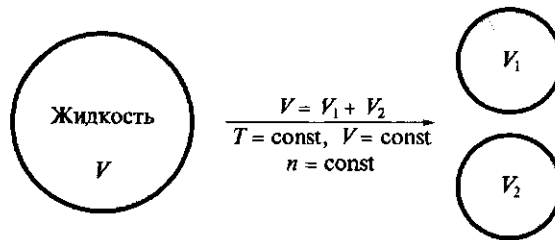


Рис. 8.1. К выводу уравнения Гиббса — Гельмгольца

Для нашего случая (при постоянных значениях  $V$  и  $n$ )  $p dV = 0$  и  $\sum_i (\mu_i dn_i) = 0$ ; поскольку межфазная поверхность не заряжена, то  $\oint \rho dq = 0$ ; в результате получаем

$$dU = TdS + \sigma ds. \quad (8.6)$$

Поскольку под знаком дифференциала стоят экстенсивные (зависящие от количества вещества) величины, можно записать

$$\Delta U = T\Delta S + \sigma\Delta s. \quad (8.7)$$

Разделив на  $\Delta s$ , получаем следующее уравнение:

$$U_s = TS_s + \sigma = q_s + \sigma, \quad (8.8)$$

где  $q_s$  — теплота образования единицы поверхности, равная произведению  $TS_s$ .

Заменив энтропию как  $S_s = -(\partial G_s / \partial T)$ , учитывая, что для жидкости  $G_s = \sigma$  (поскольку поверхность жидкости гладкая и энергетически однородная), получаем

$$U_s = \sigma - T(\partial\sigma / \partial T). \quad (8.9)$$

Уравнение (8.9) называется *уравнением Гиббса — Гельмгольца*. Оно связывает внутреннюю полную удельную поверхностную энергию  $U_s$  с поверхностным натяжением (энергией Гиббса).

Для того чтобы использовать данное уравнение при расчетах, необходимо знать зависимость поверхностного натяжения от температуры. Поскольку поверхностное натяжение обусловлено межмолекулярным взаимодействием, нетрудно предположить, что с ростом температуры увеличивается подвижность молекул, что приводит к снижению поверхностного натяжения. Экспериментально было показано, что эта зависимость линейная:

$$\sigma_T = \sigma_0 + a\Delta T, \quad (8.10)$$

где  $\sigma_T$ ,  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение при температуре  $T$  и при стандартной температуре  $T_0$  соответственно;  $\Delta T = T - T_0$ ;  $a = \partial\sigma / \partial T = \text{const}$  — температурный коэффициент.

Проведем анализ уравнения Гиббса — Гельмгольца и покажем, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры. Для этого продифференцируем уравнение (8.9) по температуре:

$$\partial U_s / \partial T = \partial \sigma / \partial T - \partial \sigma / \partial T - T \partial^2 \sigma / \partial T^2. \quad (8.11)$$

Поскольку вторая производная линейной функции (уравнение (8.10))  $\partial^2 \sigma / \partial T^2 = 0$ , то левая часть уравнения (8.11) равна нулю, т.е. полная поверхностная энергия не зависит от температуры:  $\partial U_s / \partial T = 0$ . При температуре, равной критической, поверхностное натяжение и полная поверхностная энергия превращаются в нуль. Это означает, что при этой температуре исчезает граница раздела фаз, т.е. исчезает сама дисперсная система.

### 8.1.3. Адсорбция. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

*Адсорбция* — это самопроизвольное перераспределение компонентов между сплошной фазой и поверхностным слоем. Компонент системы, который переходит из объема на поверхность, называется *адсорбатом*; а фаза, формирующая поверхность, — *адсорбентом*.

Для количественного описания процесса адсорбции применяют две величины. Первая величина — *абсолютная адсорбция*  $A$  — число молей (граммов) адсорбата, приходящегося на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента. При рассмотрении абсолютной адсорбции используют метод конечной толщины, предложенный Э. Гуттенгеймом. Вторая величина — *избыточная адсорбция*  $\Gamma$  — избыток числа молей (граммов) адсорбата в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с количеством адсорбата в таком же объеме сплошной фазы, отнесенный к единице поверхности или единице массы адсорбента. При рассмотрении этой величины используют метод Гиббса (метод избыточных величин), поэтому величину  $\Gamma$  часто называют *гиббсовской адсорбцией*.

Рассмотрим кратко методы Гуттенгейма и Гиббса.

Начнем с метода слоя конечной толщины, или метода Гуттенгейма. Рассмотрим простую систему, состоящую из бинарного истинного раствора и твердого адсорбента, находящуюся при постоянной температуре. Для ясности представим себе, что этот бинарный раствор состоит из синего красителя (метиленового голубого) — адсорбата и воды в качестве растворителя. Понятно, что если краситель растворяется в воде с образованием истинного раствора, то раствор окрашивается в голубой цвет. Введем в этот раствор твердый адсорбент, например активированный уголь, и оставим полученную систему на некоторое время. После достижения равновесия увидим, что интенсивность окраски раствора

уменьшилась — из интенсивно-синего раствор стал бледно-голубым. Это значит, что часть красителя перешла из раствора (сплошной фазы) на поверхность активированного угля, т. е. произошла адсорбция красителя на поверхности твердого адсорбента. Получим уравнение для расчета величины адсорбции.

Для этого воспользуемся схемой, которая иллюстрирует описанный выше опыт (рис. 8.2). Бинарный раствор красителя в воде — фаза  $\alpha$ , твердый адсорбент — активированный уголь — фаза  $\beta$ . По оси ординат будем откладывать концентрацию  $C_2$  (моль/л) адсорбата, по оси абсцисс — некоторую координату  $x$ , характеризующую изменение свойств системы в зависимости от расстояния от поверхности раздела. Допустим, что на поверхности раздела между раствором и твердым адсорбентом формируется адсорбционный слой, заключенный между  $x_s$  и  $x_{\alpha s}$  ( $x_s$  — координата, где поверхность твердого адсорбента граничит с поверхностным слоем;  $x_{\alpha s}$  — координата, где поверхностный слой граничит со сплошной фазой  $\alpha$ ). Тогда толщина  $h$  поверхностного слоя равна  $h = x_s - x_{\alpha s}$ . На рис. 8.2 толстой линией показан профиль концентрации адсорбата  $C_2$  (здесь и далее нижний индекс 2 отвечает растворенному веществу (адсорбату), индекс 1 — растворителю).

Для простоты допустим, что в процессе адсорбции концентрация адсорбата резко ступенчато возрастает в поверхностном слое и достигает значения  $C_{2s}$ . Тогда общее число молей адсорбата  $n_2$ , находящегося в системе, можно вычислить следующим образом:

$$n_2 = n_\alpha + n_s = V_\alpha C_2 + V_s C_{2s}, \quad (8.12)$$

где  $n_\alpha$  — число молей адсорбата в сплошной фазе (до поверхностного слоя);  $n_s$  — число молей адсорбата в поверхностном слое;

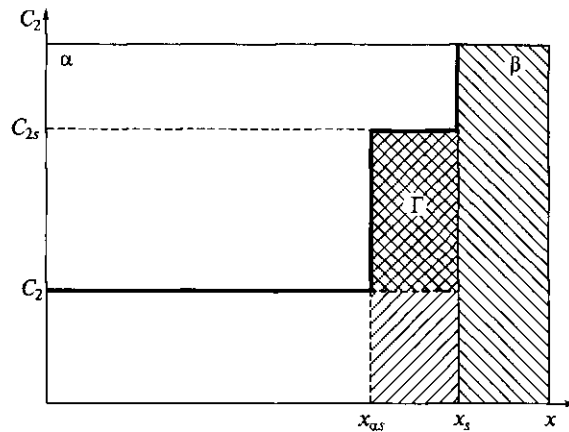


Рис. 8.2. К выводу уравнений для расчета абсолютной и избыточной адсорбции

$V_\alpha$  — объем фазы  $\alpha$  (до поверхностного слоя);  $V_s$  — объем поверхностного слоя. Величина адсорбции представляет собой число молей адсорбата в поверхностном слое, отнесенное к площади  $s$  поверхностного слоя:

$$A = n_s/s = hC_{2s} = V_s C_{2s}/s. \quad (8.13)$$

Из-за невозможности экспериментального определения объема и толщины поверхностного слоя метод Гуггенгейма используется только при проведении термодинамических расчетов.

Дж. Гиббсом был предложен другой метод определения величины адсорбции. При рассмотрении метода Гиббса будем использовать ту же схему, что и для метода Гуггенгейма, — тот же бинарный раствор в равновесии с твердым адсорбентом.

Дж. Гиббс предложил считать, что поверхностный слой не имеет собственного объема и толщины, тогда число молей адсорбата в таком случае можно выразить так:

$$n_2 = n_\alpha + n_s = V_\alpha C_2 + V_s(C_{2s} - C_2). \quad (8.14)$$

Здесь  $n_\alpha$  — число молей адсорбата в сплошной фазе (до поверхностного слоя);  $n_s$  — избыток числа молей адсорбата в поверхностном слое по сравнению со сплошной фазой;  $V_\alpha$  — объем сплошной фазы.

Величина  $n_s/s$  представляет собой избыточную  $\Gamma$  (гиббсовскую) адсорбцию. По физическому смыслу гиббсовская адсорбция представляет собой избыток числа молей компонента в поверхностном слое определенного объема по сравнению с числом молей компонента в сплошной фазе такого же объема. В отличие от абсолютной адсорбции избыточную адсорбцию можно определить экспериментально, зная исходную концентрацию адсорбата до адсорбции и равновесную концентрацию адсорбата после адсорбции. Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата называется *изотермой адсорбции*.

Сопоставляя эти два метода, можно получить взаимосвязь между абсолютной и избыточной адсорбцией:

$$\Gamma = A - \frac{V_s C_2}{s}. \quad (8.15)$$

Из этого простого выражения вытекают несколько важных выводов. Во-первых, избыточная адсорбция в отличие от абсолютной может быть отрицательной. Во-вторых, если концентрацией адсорбата в объеме по сравнению с его концентрацией на поверхности можно пренебречь, то абсолютная и избыточная адсорбция практически совпадают. Те случаи, когда  $\Gamma < 0$ , здесь рассматриваться не будут. Обращаем внимание на то, что равенство  $A \approx \Gamma$  возможно в двух случаях: при адсорбции газов и паров

на твердых адсорбентах и при адсорбции поверхностно-активных веществ из водных растворов. Далее рассмотрим эти случаи более подробно.

**Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.** При низких давлениях газов и паров при описании процесса адсорбции используется теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, в основе которой лежат следующие положения:

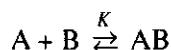
адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах адсорбента, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, в результате образуется мономолекулярный слой;

взаимодействие между адсорбатом и адсорбционными центрами адсорбента можно представить квазихимической реакцией;

адсорбционные центры энергетически эквивалентны, число их постоянно для данной поверхности адсорбента;

адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом и не перемещаются по поверхности адсорбента.

На основании этих допущений получим уравнение для изотермы адсорбции. Квазихимическую реакцию между адсорбатом и адсорбционным центром можно представить следующим уравнением:



Здесь  $A$  — адсорбционные центры поверхности;  $B$  — молекулы адсорбата;  $AB$  — комплекс, образующийся в результате адсорбции;  $K$  — константа квазихимического равновесия. С ростом концентрации (давления) адсорбата равновесие сдвигается в сторону образования адсорбционного комплекса. Уравнение для константы адсорбционного равновесия записывается следующим образом:

$$K = C_{AB} / (C_A C_B), \quad (8.16)$$

где  $C_{AB} = A$ ;  $C_A = A_0 - A$ ;  $A$  — величина адсорбции;  $A_\infty$  — число адсорбционных центров (емкость монослоя);  $A_0$  — число незанятых адсорбционных центров, приходящихся на единицу поверхности или массы адсорбента.

С учетом этих обозначений константу равновесия можно выразить таким образом:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)C}. \quad (8.17)$$

Окончательно получим

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC}. \quad (8.18)$$

В уравнении (8.18) вместо концентрации адсорбата  $C$  можно использовать давление адсорбата  $p$ .

Выражение (8.18) называется уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. На рис. 8.3 показана изотерма, описываемая этим уравнением. Для предельно разбавленных растворов, при  $C \rightarrow 0$  произведение  $KC$  в знаменателе уравнения (8.18) становится существенно меньше единицы, и уравнение приобретает следующий вид:

$$A = A_{\infty} K C. \quad (8.19)$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение Генри  $A = K_{\Gamma} C$ , где  $K_{\Gamma} = A_{\infty} K$ . Уравнение (8.19) показывает, что для предельно разбавленных растворов величина адсорбции линейно возрастает с ростом концентрации адсорбата.

Уравнение Ленгмюра может быть использовано для определения удельной поверхности  $S_{уд}$  адсорбентов. Для этого применяют следующее уравнение:

$$S_{уд} = N_A s_0 A_{\infty}, \quad (8.20)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $s_0$  — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном монослое. При расчете удельной поверхности для определения констант  $K$  и  $A_{\infty}$  используют линейную форму уравнения Ленгмюра (рис. 8.4):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \frac{1}{C}.$$

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция сопровождается образованием мономолекулярного

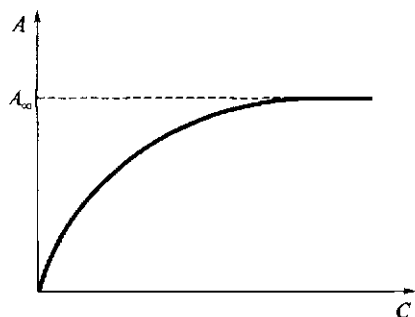


Рис. 8.3. Изотерма адсорбции

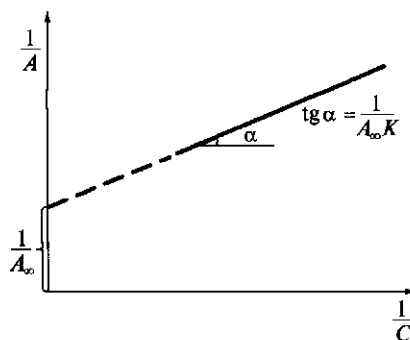


Рис. 8.4. Изотерма адсорбции в координатах линейного уравнения Ленгмюра



слоя. Это условие выполняется достаточно строго при адсорбции газов и паров или при адсорбции из предельно разбавленных растворов. Довольно часто процесс адсорбции не заканчивается формированием мономолекулярного слоя, и происходит последовательное образование второго, третьего и большего числа адсорбционных слоев. В таких случаях при описании процессов адсорбции используют другие теории.

**Адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов.** Прежде чем перейти к описанию адсорбции из растворов, получим соотношение между поверхностным натяжением и химическими потенциалами компонентов системы. Для этого воспользуемся уравнением (8.5), записанным с использованием метода избыточных величин Гиббса:

$$dU_s = TdS_s - pdV + \sigma ds + \sum_i (\mu_i dn_{is}) + \phi dq. \quad (8.21)$$

Поскольку в методе избыточных величин Гиббса поверхностный слой не имеет объема, слагаемое  $pdV$  равно нулю. Если поверхность раздела фаз не заряжена, слагаемое  $\phi dq$  также равно нулю. Тогда уравнение (8.21) можно записать таким образом:

$$dU_s = TdS_s + \sigma ds + \sum_i (\mu_i dn_{is}). \quad (8.22)$$

Поскольку под знаком дифференциала стоят экстенсивные величины, то можно записать так:

$$U_s = TS_s + \sigma s + \sum_i (\mu_i n_{is}) \quad (8.23)$$

и взять полный дифференциал уравнения (8.23):

$$dU_s = TdS_s + S_s dT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_i (\mu_i dn_{is}) + \sum_i (n_{is} d\mu_i). \quad (8.24)$$

Вычитая из (8.24) уравнение (8.21), получим

$$S_s dT + sd\sigma + \sum_i (n_{is} d\mu_i) = 0. \quad (8.25)$$

При условии постоянной температуры, можно записать

$$sd\sigma + \sum_i (n_{is} d\mu_i) = 0. \quad (8.26)$$

Разделив левую и правую часть уравнения (8.26) на площадь межфазной поверхности и учитывая, что отношение  $n_{is}/s$  есть избыточная адсорбция, окончательно получим

$$-d\sigma = \sum_i (\Gamma_i d\mu_i). \quad (8.27)$$

Уравнение (8.27) называется фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса.

Для бинарного разбавленного раствора с концентрацией растворенного вещества  $C$ , когда изменением химического потенциала растворителя при адсорбции можно пренебречь, уравнение (8.27) переходит в широко используемое уравнение Гиббса для неэлектролитов

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right), \quad (8.28)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

Уравнение (8.28) иллюстрирует влияние природы вещества на адсорбцию через производную  $d\sigma/dC$ . Эта производная определяет знак избыточной адсорбции. Чтобы исключить влияние концентрации на производную, берут ее предельное значение при  $C \rightarrow 0$ ; эту величину называют *поверхностной активностью* и обозначают  $g$ :

$$g = -(\partial\sigma/\partial C)_{C \rightarrow 0}.$$

На рис. 8.5 показан графический способ определения поверхностной активности.

С точки зрения поверхностной активности все вещества можно разделить на две группы. К первой группе относятся такие, для которых  $(\partial\sigma/\partial C) < 0$  и соответственно  $\Gamma > 0$ , их называют *поверхностно-активными*; ко второй группе относятся вещества, для которых  $(\partial\sigma/\partial C) > 0$  и  $\Gamma < 0$ , их называют *поверхностно-инактивными*. При этом необходимо понимать, что это деление весьма условно, поскольку здесь определяющую роль играет поверхность раздела фаз, т. е. поверхностно-активное вещество для одной поверхности раздела может оказаться поверхностно-инактивным для другой. В данном курсе мы ограничимся лишь водными растворами, поэтому далее рассмотрим поверхностно-активные вещества для границы раздела водный раствор — воздух.

Термин *поверхностно-активные вещества (ПАВ)* применяют

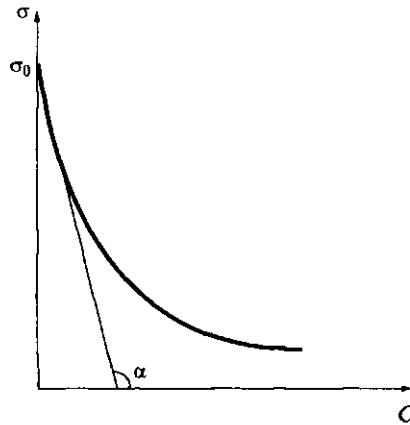


Рис. 8.5. Изотерма поверхностного натяжения раствора

к веществам, обладающим высокой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием строения их молекул. Основной особенностью молекул ПАВ является дифильное строение, т.е. молекула ПАВ содержит одновременно углеводородный радикал и полярную группу. При этом углеводородный радикал может быть любым — линейным, разветвленным, предельным, непредельным, ароматическим, так же как в роли полярной группы может выступать сульфогруппа, карбоксигруппа, гидроксильная группа, аминогруппа и т.д.

По химическому строению все ПАВ можно разделить на две большие группы: ионные (диссоциирующие в воде) и неионные (не диссоциирующие в воде). В свою очередь ионные ПАВ делятся на катионные (диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона), анионные (диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона) и амфотерные (диссоциируют в зависимости от pH дисперсионной среды либо с образованием поверхностно-активного катиона, либо с образованием поверхностно-активного аниона).

В качестве примера приведем некоторые ПАВ указанных классов: неионные ПАВ: высокомолекулярные органические спирты, оксиэтилированные алкилспирты  $RO(OCH_2CH_2)_nH$ , оксиэтилированные кислоты  $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$  и т.д. (здесь и далее R — углеводородный радикал);

анионные ПАВ: высшие карбоновые кислоты  $RCOOH$  и их соли, алкилсульфаты, алкилфосфаты и др.;

катионные ПАВ: соли высших аминов  $[RN^+(CH_3)_3]Cl^-$ ;

амфотерные ПАВ: аминокислоты  $RNH(CH_2)_nCOOH$ , пептиды, белки и др.

Благодаря своему дифильному строению молекулы ПАВ хорошо адсорбируются на поверхности раздела раствор — воздух ( $\Gamma > 0$ ),

снижая при этом поверхностное натяжение ( $d\sigma/dC < 0$ ). При этом молекулы ПАВ в поверхностном слое (на границе раствор — воздух) ориентируются так (рис. 8.6), что полярная группа остается в воде (в полярной среде), а неполярная обращена к неполярной среде — воздуху.

Получим уравнение, описывающее изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ. Для этого воспользуемся уравнением Гиббса (8.28) и уравнением Ленгмюра (8.18), где  $C$  — концентрация ПАВ. Поскольку для ПАВ можно считать, что  $\Gamma \approx A$ , приравняем правые части этих уравнений:



Рис. 8.6. Адсорбция ПАВ на границе раздела раствор — воздух

$$\begin{aligned}
-\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) &= A_{\infty} \frac{KC}{1+KC}, \\
-d\sigma &= A_{\infty} RT \frac{KdC}{1+KC}, \\
-\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma &= A_{\infty} RT \int_0^C \frac{KdC}{(1+K)C} = A_{\infty} RT \int_0^C d \ln(1+KC),
\end{aligned}$$

так как  $d(1+KC) = KdC$ .

После интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC). \quad (8.29)$$

Уравнение (8.29) называется уравнением Шишковского. График зависимости (8.29) поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации (*изотерма поверхностного натяжения*) полностью совпадает с приведенным на рис. 8.5. При низких концентрациях ПАВ в растворе поверхностное натяжение снижается резко, но с ростом концентрации ПАВ степень снижения  $\sigma$  уменьшается и  $\sigma$  стремится к постоянному значению, что связано с уменьшением числа свободных адсорбционных центров. Так же как и уравнение Ленгмюра, уравнение Шишковского не учитывает взаимодействий молекул ПАВ на поверхности.

В отличие от ПАВ поверхностно-инактивные вещества обладают низкой адсорбционной способностью на границе раздела фаз ( $\Gamma < 0$ ). Такими поверхностно-инактивными свойствами по отношению к воде обладают низкомолекулярные неорганические электролиты —  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и др.

#### 8.1.4. Адгезия, смачивание и растекание.

##### Уравнение Дюпре — Юнга

Адгезия, смачивание и растекание относятся к межфазным взаимодействиям, которые происходят между конденсированными фазами.

*Адгезия (прилипание)* — это межмолекулярное взаимодействие между двумя приведенными в контакт разнородными фазами.

В результате адгезии образуются межмолекулярные связи, на разрыв которых затрачивается определенная работа — так называемая *работа адгезии*  $W_a$ . Получим уравнение, позволяющее эту работу рассчитать. Для этого воспользуемся схемой, приведенной на рис. 8.7. Представим себе две конденсированные несоприкасающиеся фазы, площадь поверхности которых на границе с воздухом составляет  $1 \text{ м}^2$ . Пусть одна из них (фаза 2) будет жидкой, а другая

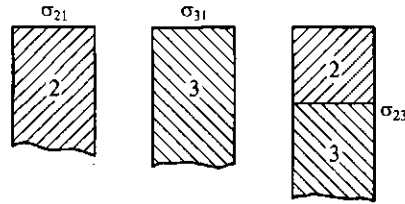


Рис. 8.7. К выводу уравнения Дюпре

(фаза 3) — твердой. На границе с воздухом фазы 2, 3 имеют межфазное натяжение  $\sigma_{21}$  ( $\sigma_{жг}$ ) и  $\sigma_{31}$  ( $\sigma_{тг}$ ) соответственно. Приведем в контакт фазы 2 и 3, в результате чего между фазами произойдет адгезия. Тогда в месте контакта двух фаз возникнет межфазное натяжение  $\sigma_{23}$  ( $\sigma_{жг}$ ). При этом перво-

начальная энергия Гиббса системы уменьшится на величину, равную работе адгезии:

$$W_a = -\Delta G = -(G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}) = -[\sigma_{23} - (\sigma_{21} + \sigma_{31})],$$

тогда

$$W_a = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}. \quad (8.30)$$

Уравнение (8.30) называется уравнением Дюпре. Из уравнения следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных фаз и чем меньше конечное межфазное натяжение.

*Смачивание* — процесс взаимодействия трех фаз на общей границе раздела при условии, что две фазы являются конденсированными и хотя бы одна из них жидкая, а третья фаза представляет собой среду взаимодействия этих фаз (чаще всего третья фаза газообразная).

На рис. 8.8, а показано состояние капли жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия. В точке контакта трех фаз показаны направления действия сил межфазных натяжений:  $\sigma_{31}$  ( $\sigma_{тг}$ ),  $\sigma_{23}$  ( $\sigma_{жг}$ ) и, как результат действия когезионных сил, — поверхностного натяжения  $\sigma_{21}$  ( $\sigma_{жг}$ ). *Когезией* называют внутрифазное взаимодействие, т. е. взаимодействие структурных элементов внутри одной фазы.

Угол  $\theta$ , который можно определить, если провести касательную к межфазной поверхности в точке контакта трех фаз, называется *краевым углом*, или *углом смачивания*.

Поскольку поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую на единицу длины, то все рассмотренные составляющие можно выразить при помощи векторов сил. При этом допускаем, что (см. рис. 8.8, а) капля жидкости настолько мала, что действием силы тяжести можно пренебречь, и поверхность твердого тела является идеально гладкой, т. е. шероховатость (неоднородность) поверхности отсутствует.

Из рис. 8.8, а видно, что в состоянии равновесия:  $\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{21} \cos \theta$ , тогда

$$\cos \theta = (\sigma_{31} - \sigma_{23}) / \sigma_{21}. \quad (8.31)$$

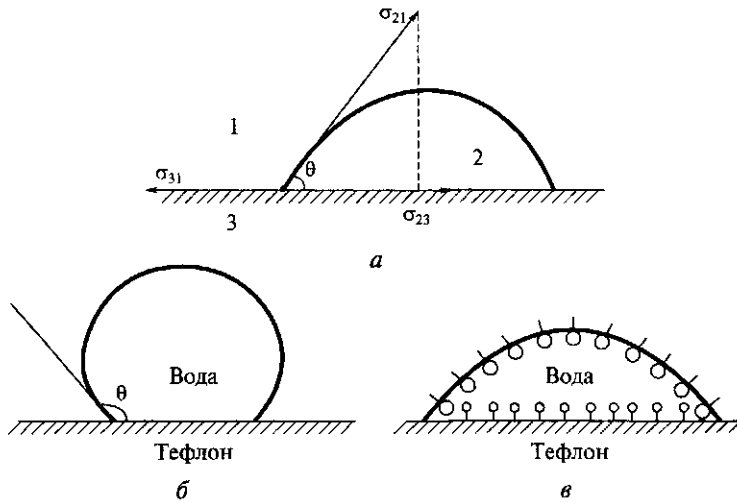


Рис. 8.8. К выводу закона Юнга (а); капля воды на гидрофобной поверхности (б); смачивание гидрофобной поверхности в присутствии ПАВ (в)

Уравнение (8.31) называется законом Юнга. Чем меньше угол  $\theta$ , тем лучше смачивается поверхность. При условии  $\cos \theta > 0$  ( $\theta < 90^\circ$ ) поверхность считается смачиваемой (лиофильной), и, наоборот, при  $\cos \theta < 0$  ( $\theta > 90^\circ$ ) — несмачиваемой (лиофобной).

Таким образом, границей между смачиваемостью и несмачиваемостью (*инверсией смачивания*) является угол  $90^\circ$  ( $\cos \theta = 0$ ). Угол смачивания связан с работой адгезии. Это легко продемонстрировать, объединив уравнения (8.30) и (8.31). Из уравнения (8.30) имеем:  $\sigma_{31} - \sigma_{23} = W_a - \sigma_{21}$ ; из уравнения (8.31):  $\sigma_{31} - \sigma_{23} = \sigma_{21} \cos \theta$ . Левые части этих двух уравнений равны, значит можно приравнять и правые:  $W_a - \sigma_{21} = \sigma_{21} \cos \theta$ , следовательно

$$W_a = \sigma_{21}(1 + \cos \theta). \quad (8.32)$$

Уравнение (8.32) называется уравнением Дюпре — Юнга. Оно часто используется на практике при расчете работы адгезии, поскольку все входящие в него величины легко определяются экспериментально. Из этого же уравнения видно, что, изменяя поверхностное натяжение  $\sigma_{21}$ , можно также изменить работу адгезии. Одним из вариантов изменения поверхностного натяжения на границе жидкость — газ является использование ПАВ. Более того, при помощи ПАВ можно модифицировать твердые поверхности, влияя таким образом и на процессы смачивания. Покажем это на примере растекания воды по поверхности из тефлона (политетрафторэтилена  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ ). Тефлон представляет собой гидрофобную (несмачиваемую) поверхность ( $\theta > 90^\circ$ ), т. е. капля

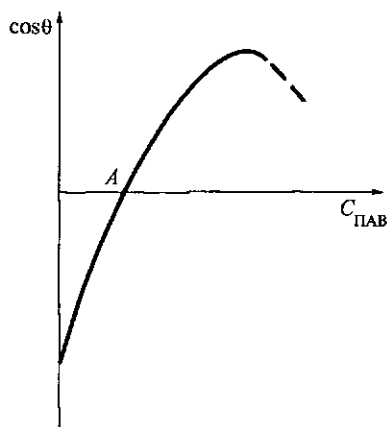


Рис. 8.9. Изотерма смачивания

воды на нем выглядит так, как показано на рис. 8.8, б. Введем в воду олеат натрия (анионное ПАВ) и нанесем каплю раствора на поверхность тефлона. При определенной концентрации ПАВ (рис. 8.8, в) угол  $\theta$  станет равен  $90^\circ$ . Это происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхностях раздела жидкость — твердая фаза и жидкость — газ, причем молекулы ПАВ ориентируются на этих поверхностях раздела фаз таким образом, что их полярные группы остаются в воде, а неполярные обращаются в сторону тефлона и воздуха, т.е. поверхность тефлона, граничащая с раствором

ПАВ, покрывается полярными группами молекул олеата натрия (карбоксильными группами), что приводит к улучшению ее смачивания.

На рис. 8.9. показана изотерма смачивания  $\cos\theta = f(C_{\text{ПАВ}})$ . При определенной концентрации ПАВ (точка *A*) изотерма пересекает ось абсцисс, где  $\cos\theta = 0$  ( $\theta = 90^\circ$ ). Эта точка *A* называется *точкой инверсии смачивания*. Таким образом, при помощи ПАВ можно улучшить смачивание гидрофобных поверхностей.

*Растекание* жидкостей по твердой поверхности количественно характеризуют, используя коэффициент растекания (коэффициент Гаркинса), обозначаемый латинской буквой *f*. По физическому смыслу этот коэффициент представляет собой разность работы адгезии и работы когезии:

$$f = W_a - W_k, \quad (8.33)$$

где  $W_k = 2\sigma_{21}$  — работа когезии. Для случаев, когда  $f < 0$  — растекание не происходит; и, наоборот, если  $f > 0$  — наблюдается растекание.

## 8.2. Дисперсность и термодинамические свойства тел

### 8.2.1. Влияние дисперсности на внутреннее давление в телах

Рассмотрим результат влияния кривизны поверхности раздела между двумя несмешивающимися фазами на внутреннее давление в фазах. Для этого представим закрытую двухфазную систему (рис. 8.10, а), находящуюся при постоянной температуре. Фаза 1

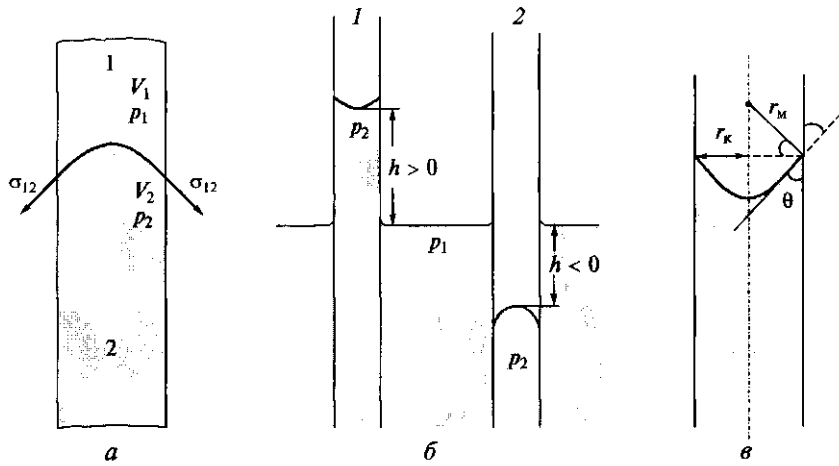


Рис. 8.10. К выводу уравнения Лапласа (а); капиллярное поднятие жидкости (б); связь радиуса кривизны мениска жидкости  $r_m$  с радиусом капилляра  $r_k$  (в)

представляет собой газ, а фаза 2 — жидкость. Суммарный объем  $V$  этой системы складывается из объемов каждой фазы  $V_1$  и  $V_2$  и является величиной постоянной, т.е.  $V = V_1 + V_2$ . Поверхностное натяжение  $\sigma_{21}$  стремится сжать поверхность жидкости и направлено тангенциально поверхности раздела фаз. За счет действия сил поверхностного натяжения межфазная поверхность изменится на величину  $ds$ , что приведет к изменению объема каждой фазы на величину  $dV$ , т.е.  $dV_1 = -dV_2 = dV$ .

Тогда обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для энергии Гельмгольца можно записать таким образом:

$$dA = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma ds,$$

где  $p_1, p_2$  — давление внутри фаз.

При равновесии между фазами  $dA = 0$ , тогда можно записать  $(p_2 - p_1)dV = \sigma ds$ , или

$$\Delta p dV = \sigma ds, \quad (8.34)$$

где  $\Delta p = p_2 - p_1$ .

Выразив из уравнения (8.34) разницу давлений  $\Delta p$ , получим

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV}. \quad (8.35)$$

Уравнение (8.35) отражает влияние кривизны поверхности  $ds/dV$  на внутреннее давление в фазах. Чем больше межфазное натяже-



ние, тем влияние кривизны значительнее. Производная  $ds/dV$  может быть как положительной, так и отрицательной. Кривизна поверхности считается положительной, если центр кривизны находится внутри более конденсированной фазы; и, наоборот, если центр кривизны находится вне более конденсированной фазы, кривизна считается отрицательной. Учитывая это, рассмотрим три возможных случая:

- 1) кривизна поверхности положительная  $ds/dV > 0$ , тогда  $\Delta p > 0$ ; следовательно,  $p_2 > p_1$ , т. е. давление в фазе 2 больше, чем в фазе 1;
- 2) кривизна поверхности отрицательная  $ds/dV < 0$ , тогда  $\Delta p < 0$ ; следовательно,  $p_2 < p_1$ , т. е. давление в фазе 2 меньше, чем в фазе 1;
- 3) поверхность плоская  $ds/dV = 0$ , тогда  $\Delta p = 0$ , следовательно,  $p_2 = p_1$ , т. е. давление в фазах одинаково.

Например, для капли жидкости кривизна поверхности положительная  $ds/dV = 2/r$  ( $r$  — радиус капли), тогда  $\Delta p = 2\sigma/r$ , т. е. давление внутри капли больше, чем внутри той же жидкости с ровной поверхностью.

### 8.2.2. Капиллярные явления

Капиллярные явления наблюдаются в узких сосудах, содержащих жидкость. Рассмотрим два капилляра (1 и 2) одинакового размера, помещенные в сосуд с жидкостью (рис. 8.10, б). Давление под ровной поверхностью жидкости равно  $p_1$ , давление под искривленными поверхностями в капиллярах равно  $p_2$ . Допустим, что жидкость из сосуда смачивает стенки капилляра 1 ( $\theta < 90^\circ$ ,  $ds/dV < 0$ ) и не смачивает стенки капилляра 2 ( $\theta > 90^\circ$ ,  $ds/dV > 0$ ).

Запишем уравнение Лапласа для первого капилляра:  $(p_2 - p_1) = -\sigma ds/dV$ , тогда  $(p_2 - p_1) < 0$ ; следовательно  $p_2 < p_1$ . В таком случае жидкость из сосуда перетекает в капилляр 1, поднимаясь на высоту  $h_1$ , образуя при этом сферический мениск, тогда  $(p_1 - p_2) = 2\sigma/r_m$  ( $r_m$  — радиус мениска).

Эта разность давлений уравнивается гидростатическим давлением  $p$  столба жидкости, равным  $\Delta\rho gh_1$  ( $\Delta\rho$  — разность плотностей жидкости и воздуха;  $g$  — ускорение свободного падения). В условиях равновесия можно записать  $2\sigma/r_m = \Delta\rho gh_1$ , отсюда выразим величину  $h_1$ :

$$h_1 = \frac{2\sigma}{r_m \Delta\rho g}. \quad (8.36)$$

Заменим в формуле радиус мениска  $r_m$  (который довольно сложно измерить) на радиус капилляра  $r_k$ . Из рис. 8.10, в видно, что  $r_k/r_m = \cos\theta$ . Тогда получим окончательную формулу для расчета высоты капиллярного поднятия:

$$h_1 = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_w \Delta \rho g}. \quad (8.37)$$

Полученное выражение называется уравнением Жюрена. Из уравнения видно, что высота капиллярного поднятия тем больше, чем меньше радиус капилляра. Кроме того, если жидкость смачивает капилляр ( $\cos \theta < 0$ ), то она поднимается по капилляру; если  $\cos \theta > 0$ , то наблюдается снижение уровня жидкости в капилляре (см. рис. 8.10, б).

Уравнение Жюрена может быть использовано для определения поверхностного натяжения жидкостей.

В заключение отметим, что капиллярным поднятием жидкостей объясняется ряд известных явлений: пропитка бумаги, подъем воды из почвы, по стволам растений и др.

### 8.2.3. Влияние дисперсности на давление паров и растворимость. Уравнение Кельвина

В предыдущем параграфе было получено уравнение Лапласа:  $\Delta p = \sigma ds/dV$ , которое указывает на наличие избыточного давления внутри капли жидкости при наличии кривизны поверхности. При изменении давления меняется свободная энергия:  $dG = Vdp$  или  $\Delta G = V\Delta p$ . Заменяем  $\Delta p$  на  $\sigma ds/dV$  (из уравнения Лапласа), тогда  $\Delta G = V\sigma ds/dV$ . Разделим левую и правую части этого уравнения на число молей, т. е. отнесем все изменения к одному молю:

$$\frac{\Delta G}{n} = \frac{\sigma V ds}{ndV},$$

где  $\Delta G/n = G_m$  — молярная энергия Гиббса;  $V/n = V_m$  — молярный объем.

Молярную энергию Гиббса можно рассчитать как

$$G_m = RT \ln(p/p_s),$$

где  $p_s$  — давление пара над плоской поверхностью;  $p$  — давление пара над искривленной поверхностью. Окончательно получим

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma V_m ds}{RT dV}. \quad (8.38)$$

Уравнение (8.38) называется уравнением Кельвина. Представим себе каплю жидкости сферической формы. Для этой капли кривизна поверхности будет положительной и равной  $2/r$ . В таком случае уравнение Кельвина принимает следующий вид:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma V_m}{RT r},$$

где  $r$  — радиус капли. Из этого уравнения видно, как влияет кривизна поверхности на давление пара жидкости: при положительной кривизне поверхности отношение  $\ln(p/p_s) > 0$ , следовательно,  $p > p_s$ , т.е. над каплей жидкости давление пара выше, чем над ровной поверхностью, причем это давление тем выше, чем меньше радиус капли.

Аналогичные рассуждения можно провести, рассматривая мениск жидкости, которая смачивает капилляр. В таком случае (см. подразд. 8.2.2) кривизна поверхности будет отрицательной и равной

$$\frac{ds}{dV} = -\frac{2}{r_m} = -\frac{2 \cos \theta}{r_k},$$

где  $r_m, r_k$  — радиус мениска и капилляра соответственно. Для такого случая уравнение Кельвина примет вид

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{2\sigma V_m \cos \theta}{RT r_k}.$$

Тогда  $\ln(p/p_s) < 0$  и  $p < p_s$ , т.е. давление пара ниже, чем над ровной поверхностью, и конденсация пара в капиллярах (при  $\theta < 90^\circ$ ) происходит при давлении меньшем, чем  $p_s$ . В силу этого обстоятельства уравнение Кельвина иногда называют уравнением капиллярной конденсации.

Покажем также, как влияет дисперсность на растворимость частиц. Для этого воспользуемся уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{s_r}{s_\infty} = \frac{2\sigma V_m}{RT r_r},$$

где  $s_r, s_\infty$  — растворимость сферических микро- и макрочастиц соответственно;  $r_r$  — радиус микрочастицы. Из последнего уравнения видно, что с увеличением дисперсности растворимость растет, т.е. чем меньше частица, тем больше ее растворимость. Это уравнение лежит в основе метода определения межфазного натяжения на границе твердая фаза — раствор. Экспериментально определяют растворимость твердых частиц в зависимости от дисперсности вещества и рассчитывают межфазное натяжение. Недостатки метода заключаются в сложности получения нескольких частиц одинакового размера, и, кроме того, метод не позволяет учесть то обстоятельство, что у анизотропных кристаллических тел каждая грань имеет свое межфазное натяжение.

#### 8.2.4. Методы получения дисперсных систем: диспергирование и конденсация

Диспергирование и конденсация — методы получения свободнодисперсных систем: порошков, суспензий, зелей, эмульсий, аэрозолей и т. д. Под *диспергированием* понимают дробление и измельчение вещества, под *конденсацией* — образование гетерогенной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул или ионов в различные агрегаты. Процессы диспергирования и конденсации сопровождаются возникновением новой поверхности, т. е. увеличением удельной площади поверхности во много раз.

Рассмотрим диспергирование веществ в конденсированном состоянии. Чтобы разрушить твердое тело или жидкость, необходимо преодолеть когезионные силы. При диспергировании под действием внешних сил конденсированное вещество сначала претерпевает объемное деформирование и только после этого при определенном механическом усилии оно разрушается. Таким образом, работу, необходимую для диспергирования, можно разделить на две составляющие, одна из которых расходуется на объемное деформирование тела ( $W_{\text{деф}}$ ), другая — на образование новых поверхностей ( $W_{\text{н}}$ ). Первую составляющую можно рассчитать как:  $W_{\text{деф}} = kV$ , где  $k$  — коэффициент пропорциональности, равный работе деформирования единицы объема конденсированного тела;  $V$  — объем тела. Работа образования новой поверхности при диспергировании пропорциональна приращению поверхности:  $W_{\text{н}} = \sigma \Delta s$ , где  $\sigma$  — межфазное натяжение;  $\Delta s$  — приращение поверхности (площадь образовавшейся поверхности).

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{н}} = kV + \sigma \Delta s. \quad (8.39)$$

При дроблении и измельчении материалы разрушаются в первую очередь в местах дефектов (макро- и микротрещин). Поэтому по мере измельчения прочность частиц, как правило, возрастает. Разрушение материалов может быть облегчено при использовании *эффекта Ребиндера* — адсорбционного понижения прочности. Этот эффект заключается в уменьшении поверхностной энергии с помощью ПАВ, в результате чего облегчается деформирование и разрушение твердого тела. Адсорбция ПАВ происходит преимущественно в местах дефектов твердого материала; кроме того, добавки, используемые для дополнительного смачивания материала, помогают проникнуть среде в места дефектов и с помощью капиллярных сил также облегчают разрушение твердого тела. Помимо понижения твердости диспергируемых материалов ПАВ стабилизируют дисперсное состояние, препятствуя их обратному слипанию (слиянию).

Одним из основных недостатков методов диспергирования является то, что они не позволяют получать высокодисперсные материалы (с размером частиц от 1 до 100 нм). Такие системы могут быть получены только с помощью конденсационных методов.

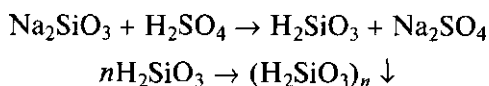
Процесс конденсации предполагает образование новой фазы на уже имеющихся поверхностях (стенках сосуда, частицах посторонних веществ — ядрах конденсации) или на поверхности зародышей, возникающих самопроизвольно в результате флуктуаций плотности и концентраций вещества в системе. В первом случае конденсация называется гетерогенной, во втором — гомогенной. Как правило, конденсация происходит на поверхности очень маленьких частиц, вследствие чего реакционная способность сконденсированного вещества больше, чем макрофазы (согласно уравнению Кельвина). Чтобы сконденсированное вещество не возвращалось в первоначальную фазу, и конденсация продолжалась, исходная система должна быть пересыщенной. Степень пересыщения для пара и раствора выражается соотношениями

$$\gamma = p/p_s, \quad \gamma = C/C_s, \quad (8.40)$$

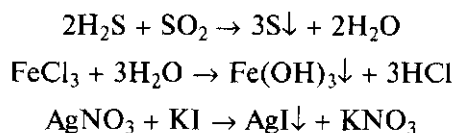
где  $p$  — давление пересыщенного пара;  $p_s$  — равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости;  $C$  — концентрация вещества в пересыщенном растворе;  $C_s$  — равновесная растворимость макрокристалла.

В отсутствие инородных ядер конденсации степень пересыщения может достигать больших значений. Началу образования новой фазы — возникновению центров кристаллизации — соответствует определенная критическая степень пересыщения, зависящая как от природы веществ, так и от наличия ядер конденсации.

Классическим примером конденсационного процесса является получение водных кремнезелей (коллоидного кремнезема). Метод основан на конденсации кремниевой кислоты при увеличении кислотности раствора силиката натрия:



Конденсационные методы получения других гидрозелей основаны, как правило, на реакциях образования малорастворимых соединений, например:



Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой — туманы (природные и промышленные) — образуются из пересыщенного пара в ре-

зультате понижения температуры парогазовой смеси или повышения ее давления. Часто на практике изменение температуры и давления происходит одновременно.

### Контрольные вопросы

1. Какие объекты изучает коллоидная химия, каковы их признаки?
2. Охарактеризуйте понятие «поверхностное натяжение», каковы единицы его измерения?
3. Как рассчитать полную поверхностную энергию? Какие данные для этого необходимы?
4. Опишите процесс адсорбции. В чем разница между абсолютной и избыточной адсорбцией?
5. Охарактеризуйте поверхностную активность. Как ее определить? Какие вещества являются поверхностно-активными?
6. Охарактеризуйте адгезию и смачивание. Каковы их количественные характеристики?
7. Как влияют поверхностно-активные вещества на адгезию и смачивание?
8. Как влияет кривизна поверхности и природа жидкости на ее внутреннее давление? Опишите капиллярные явления.
9. Определите поверхностное натяжение бензола при температуре 313 и 343 К при условии, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола составляет  $62 \text{ мДж/м}^2$ . Температурный коэффициент  $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ . (Ответ: 21,3 и 17,4 мДж/м<sup>2</sup>.)
10. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре диаметром 2 мм она поднимается на высоту 15 мм. Плотность жидкости  $0,998 \text{ г/см}^3$ , краевой угол мениска близок к  $0^\circ$ . Какова природа жидкости? (Ответ: 73,4 мДж/м<sup>2</sup>.)
11. Рассчитайте капиллярное давление в капле ртути диаметром 5 мкм, если поверхностное натяжение ртути составляет  $0,475 \text{ Дж/м}^2$ . (Ответ:  $3,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .)
12. Рассчитайте равновесное давление паров над водой, находящейся в капилляре диаметром 2 мкм при температуре 293 К, предполагая, что угол смачивания близок к  $0^\circ$ . Выразите результат в процентах от давления насыщенного пара воды. При  $T = 293 \text{ К}$  плотность воды составляет  $0,998 \text{ г/см}^3$ , поверхностное натяжение  $72,75 \text{ Дж/м}^2$ , давление насыщенного пара 2338 Па. (Ответ: 2340,5 Па; 99,8 %.)
13. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при температуре 293 К, если краевой угол составляет  $130^\circ$ . Поверхностное натяжение ртути  $0,475 \text{ Дж/м}^2$ . Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла. (Ответ: 0,17 Дж; -0,78.)
14. Определите поверхностную активность этилацетата, если значения поверхностного натяжения его водных растворов составляют 69,6; 68,0; 65,1; 61,5; 56,2; 49,7; 41,5 мДж/м<sup>2</sup> при концентрации этилацетата в растворе 7,8; 15,6; 31,2; 62,5; 125; 250; 500 ммоль/л соответственно. Постройте изотерму гиббсовской адсорбции. Поверхностное натяжение воды составляет  $72,75 \text{ мДж/м}^2$ .

ГЛАВА 9  
**КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

---

**9.1. Молекулярно-кинетические свойства  
свободнодисперсных систем**

**9.1.1. Природа броуновского движения.  
Закон Эйнштейна — Смолуховского**

Вовлечение твердых частиц высокой дисперсности в тепловое движение молекул дисперсионной среды было впервые обнаружено в 1827 г. английским ботаником Р. Броуном. С помощью микроскопа ученый изучал непрерывное движение очень мелких частиц (спор папоротника), взвешенных в воде. Колебания и перемещения частиц ускорялись с уменьшением их размера и повышением температуры и не были связаны с какими-либо внешними механическими воздействиями. Первые предположения о связи открытия Р. Броуна с тепловым движением молекул были сделаны Л. Гуи и Ф. Экснером только в конце XIX в. Теоретическое обоснование броуновского движения было дано А. Эйнштейном и М. Смолуховским.

Молекулы дисперсионной среды (жидкости или газа) сталкиваются с частицей дисперсной фазы, в результате чего последняя получает огромное число ударов со всех сторон. Если частица имеет сравнительно большой размер, то число этих ударов велико, и по законам статистики результирующий импульс оказывается равным нулю, т.е. такая частица не будет двигаться под действием теплового движения молекул. Кроме того, частицы со сравнительно большой массой обладают инерционностью и мало чувствительны к ударам молекул среды. Малые частицы, имеющие гораздо меньшую массу, получают меньшее число ударов молекул дисперсионной среды, поэтому вероятность неравномерного распределения импульсов увеличивается. Это происходит как вследствие неодинакового числа ударов с разных сторон, так и вследствие различной энергии молекул, сталкивающихся с частицей. В зависимости от своих размеров частица приобретает колебательное, вращательное или поступательное движение. Таким образом, броуновское движение является следствием теплового движения молекул в дисперсионной среде и прямым отражением законов статистики.

Теория броуновского движения сыграла огромную роль в развитии науки. Она позволила экспериментально доказать реальное существование атомов и молекул, а также подтвердила правиль-

ность молекулярно-кинетической теории. В коллоидной химии теория броуновского движения оказалась одной из первых количественных теорий в учении о дисперсных системах.

Для количественного описания броуновского движения частиц М. Смолуховский ввел представление о *среднем сдвиге* частицы. Наблюдая за движением частицы золя в микроскоп, можно увидеть траекторию ее движения, подобную показанной на рис. 9.1. Движение частицы происходит в трехмерном пространстве, поэтому квадрат среднего расстояния  $l$ , которое частица проходит за любой промежуток времени, равен

$$l^2 = x^2 + y^2 + z^2. \quad (9.1)$$

Проецируя смещение частицы за определенное время на плоскость (при этом исчезает координата  $z$ ), получаем

$$l^2 = x^2 + y^2. \quad (9.2)$$

При равновероятных отклонениях частицы от выбранного направления она будет двигаться между координатами  $x$  и  $y$  под углом  $45^\circ$  к каждой координате, тогда

$$x^2 = y^2 = \Delta^2 \text{ или } l^2 = 2\Delta^2, \quad (9.3)$$

где  $\Delta$  — среднее значение сдвига (смещения) за определенное время по направлению  $x$  или  $y$ . Из-за равновероятных отклонений от выбранного направления среднеарифметическое значение сдвигов равно нулю. Поэтому используют среднеквадратичные расстояния, которые частица проходит по двум направлениям (вправо — влево, вперед — назад) за равные промежутки времени:

$$l^2 = \frac{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots}{n}. \quad (9.4)$$

А. Эйнштейн и М. Смолуховский ввели понятие среднего сдвига частицы и установили количественную связь между ним и коэффициентом диффузии. При этом они исходили из того, что поскольку броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды, то можно говорить о тепловом движении частиц дисперсной фазы. Это означает, что дисперсная фаза, представляющая собой совокупность частиц, должна подчиняться стати-

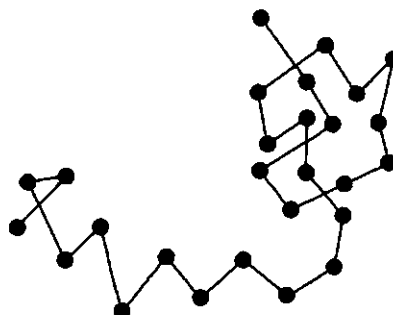


Рис. 9.1. Схема броуновского движения частицы золя



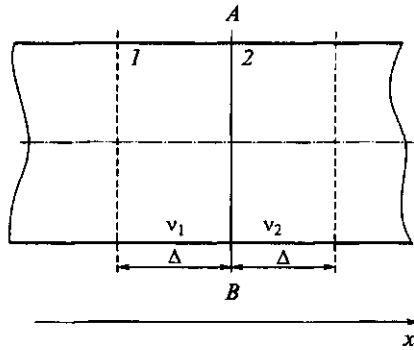


Рис. 9.2. К выводу закона Эйнштейна—Смолуховского

которую могут проходить частицы дисперсной фазы. Концентрация частиц слева  $v_1$  от мембраны выше, чем справа  $v_2$ . За счет диффузии происходит выравнивание концентраций, т.е. частицы сквозь мембрану переходят слева направо. Направление их движения на рис. 9.2 показано стрелкой. Выделим по обе стороны от линии  $AB$  два малых участка 1 и 2, размеры которых в направлении диффузии равны среднему сдвигу за время  $\tau$  (см. рис. 9.2). Хаотичность теплового движения обуславливает равную вероятность переноса частиц дисперсной фазы влево и вправо от мембраны (половина от общего количества частиц переместится вправо, другая половина — влево). Количество частиц дисперсной фазы за время  $\tau$  переместившихся вправо  $Q_1$  и влево  $Q_2$  равно

$$Q_1 = \frac{1}{2} v_1 \Delta s, \quad Q_2 = \frac{1}{2} v_2 \Delta s.$$

Поскольку  $Q_1 > Q_2$  ( $v_1 > v_2$ ), то суммарное количество перенесенного вещества через мембрану  $AB$  вправо будет равно

$$Q = \frac{1}{2} \Delta (v_1 - v_2) s. \quad (9.5)$$

Градиент концентрации в направлении диффузии составит

$$-dv/dx = (v_1 - v_2)/\Delta. \quad (9.6)$$

Подставляя (9.6) в уравнение (9.5), получим

$$Q = -\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dv}{dx} s. \quad (9.7)$$

В то же время количество перенесенных частиц можно вычислить, используя первый закон диффузии Фика:

стическим законам молекулярно-кинетической теории, справедливым для газов или растворов. Из этих законов был выбран закон диффузии, согласно которому хаотичность броуновского движения должна приводить к выравниванию концентрации дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Представим себе трубку с площадью поперечного сечения  $s$ , заполненную золем (рис. 9.2). Трубка разделена проницаемой мембраной (линия  $AB$ ), сквозь

которую могут проходить частицы дисперсной фазы. Концентрация частиц слева  $v_1$  от мембраны выше, чем справа  $v_2$ . За счет диффузии происходит выравнивание концентраций, т.е. частицы сквозь мембрану переходят слева направо. Направление их движения на рис. 9.2 показано стрелкой. Выделим по обе стороны от линии  $AB$  два малых участка 1 и 2, размеры которых в направлении диффузии равны среднему сдвигу за время  $\tau$  (см. рис. 9.2). Хаотичность теплового движения обуславливает равную вероятность переноса частиц дисперсной фазы влево и вправо от мембраны (половина от общего количества частиц переместится вправо, другая половина — влево). Количество частиц дисперсной фазы за время  $\tau$  переместившихся вправо  $Q_1$  и влево  $Q_2$  равно

$$Q_1 = \frac{1}{2} v_1 \Delta s, \quad Q_2 = \frac{1}{2} v_2 \Delta s.$$

Поскольку  $Q_1 > Q_2$  ( $v_1 > v_2$ ), то суммарное количество перенесенного вещества через мембрану  $AB$  вправо будет равно

$$Q = \frac{1}{2} \Delta (v_1 - v_2) s. \quad (9.5)$$

Градиент концентрации в направлении диффузии составит

$$-dv/dx = (v_1 - v_2)/\Delta. \quad (9.6)$$

Подставляя (9.6) в уравнение (9.5), получим

$$Q = -\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dv}{dx} s. \quad (9.7)$$

В то же время количество перенесенных частиц можно вычислить, используя первый закон диффузии Фика:

$$Q = -D \frac{dv}{dx} s\tau, \quad (9.8)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии. Поскольку левые части уравнений (9.7) и (9.8) равны, можно приравнять и правые. Окончательно получим

$$\Delta^2 = 2D\tau \quad \text{или} \quad \Delta = \sqrt{2D\tau}. \quad (9.9)$$

Уравнение (9.9) называется *законом Эйнштейна — Смолуховского*. В соответствии с этим законом квадрат среднего сдвига пропорционален коэффициенту диффузии и времени.

Теоретические и экспериментальные доказательства тепловой природы броуновского движения коллоидных частиц привели к важному выводу о том, что ультрамикрорегетерогенные дисперсные системы подчиняются тем же законам молекулярно-кинетической теории, что и молекулярные системы (газы и растворы). Например, зная коэффициент диффузии частиц дисперсной фазы золь, по уравнению Эйнштейна — Смолуховского можно определить их размер. Для сферических частиц выражение для коэффициента диффузии имеет вид

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (9.10)$$

где  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — температура;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $r$  — радиус частицы. Измерив с помощью микроскопа средний сдвиг частицы исследуемого золя за определенное время  $\tau$ , можно вычислить ее радиус:

$$r = \frac{\tau k_B T}{3\Delta^2 \pi \eta}. \quad (9.11)$$

Впервые такие расчеты были проведены Т. Сведбергом в 1909 г. Позже Ж. Перрен использовал закон Эйнштейна — Смолуховского для определения числа Авогадро при исследовании коллоидных частиц гуммигута в воде и получил хорошее совпадение с значениями, полученными другими методами. Это были первые экспериментальные определения числа Авогадро.

### 9.1.2. Седиментация в гравитационном поле

Характерным свойством грубодисперсных систем является склонность частиц дисперсной фазы к оседанию или всплыванию. Оседание частиц дисперсной фазы называется *седиментацией*, а всплывание частиц — *обратной седиментацией*.

На каждую частицу дисперсной фазы, находящуюся в дисперсионной среде, действуют сила тяжести  $F_g$  и сила Архимеда  $F_A$ :

$$F_g = mg = Vg\rho, \quad F_A = Vg\rho_0, \quad (9.12)$$

где  $m$  — масса частицы;  $V$  — объем частицы;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\rho$  — плотность частицы;  $\rho_0$  — плотность дисперсионной среды.

Равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, равна

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = V(\rho - \rho_0)g. \quad (9.13)$$

Если  $\rho > \rho_0$ , то частица оседает, т.е. происходит седиментация; если  $\rho < \rho_0$ , то частица всплывает, т.е. происходит обратная седиментация. При движении частицы в дисперсионной среде возникает сопротивление — сила трения, пропорциональная скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = Bu, \quad (9.14)$$

где  $u$  — скорость движения частицы;  $B$  — коэффициент трения (для сферической частицы радиусом  $r$ , движущейся в дисперсионной среде вязкостью  $\eta_0$ ,  $B = 6\pi\eta_0 r$ ).

Таким образом, равнодействующая сила, оказывающая влияние на частицу во время ее движения, равна

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = Vg(\rho - \rho_0) - Bu. \quad (9.15)$$

В условиях равновесия, когда частица движется равномерно, сила  $F = 0$ ; тогда можно рассчитать скорость движения частицы исходя из уравнения (9.15):

$$u = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta_0 r} = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta_0}, \quad (9.16)$$

где  $V = (4/3)\pi r^3$  (для сферической частицы).

Соотношение (9.16) показывает, что скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости среды. Из уравнения (9.16) можно выразить радиус частицы

$$r = \sqrt{\frac{9\eta_0 u}{2g(\rho - \rho_0)}}. \quad (9.17)$$

Определив экспериментально скорость седиментации, по уравнению (9.17) можно рассчитать радиус частицы. Из уравнений (9.16) и (9.17) также видно, что скоростью движения частицы можно управлять, изменяя вязкость и плотность дисперсионной среды.

Уравнение (9.17) носит название *закона Стокса*. Этот закон выполним только при соблюдении ряда условий, а именно:

дисперсионная среда обтекает оседающую частицу ламинарно, т. е. движущийся за частицей слой дисперсионной среды непрерывен, вокруг частицы не возникают никакие завихрения потока дисперсионной среды;

предполагается наличие внутреннего трения, т. е. граница движения частицы относительно дисперсионной среды находится внутри дисперсионной среды; при таком трении частица сольватирована и при движении увлекает за собой слой дисперсионной среды;

размеры частиц дисперсионной фазы находятся в интервале 1 — 100 мкм; такое ограничение связано с тем, что большие частицы (более 100 мкм) движутся ускоренно, кроме того, при их движении может происходить турбулизация потока; очень маленькие частицы (ультрамикрогетерогенные) участвуют в броуновском (тепловом) движении, поэтому не оседают совсем либо оседают настолько медленно, что следить за такой седиментацией практически невозможно.

### 9.1.3. Седиментационный анализ

Принцип седиментационного анализа дисперсности заключается в измерении скорости осаждения частиц чаще всего в жидкой дисперсионной среде. Зная скорость осаждения частиц, по соответствующим уравнениям рассчитывают размеры частиц. Данный метод позволяет найти распределение частиц по размерам, оценить их удельную поверхность. Седиментационный метод анализа дисперсности в гравитационном поле применим для анализа микрогетерогенных и некоторых грубодисперсных систем. Он позволяет определять размеры частиц в интервале от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  см.

Принцип седиментационного анализа удобно рассмотреть на примере идеальной монодисперсной системы (состоит из частиц одинакового размера). Представим себе стеклянный цилиндр, заполненный суспензией (рис. 9.3). Если  $Q$  — общая масса дисперсионной фазы,  $H$  — первоначальная высота столба суспензии в цилиндре, то отношение  $Q/H$  представляет собой массу дисперсионной фазы в объеме, приходящуюся на единицу высоты столба суспензии. С течением времени частицы суспензии будут оседать, т. е. будет происходить седиментация, которую можно заметить по появлению осветленной границы дисперсионной среды вверху цилиндра. В рассматриваемой нами монодисперсной системе все частицы осаждаются с одинаковой скоростью, следовательно, такую же скорость перемещения будет иметь граница осветления. Кроме того, концентрация частиц дисперсионной фазы по высоте столба суспензии

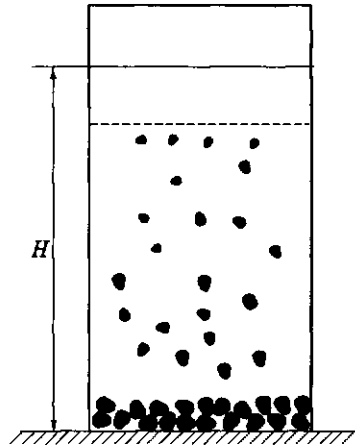


Рис. 9.3. Седиментация частиц суспензии в гравитационном поле

будет сохраняться постоянной, и также с постоянной скоростью будет увеличиваться масса осевших частиц.

При скорости осаждения  $u$  частиц в течение времени  $\tau$  вещество осядет из столба суспензии высотой  $u\tau$ , масса осевшего вещества составит:

$$m = (Q/H)u\tau. \quad (9.18)$$

Уравнение (9.18) описывает кинетику седиментации в монодисперсной системе. Поскольку величины  $Q$ ,  $H$ ,  $u$  постоянны, то масса осевших частиц из монодисперсной системы пропорциональна времени седиментации. Эта линейная зависимость представлена на рис. 9.4, а. Точке А соответствует окончание процесса седиментации, т. е. в последующие моменты времени масса осевших частиц не меняется.

Тангенс угла наклона этой прямой характеризует скорость оседания  $u$  дисперсной фазы. Принимая, что частицы имеют сферическую форму, и при их осаждении соблюдается закон Стокса, используя формулы (9.16) и (9.17), можно рассчитать радиус сферических частиц

$$m = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_0) Q \tau}{9\eta H}, \quad (9.19)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H m}{2g (\rho - \rho_0) Q \tau}}. \quad (9.20)$$

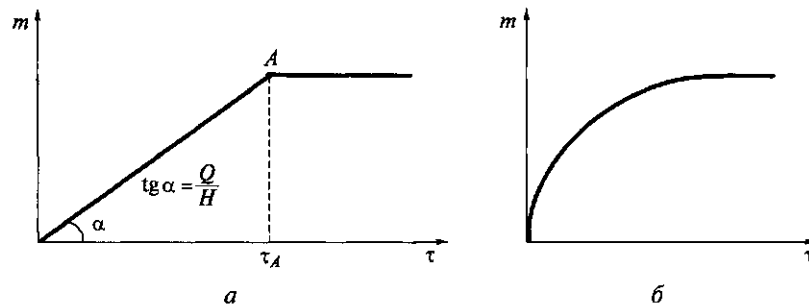


Рис. 9.4. Кривая седиментации монодисперсной (а) и полидисперсной (б) системы

Таким образом, определяя экспериментально зависимость массы осевшего осадка от времени, можно рассчитать размер частиц суспензии.

В отличие от монодисперсных систем частицы в полидисперсных системах осаждаются с разными скоростями, поскольку имеют неодинаковые размеры. В основу седиментационного анализа полидисперсных систем положено представление о том, что такие системы состоят из нескольких фракций, которые можно рассматривать как отдельные монодисперсные системы. При проведении седиментационного анализа полидисперсной системы определяют зависимость массы осевшего осадка от времени, строят график этой зависимости, который называется *кривой седиментации*. Реальная кривая седиментации для полидисперсной системы получается плавной (рис. 9.4, б), ей отвечает множество бесконечно малых участков. Касательные в каждой точке этой кривой отражают седиментацию данной бесконечно малой фракции. Уравнение касательной в любой точке кривой седиментации имеет вид

$$m = m_i + (dm/d\tau)\tau_i. \quad (9.21)$$

Это уравнение называется уравнением Одена. Оно является обоснованием графического метода расчета распределения частиц по размерам в полидисперсных системах. Метод заключается в том, что экспериментальную кривую седиментации полидисперсной системы (рис. 9.5) делят на участки, соответствующие выбранным временам полного осаждения фракций ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_{\max}$ ). Такое деление кривой на участки лучше проводить после предварительного определения времени осаждения самой крупной и самой мелкой фракции. Полному осаждению самой крупной фракции соответствует  $\tau_{\min}$ , а самой мелкой фракции —  $\tau_{\max}$ . В точках кривой седиментации *A, B, C, D*, отвечающих моментам окончания осаждения фракций, проводят касательные до пересечения с осью ординат, на которой получают отрезки, соответствующие массам фракций частиц суспензии. Зная высоту столба суспензии и время полного осаждения фракций, определяют скорость осаждения и рассчитывают радиусы частиц каждой фракции. Средний радиус фракции тем точнее отражает истинное значение, чем на большее число фракций была разделена полидисперсная система.

Результаты седиментационного анализа часто представляют в виде кривых распределения

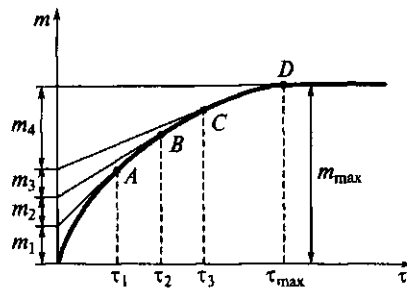


Рис. 9.5. Обработка кривой седиментации полидисперсной системы

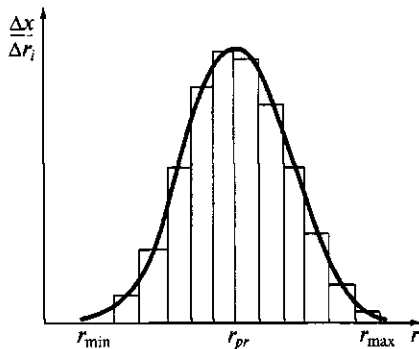


Рис. 9.6. Дифференциальная кривая распределения частиц полидисперсной системы по радиусам

нивая плавной кривой середины их верхних сторон, получают дифференциальную кривую распределения частиц полидисперсной системы по размерам. На этой кривой можно указать три определяющих размера частиц дисперсной фазы: минимальный  $r_{\min}$ , максимальный  $r_{\max}$  и наиболее вероятный  $r_{pr}$ . Наиболее вероятный радиус соответствует максимуму на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам. Зная минимальный и максимальный радиусы частиц, можно оценить степень полидисперсности системы как отношение  $r_{\max}/r_{\min}$ . Чем меньше отличается  $r_{\max}$  от  $r_{\min}$ , тем ближе система к монодисперсной. Для идеальной монодисперсной системы степень полидисперсности равна единице.

частиц по размерам, характеризующих степень полидисперсности системы. Наиболее наглядной и удобной является дифференциальная кривая распределения частиц по размерам. Построение такой кривой показано на рис. 9.6. На оси абсцисс откладывают значения радиусов; на ось ординат наносят отношение приращения массовых долей к разности радиусов частиц соседних фракций  $\Delta x/\Delta r_i$ . Построив на графике отдельные прямоугольники для каждой фракции (гистограмму) и соединив плавной кривой середины их верхних сторон, получают дифференциальную кривую распределения частиц полидисперсной системы по размерам.

Если известны наиболее вероятный радиус частиц  $r_{pr}$  и плотность  $\rho$ , можно оценить удельную поверхность исследуемого порошка:  $S_{уд} = 3/(r_{pr}\rho)$ .

В заключение остановимся на рассмотрении одного из методов проведения седиментационного анализа (рис. 9.7).

Наиболее простым является метод Одена, который заключается в измерении массы осадка в чашечке, опущенной в суспензию, в течение определенного времени. Чашечка связана с чувствительными весами, по показаниям которых можно сразу определять изменение массы осадка во времени и строить кривую се-

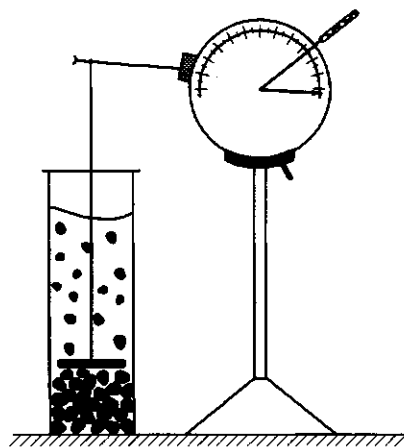


Рис. 9.7. Седиментометр с торсионными весами

диментации. В настоящее время для этого широко используются торсионные весы (см. рис. 9.7).

#### 9.1.4. Седиментационно-диффузионное равновесие

При рассмотрении седиментации частиц дисперсной фазы диффузия не принималась во внимание, хотя очевидно, что она может тормозить оседание частиц. При обсуждении диффузии (см. разд. 8.1.1) в золях не учитывалось действие гравитационного поля. Следует отметить, что учет диффузии необходим только в том случае, когда дисперсная система представляет собой статистическое множество частиц. На одну же частицу действует поле гравитации, а ее тепловое движение равновероятно во всех направлениях. В результате вероятность пребывания одной частицы любого, даже самого малого размера, будет больше на дне сосуда, чем сверху.

При наличии статистического множества частиц оседание приводит к уменьшению их частичной концентрации  $v$  в верхних слоях и увеличению концентрации в нижних слоях, т. е. к возникновению градиента концентрации по высоте  $dv/dh$ . В соответствии с первым законом Фика градиент концентрации вызывает диффузионный поток (снизу вверх), который можно представить следующим образом:

$$i_{\text{диф}} = -D(dv/dh) = -\frac{k_B T dv}{B dh}. \quad (9.22)$$

Седиментационный поток направлен сверху вниз и равен

$$i_{\text{сед}} = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B} v. \quad (9.23)$$

Скорость движения частицы при седиментации принимается постоянной для установившегося потока при достижении равновесия между силой тяжести и силой трения. Количественное соотношение между потоками диффузии и седиментации можно получить, разделив уравнение (9.23) на уравнение (9.22):

$$\frac{i_{\text{диф}}}{i_{\text{сед}}} = -\frac{k_B T}{Vg(\rho - \rho_0)v} \frac{dv}{dh}. \quad (9.24)$$

Из соотношения (9.24) следует, что характер поведения частиц в дисперсных системах определяется их размером и разностью плотностей частицы и среды. Чем больше эта разность, тем значительнее влияние седиментации на тепловое движение частиц.



Кроме этого с увеличением размера частиц быстро растет поток седиментации, и снижается диффузионный поток. Если  $i_{\text{диф}} \gg i_{\text{сед}}$ , что характерно для ультрамикрорегерогенных систем, то седиментацией можно пренебречь. Если же  $i_{\text{диф}} \ll i_{\text{сед}}$ , что наблюдается в микрорегерогенных системах, то можно не учитывать диффузию.

В золях через определенное (иногда очень длительное) время может наступить момент, когда диффузионный поток становится равен седиментационному  $i_{\text{диф}} = i_{\text{сед}}$ , т.е. наступает седиментационно-диффузионное равновесие. При равенстве потоков в системе должно установиться соответствующее распределение дисперсной фазы по высоте. Получим закон этого распределения, приравняв правые части уравнений (9.22) и (9.23):

$$-k_B T \frac{dv}{dh} = V(\rho - \rho_0)gv. \quad (9.25)$$

Разделив переменные и проинтегрировав в пределах от  $v_0$  до  $v_h$  и соответственно от  $h = 0$  до  $h$ , получим

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = \frac{V(\rho - \rho_0)gh}{k_B T}. \quad (9.26)$$

Уравнение (9.26) является уравнением Лапласа и носит название гипсометрического закона.

Если сравнить седиментацию при наличии диффузии и без нее, то обращает на себя внимание различие факторов, обеспечивающих устойчивость дисперсных систем к осаждению — седиментационную устойчивость. Эти факторы позволяют различать кинетическую и термодинамическую седиментационную устойчивость.

Мерой кинетической седиментационной устойчивости является величина, обратная константе седиментации:

$$K_{\text{сед}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}, \quad (9.27)$$

где  $(\rho - \rho_0)$  — разность плотностей частицы и среды;  $r$  — радиус частицы;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды. Кинетическая седиментационная устойчивость обеспечивается гидродинамическими факторами: вязкостью и плотностью дисперсионной среды, плотностью и размером частиц.

Термодинамическая седиментационная устойчивость обусловлена статистическими законами диффузии и непосредственно связана с седиментационно-диффузионным равновесием. Мерой термодинамической седиментационной устойчивости является гипсометрическая высота. Ее представляют как высоту  $h_e$ , на протяже-

нии которой концентрация дисперсной фазы изменяется в  $e$  раз. Из уравнения (9.26) получим

$$h_e = \frac{k_B T}{V(\rho - \rho_0)g}. \quad (9.28)$$

Формула (9.28) показывает, что гипсометрическая высота и соответственно термодинамическая седиментационная устойчивость тем больше, чем меньше размер частиц и разность между плотностями частицы и среды. Вязкость среды не влияет на термодинамическую седиментационную устойчивость, в то же время повышение температуры способствует устойчивости, поскольку усиливается тепловое движение частиц. Кинетическая седиментационная устойчивость с повышением температуры обычно снижается в связи с уменьшением вязкости среды.

## 9.2. Оптические свойства дисперсных систем

### 9.2.1. Явление рассеяния света в дисперсных системах

Рассеяние света может происходить в системах, в которых существуют так называемые флуктуации (неоднородности). В совершенно однородной системе свет не должен рассеиваться. Однако светорассеяние не является особым свойством дисперсных систем. Оно характерно также для газов, чистых жидкостей и истинных растворов. Рассеяние света в таких системах обусловлено флуктуациями плотности и концентрации. В соответствии с принципом Гюйгенса каждую точку среды, до которой дошел фронт волны, можно рассматривать как новый источник колебаний. Вторичные колебания усиливают друг друга в направлении распространения волны и гасятся в других направлениях. Рассматривая таким образом распространение волнового фронта, можно заключить, что в однородной среде он всегда остается геометрически подобным себе. Если же на пути распространения плоской волны появляется локальная неоднородность, то каждая точка неоднородности станет самостоятельным центром колебаний. Возникает фронт волны, направление которого зависит от размера неоднородности. Если ее размер значительно больше длины световой волны, то в основном наблюдается отражение света. При размере неоднородности меньшем длины волны колебания рассеиваются по всем направлениям. В таком случае колебания, исходящие от каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и усиливают друг друга практически по всем направлениям. При этом возникает рассеяние света. Рассеяние света возможно только тог-

да, когда неоднородности находятся на расстояниях друг от друга больших, чем длина волны.

Впервые рассеяние света в дисперсных системах наблюдал М. Фарадей (1857), изучая золи золота. Позже это явление было описано Дж. Тиндалем, который установил, что светорассеяние удобно наблюдать на темном фоне при пропускании пучка лучей через золь сбоку. Особенно четко оно заметно при фокусировании световых лучей внутри дисперсной системы, когда наблюдается светящийся конус (конус Тиндаля). Это явление часто называют эффектом Тиндаля.

Теория светорассеяния для сферических, не поглощающих света частиц была разработана английским физиком Дж. Рэлеем. Согласно этой теории сферические частицы в дисперсной системе находятся далеко друг от друга и вторичным рассеянием можно пренебречь. Интенсивность рассеянного света пропорциональна числу частиц в единице объема или концентрации  $\nu$  частиц дисперсной фазы. Формула Рэля для интенсивности света  $I_p$ , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами, размер которых значительно меньше длины волны  $\lambda$  падающего света, на расстоянии  $R$  от частиц в направлении, составляющем угол  $\theta$  с направлением падающих лучей, имеет вид

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{\nu V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (9.29)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $\tau = I_p/I_0$  — мутность системы. Функция  $F$  от показателей преломления определяется соотношением

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (9.30)$$

где  $n_0, n_1$  — показатель преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

Из соотношения (9.30) следует, что рассеяние света может отсутствовать и в неоднородной среде, если показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды одинаковы.

Уравнение (9.29) не соблюдается для дисперсных систем, состоящих из частиц, размер которых приближается к длине волны падающего света. С увеличением размера частиц зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны становится менее резкой. Например, если размеры частиц несколько больше длины волны, то интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна квадрату длины волны. Этим объясняется тот факт, что при падающем естественном свете рассеянный свет от диспер-

сных систем с мелкими частицами имеет голубой оттенок, а от систем с крупными частицами — белый.

Закон Рэлея перестает выполняться и для дисперсных систем, частицы которых поглощают свет. Избирательно поглощают свет, например, частицы некоторых металлов, что обуславливает сложную зависимость цвета прошедшего света от размеров частиц.

К основным методам исследования дисперсных систем, использующим явление рассеяния света, относятся ультрамикроскопия, нефелометрия и турбидиметрия. Последний из указанных методов наиболее прост, рассмотрим его более подробно.

Турбидиметрический метод основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому можно принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера — Ламберта — Бера:

$$\ln(I_0/I_n) = 2,3D = \tau l, \quad (9.31)$$

где  $I_0$  — интенсивность света, прошедшего через систему;  $D = = \lg(I_0/I_n)$  — оптическая плотность;  $l$  — толщина слоя системы.

Согласно уравнению (9.29) оптическая плотность пропорциональна концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определять размеры частиц и их концентрацию по оптической плотности системы. Используя уравнение Рэлея, можно определять размеры частиц сферической формы, если их радиус не превышает  $1/20$  длины падающего света. При  $\theta = 90^\circ$  формула для расчета радиуса частиц принимает вид

$$r = \left( \frac{3\tau\lambda^4}{4\pi c F} \right)^{1/3}. \quad (9.32)$$

Как упоминалось ранее, уравнение (9.32) применимо только для так называемых «белых золь», т. е. не поглощающих свет дисперсных систем, при очень малых концентрациях дисперсной фазы.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны, возведенной в степень, меньшую четырех. Это объясняет тот факт, что при естественном освещении рассеянный свет от дисперсных систем с мелкими частицами имеет голубоватый оттенок. Закон Рэлея не выполняется и для дисперсных систем с частицами, поглощающими свет. Например, селективно поглощают свет металлические частицы, что обуславливает сложную зависимость цвета прошедшего света от размеров частиц. Все это необходимо учитывать при исследовании дисперсных систем оптическими методами.

### 9.2.2. Поглощение света и окраска зольей

В разд. 9.2.1 при обсуждении рассеяния света полагали, что частицы дисперсных систем не поглощают свет. Однако многие коллоидные системы имеют определенную окраску, что указывает на поглощение ими света в соответствующей области спектра. Это значит, что золь кажется окрашенным в цвет, дополнительный к поглощенному. Например, поглощая синюю часть (435—480 нм) видимого спектра (400—760 нм), золь оказывается желтым; при поглощении синевато-зеленой части (490—500 нм) золь принимает красную окраску. При совместном действии на глаз человека всего видимого спектра возникает восприятие белого цвета. Поэтому если лучи всего видимого спектра проходят через прозрачное тело или отражаются от непрозрачного, то прозрачное тело кажется бесцветным, а непрозрачное — белым. Если тело поглощает излучение всего видимого спектра, то оно кажется черным.

Золи могут быть бесцветными или окрашенными, интенсивность окраски зависит от концентрации дисперсной фазы или размера частиц. Например, гидрозоль оксидов кремния, алюминия, олова бесцветные, они могут только рассеивать свет. Золи сульфида мышьяка имеют желтую окраску различного оттенка, сульфида сурьмы — оранжево-красную, берлинской лазури — синюю.

В проходящем свете золи кажутся гомогенными и очень похожими на истинные растворы. Поэтому поглощение света в них подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера (9.31) аналогично поглощению в окрашенных истинных растворах. Для исследования цветных зольей можно использовать турбидиметрический метод.

Золи с металлическими частицами очень сильно поглощают свет. Установлено, что для зольей металлов характерна селективность поглощения, зависящая от дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в область коротких волн. Эффект влияния дисперсности связан с изменением как спектра поглощения, так и спектра рассеяния. Например, золи золота, радиус частиц которых составляет около 20 нм, поглощают зеленую часть спектра (~530 нм), поэтому они имеют ярко-красную окраску; при радиусе частиц 40—50 нм максимум поглощения приходится на желтую часть спектра (590—600 нм), и такой золь золота кажется синим. Очень высокодисперсный золь золота, поглощая синюю часть спектра (440—450 нм), имеет желтую окраску, как и истинный раствор соли золота  $\text{AuCl}_3$ .

Таким образом, с изменением дисперсности частиц зольей меняется интенсивность их окраски. Она максимальна при средних размерах частиц ультрамикрорегетерогенных систем и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности. Интересно отметить, что золи с металлическими частицами опреде-

ленного размера обладают иногда чрезвычайно высокой интенсивностью окраски, превышающей в сотни раз интенсивность окраски некоторых красителей.

Окраска многих минералов и драгоценных камней обусловлена наличием в них высокодисперсных частиц металлов и их оксидов. Например, прозрачным рубиновым стеклам окраску придают коллоидные частицы оксидов золота и железа. Практически всем краскам и эмалям цвета сообщаются дисперсными пигментами из оксидов или солей различных металлов.

### 9.3. Электрокинетические явления

#### 9.3.1. Строение двойного электрического слоя

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз и обусловлено наличием избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Различают три механизма образования двойного электрического слоя.

1. Двойной электрический слой образуется при переходе ионов из одной фазы в другую. Например, на межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра всегда существует ДЭС. При растворении иодида серебра в воду преимущественно переходят катионы серебра, так как они сильнее гидратируются, чем ионы иода. В результате поверхность иодида серебра будет иметь некоторый избыток отрицательных ионов иода (*потенциалопределяющих ионов*), который нейтрализуется избытком положительных ионов серебра в прилегающем водном слое (*противоионов*).

2. Двойной электрический слой формируется за счет преимущественной адсорбции ионов одного знака заряда. Если к малорастворимому иодиду серебра, находящемуся в воде, добавить хорошо растворимый нитрат серебра, то на поверхности частиц иодида серебра будут адсорбироваться катионы серебра, придавая частице  $\text{AgI}$  положительный заряд. В качестве противоионов в таком случае будут выступать нитрат-ионы. Для определения заряда поверхности используют *правило Фаянса — Панета*: на поверхности частицы в первую очередь адсорбируются те ионы, которые уже есть в составе ее кристаллической решетки.

3. Двойной электрический слой возникает в результате ориентирования полярных молекул (например, в результате контакта

полярного тела с полярной жидкостью (рис. 9.8)). Согласно *правилу Кена*: из двух контактирующих фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Поскольку вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon \sim 80$ ), то при контакте с водой частица обычно заряжается отрицательно.

Согласно современной теории Штерна двойной электрический слой имеет следующее строение (рис. 9.9). На границе раздела фаз располагаются потенциалопределяющие ионы, обуславливающие заряд поверхности. Слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный (плотный) слой (слой Гельмгольца) с потенциалом  $\phi_\delta$  и толщиной  $\delta$ , которая равна радиусу гидратированных ионов, его составляющих. С ростом расстояния  $x$  от поверхности раздела фаз потенциал плотного слоя линейно убывает. Другая часть противоионов находится в диффузной области и образует так называемый диффузный слой (слой Гуи) с потенциалом  $\phi_\lambda$  и толщиной  $\lambda$ . С ростом расстояния от поверхности раздела потенциал диффузного слоя снижается по экспоненциальному закону.

Это впервые было показано Л. Гуи и Д. Чепменом на том основании, что распределение ионов в диффузной части ДЭС определяется соотношением потенциальной энергии притяжения противоионов к заряженной поверхности и кинетической энергии их теплового движения в соответствии с законом Больцмана. Кроме этого Л. Гуи и Д. Чепменом были приняты следующие допущения:

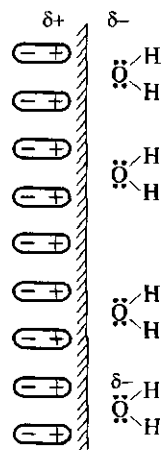


Рис. 9.8. Образование двойного электрического слоя

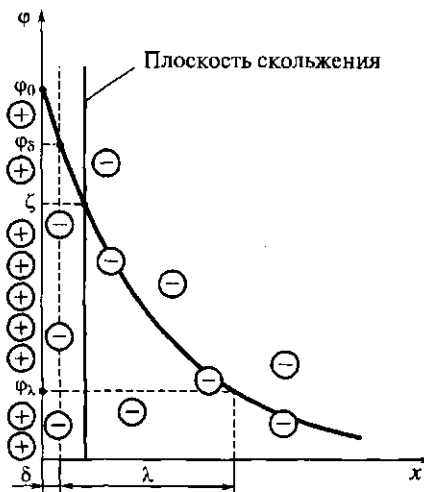


Рис. 9.9. Строение двойного электрического слоя по теории Штерна

ния: двойной электрический слой является плоским; диэлектрическая проницаемость не зависит от расстояния  $x$ ; ионы представляют собой точечные заряды (т. е. не имеют объема); при переводе противоионов из объема раствора в ДЭС совершается работа только против электростатических сил.

Учитывая все изложенное выше, для малых значений потенциала (менее 25 мВ) диффузного слоя Л. Гуи и Д. Чепменом было получено следующее уравнение для расчета потенциала на некотором расстоянии  $x$  от поверхности раздела:

$$\varphi_x = \varphi_\delta \exp(-\kappa(x - \delta)), \quad (9.33)$$

где  $\kappa$  — величина, характеризующая свойства дисперсионной среды:

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}; \quad (9.34)$$

$I = 0,5 \sum_i (c_i z_i^2)$  — ионная сила раствора электролита;  $c_i$  — концентрация электролита;  $z_i$  — заряд иона;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $F$  — константа Фарадея;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

Если расстояние  $x$  отсчитывать от начала диффузной части ДЭС, то уравнение (2.35) примет вид

$$\varphi_x = \varphi_\delta \exp(-\kappa x). \quad (9.35)$$

Поскольку показатель экспоненты в уравнениях (9.33) и (9.35) является безразмерной величиной, а значения  $x$  и  $\delta$  измеряют в единицах длины, то величина  $\kappa$  должна быть выражена в единицах обратной длины. Величину  $\lambda = 1/\kappa$  называют толщиной диффузной части ДЭС. При  $x - \delta = \lambda = 1/\kappa$  уравнение Гуи — Чепмена переходит в соотношение

$$\varphi = \varphi_\delta e^{-1}. \quad (9.36)$$

Таким образом, за толщину диффузного слоя принято расстояние  $\lambda$ , на котором потенциал  $\varphi_\delta$  снижается в  $e$  раз. Для расчета толщины диффузного слоя можно записать следующее выражение:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 I}}. \quad (9.37)$$

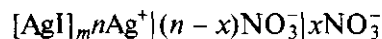
Толщина диффузного слоя в соответствии с этой формулой обратно пропорциональна заряду иона индифферентного электролита (для которого характерно только кулоновское взаимодействие с поверхностью). Введение в раствор ионов с большим зарядом



резко снижает толщину диффузного слоя. С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения, что способствует размыванию диффузного слоя и соответственно росту его толщины. Рост диэлектрической проницаемости обычно ведет к увеличению степени диссоциации электролитов и толщины диффузного слоя.

Как уже отмечалось, в дисперсных системах двойной электрический слой возникает на поверхности частиц дисперсной фазы. Частицу дисперсной фазы в дисперсной системе вместе с двойным электрическим слоем называют *мицеллой*. Строение мицеллы можно показать той же формулой, что и строение двойного электрического слоя.

Рассмотрим систему водный раствор — поверхность иодида серебра. При избытке в растворе ионов серебра, например при добавлении нитрата серебра, согласно правилу Фаянса — Панета, потенциалопределяющими будут катионы серебра. В роли противоионов будут выступать нитрат-ионы, часть которых находится в плотном слое, а другая часть — в диффузном слое. В таком случае формулу мицеллы иодида серебра можно представить в виде



где  $n$  — число потенциалопределяющих ионов;  $x$  — число противоионов в диффузной части слоя;  $m$  — число частиц иодида серебра, входящих в мицеллу.

Если же в систему с иодидом серебра добавить иодид калия, то потенциалопределяющими станут иодид-ионы, и формула мицеллы примет вид  $[\text{AgI}]_m n \text{I}^- | (n - x) \text{K}^+ | x \text{K}^+$ .

### 9.3.2. Электрокинетические явления. Уравнение Гельмгольца — Смолуховского

Электрокинетические явления были открыты в 1808 г. профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом. В своих экспериментах он использовал U-образную трубку, перегороденную в нижней части диафрагмой из кварцевого песка и заполненную водой. При наложении электрического поля Ф. Ф. Рейсс заметил перемещение жидкости в колено трубки с отрицательно заряженным электродом, происходящее до тех пор, пока не установилась определенная разность уровней жидкости (равновесие с гидростатическим давлением). Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название *электроосмоса*.

В другом эксперименте Ф. Ф. Рейсс погружал в слой глины две стеклянные трубки, заполнял их водой и после наложения электрического поля наблюдал перемещение частиц глины в жидкости в направлении положительно заряженного электрода. Явление

перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название *электрофореза*.

Возникновение описанных выше электрокинетических явлений возможно при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя. При относительном перемещении фаз происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, при этом часть ионов диффузного слоя остается в дисперсионной среде. В результате чего дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется *электрокинетическим потенциалом* или  $\zeta$  (*дзета*)-*потенциалом*. В общем случае  $\zeta$ -потенциал всегда меньше потенциала  $\phi_s$ ; это различие тем больше, чем меньше протяженность диффузной части ДЭС. Поэтому все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение  $\zeta$ -потенциала. Таким образом, понижение температуры, введение в систему индифферентного электролита и увеличение заряда его ионов ведут к уменьшению электрокинетического потенциала. Значение  $\zeta$ -потенциала будет снижаться и с уменьшением диэлектрической проницаемости среды, например при добавлении в водный раствор спиртов, эфиров и других органических соединений. Кроме этого большое влияние на  $\zeta$ -потенциал оказывает природа контактирующих фаз и показатель pH дисперсионной среды.

При помощи электрокинетических явлений (электрофореза и электроосмоса) можно экспериментально определить знак и значение  $\zeta$ -потенциала. Для расчета  $\zeta$ -потенциала используют формулу Гельмгольца — Смолуховского, впервые полученную для электроосмоса:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon \epsilon_0 E}, \quad (9.38)$$

где  $u_0$  — линейная скорость жидкости;  $\eta$  — вязкость жидкости;  $E$  — напряженность электрического поля.

В уравнение (9.38) входит электроосмотическая линейная скорость, которую при обработке экспериментальных данных удобнее заменить на объемную. В таком случае формулу (9.40) можно записать в виде

$$\zeta = \frac{\eta \kappa v}{\epsilon \epsilon_0 I}, \quad (9.39)$$

где  $\kappa$  — удельная электропроводность раствора;  $I$  — сила тока.

Если радиус капилляра сопоставим с толщиной двойного электрического слоя, что наблюдается в микропористых капиллярных

телах, то значение удельной электропроводности в объеме раствора не будет соответствовать значению электропроводности раствора внутри капилляра, и при расчете  $\zeta$ -потенциала необходимо ввести поправку на дополнительную поверхностную проводимость. *Поверхностная проводимость*  $\kappa_s$  представляет собой приращение проводимости раствора в капилляре, обусловленное наличием ДЭС, вследствие чего общая проводимость раствора может быть в несколько раз больше объемной. Поэтому при вычислении значений  $\zeta$ -потенциала по результатам исследования электроосмоса в очень узких капиллярах в формулу (9.39) вместо удельной электропроводности подставляют выражение  $\kappa + \kappa_s$ .

Уравнение (9.39) может быть использовано для расчета  $\zeta$ -потенциала и при изучении электрофореза, поскольку при электрофорезе можно непосредственно измерять скорость движения частиц. В уравнении (9.38) под скоростью  $u_0$  имеют в виду линейную скорость частиц дисперсной фазы. Отношение скорости частиц дисперсной фазы к напряженности электрического поля  $u_0/E$  при электрофорезе называют *электрофоретической подвижностью*  $u_{эф}$ :

$$u_{эф} = u_0/E = \epsilon\epsilon_0\zeta/\eta, \quad (9.40)$$

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon\epsilon_0} u_{эф} = \frac{\eta u_0}{\epsilon\epsilon_0 E}. \quad (9.41)$$

Уравнения (9.40) и (9.41) используют при следующих допущениях: частицы дисперсной фазы двигаются в однородном электрическом поле; частицы дисперсной фазы не проводят электрический ток, т.е. являются диэлектриками; толщина ДЭС значительно меньше размера движущихся частиц.

При несоблюдении последнего допущения экспериментально определенное значение  $\zeta$ -потенциала оказывается ниже расчетного, что объясняется в основном двумя эффектами, неучтенными уравнением Гельмгольца—Смолуховского: релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

*Релаксационный эффект* проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при относительном движении фаз в противоположные стороны. При этом возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля. Для восстановления равновесного состояния системы требуется некоторое время, называемое временем релаксации. Это время достаточно велико, система не успевает прийти в равновесие, в связи с чем эффективная напряженность электрического поля уменьшается; следовательно, определяемое экспериментально значение  $u_{эф}$  и расчетное значение  $\zeta$ -потенциала получаются заниженными.

*Электрофоретическое торможение* обусловлено сопротивлением движению частицы обратного потока противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого уменьшается электрофоретическая скорость частиц дисперсной фазы. Электрофоретическое торможение является функцией размера частицы и толщины диффузного слоя.

Таким образом, электроосмотический и электрофоретический методы определения  $\zeta$ -потенциала не учитывают ряд факторов, поэтому часто результаты расчетов оказываются заниженными. В некоторых случаях эти факторы удается учесть введением поправок, в других — это сделать нельзя. Большинство факторов можно пренебречь, когда определяют относительное изменение  $\zeta$ -потенциала.

Электрокинетические явления широко используются. При помощи электрофореза можно получать высококачественные покрытия на различных поверхностях. При этом одним из электродов служит деталь, на которой формируется покрытие, а другим — емкость с суспензией, дисперсная фаза которой наносится на поверхность детали. Данный метод позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложной конфигурации.

Электроосмос используют для обезвоживания пористых тел при осушке (стен зданий, сыпучих материалов), а также для пропитки материалов различными веществами. Следует отметить, что применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

### 9.3.3. Диализ как метод мембранного разделения смесей

Дисперсные системы способны к *диализу* — могут быть разделены на дисперсную и сплошную фазу с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны). Природа полупроницаемой мембраны может быть различной. Впервые в качестве такой мембраны был использован бычий пузырь. В настоящее время наибольшее применение получили мембраны на основе ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов и др. Мембраны должны обладать высокой селективностью (разделяющей способностью), высокой проницаемостью, стойкостью к действию среды и механической прочностью. Выбор мембраны определяется свойствами разделяемой дисперсионной системы.

Рассмотрим пример диализа с нейтральной мембраной. Для этого воспользуемся схемой, представленной на рис. 9.10. Обозначим концентрацию диффундирующего вещества в растворе по обе стороны мембраны —  $C_1$  и  $C_2$ . Поскольку на мембране возможна адсорбция, то концентрация вещества на мембране по обеим ее сторонам равна соответственно  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$ . Допустим, что адсорбция

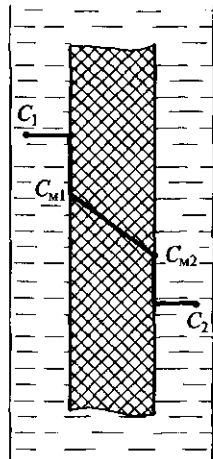


Рис. 9.10. К выводу уравнения для диффузионного потока при диализе

подчиняется закону Генри, тогда отношение концентраций равно константе Генри:  $C_{m1}/C_1 = C_{m2}/C_2 = K_G$ . По закону Фика диффузионный поток вещества через мембрану будет равен

$$i = \frac{D_M (C_{m1} - C_{m2})}{l} = \frac{D_M K_G (C_1 - C_2)}{l}, \quad (9.42)$$

где  $D_M$  — коэффициент диффузии в мембране;  $l$  — толщина мембраны.

Из полученного уравнения следует, что диффузионный поток через мембрану тем интенсивнее, чем больше коэффициент диффузии в мембране, константа Генри, разность концентраций по обе стороны мембраны и чем меньше толщина мембраны. Если с одной стороны мембраны концентрация вещества будет равна нулю ( $C_2 = 0$ ), то поток переносимого вещества будет пропорционален концентрации  $C_1$ .

Ионитовая (ионообменная) мембрана специфична к диффузии ионов разного знака заряда. При диффузионном переносе сильного электролита выражение для потока одно-одновалентного электролита принимает следующий вид:

$$i = \frac{D_M (C_{m1} - C_{m2})}{l} = \frac{D_M K}{C_e l} (C_1^2 - C_2^2), \quad (9.43)$$

где  $K_G = K C_e$  — коэффициент распределения;  $C_e$  — емкость ионитовой мембраны.

Для катионитовой мембраны можно пренебречь диффузией анионов. Чтобы через катионитовую мембрану диффундировали катионы, с одной ее стороны должны находиться катионы одной природы, а с другой стороны — катионы другой природы, т. е. должна быть обеспечена ионообменная диффузия. Тогда поток одних ионов в одну сторону должен быть равен потоку других ионов в противоположную сторону. Допуская, как и раньше, что  $K_G = K C_e$ , получаем выражение для потока катионов при условии равенства их концентраций по обе стороны мембраны:

$$i_+ = \frac{D_M C_e K}{l}. \quad (9.44)$$

Из уравнения (9.44) следует, что поток катионов через катионитовую мембрану тем больше, чем больше емкость мембраны.

Таким образом, ионитовая мембрана препятствует диффузии электролитов, но пропускает соответствующие ионы (противоионы).

Часто на практике для повышения эффективности разделения используют электродиализ. *Электродиализ* представляет собой миграцию ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов. На рис. 9.11 показана схема простейшего электродиализатора, состоящего из сосуда, разделенного мембраной, по обе стороны которой находятся электроды; на электроды подается напряжение постоянного электрического поля. Электродиализ часто проводят с двумя ионообменными мембранами: катионитовой у катода и анионитовой у анода. В этом случае из среднего отделения электродиализатора, куда вводится раствор электролита, будут уходить как катионы, так и анионы. Такой вариант может быть использован, например, для очистки гидрозолей от примесей различных электролитов.

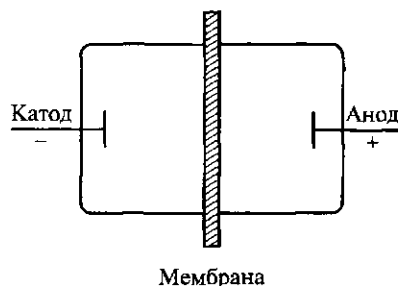


Рис. 9.11. Схема электродиализатора с одной мембраной

#### Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте броуновское движение. Чем оно обусловлено?
2. Какова количественная взаимосвязь между броуновским движением частиц и тепловым движением молекул среды? Как можно рассчитать число Авогадро, используя это соотношение?
3. Охарактеризуйте процесс седиментации и седиментационный анализ. Каков физический смысл величин, входящих в уравнение Стокса?
4. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?
5. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам? Как изменяется вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?
6. Почему дисперсные системы рассеивают свет?
7. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем?
8. Каковы механизмы возникновения двойного электрического слоя? Приведите примеры.
9. Что понимают под толщиной диффузной части двойного электрического слоя?
10. Опишите процесс электрофореза и электроосмоса.
11. Среднеквадратичное значение проекции сдвига частицы гидрозоля кремнезема за 3 с составляет 8 мкм. Определите радиус частицы, если

вязкость дисперсионной среды равна  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с при температуре 293 К. (Ответ:  $2 \cdot 10^{-8}$  м.)

12. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если его частицы оседают в водной среде, образуя слой высотой 0,3 м за 1350 с. Частицы имеют сферическую форму. Плотность сульфата бария и воды 4,5 и  $1 \text{ г/см}^3$  соответственно, вязкость воды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с. (Ответ:  $124 \text{ м}^2/\text{кг}$ .)

13. Рассчитайте толщину диффузного слоя на поверхности пластинки при температуре 298 К в водном растворе, 1 л которого содержит 0,05 г NaCl и 0,01 г CaCl<sub>2</sub> (индифферентные электролиты). Относительная диэлектрическая проницаемость раствора равна 76,5. Во сколько раз изменится толщина диффузного слоя, если раствор разбавить водой в 2 раза? (Ответ:  $8,97 \cdot 10^{-9}$  м; увеличится в 1,4 раза.)

14. Рассчитайте  $\zeta$ -потенциал поверхности частиц глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 45 см, напряжение 130 В, за 15 мин частицы перемещаются на 8 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2 (при температуре 298 К), вязкость  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с. (Ответ: 44,5 мВ.)

## ГЛАВА 10

### УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

---

#### 10.1. Критерий Ребиндера — Щукина. Факторы агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем

Под устойчивостью свобододисперсных систем понимают постоянство во времени их свойств (в первую очередь дисперсности), распределения частиц по объему дисперсной фазы и характера взаимодействия между частицами. Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. По предложению Н. П. Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяют на устойчивость к осаждению (*седиментационная устойчивость*) и устойчивость к агрегации (*агрегативная устойчивость*). Основные вопросы, касающиеся седиментационной устойчивости, были рассмотрены в разд. 9.1. В этом разделе обсудим более подробно устойчивость дисперсных систем к агрегации.

Все дисперсные системы в зависимости от механизма процессов их образования согласно классификации П. А. Ребиндера подразделяются на лиофильные и лиофобные. *Лиофильные* дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми и образуются самопроизвольно. *Лиофобные* дисперсные системы представляют собой термодинамически неустойчивые системы, образующиеся несамопроизвольно в результате диспергирования или конденсации с пересыщением. Лиофобные дисперсные системы обладают избытком поверхностной энергии ( $G_s = \sigma s$ ). Поэтому в них самопроизвольно протекают процессы укрупнения частиц, т. е. происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения суммарной площади частиц дисперсной фазы.

Ребиндером и Щукиным был предложен критерий, позволяющий разделять все дисперсные системы на лиофильные и лиофобные:

$$\sigma_{\text{кр}} = \gamma \frac{k_B T}{a^2}, \quad (10.1)$$

где  $\sigma_{\text{кр}}$  — критическое межфазное натяжение;  $\gamma$  — безразмерный множитель, учитывающий влияние концентрации и формы частиц;  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — температура;  $a$  — средний размер элемента дисперсной фазы.



Для того чтобы лучше понять физический смысл уравнения (10.1), умножим его левую и правую часть на  $a^2$ , получим

$$\sigma_{кр} a^2 = \gamma k_B T. \quad (10.2)$$

Нетрудно увидеть, что левая и правая части уравнения (10.2) представляют собой энергию; причем произведение межфазного натяжения и квадрата размера частицы характеризует поверхностную энергию системы; тогда как произведение константы Больцмана и температуры — тепловую. Если тепловая энергия превалирует над поверхностной, т. е.  $\sigma_{кр} < \gamma k_B T/a^2$ , то дисперсная система является лиофильной (в такой системе процессы агрегации не протекают, поскольку нет избытка поверхностной энергии); и наоборот, если поверхностная энергия больше, чем тепловая, то  $\sigma_{кр} > \gamma k_B T/a^2$ , и такая система является лиофобной.

Рассмотрим более подробно и те и другие дисперсные системы. Как уже отмечалось, лиофобные дисперсные системы являются агрегативно неустойчивыми, т. е. в таких системах происходит самопроизвольное укрупнение частиц дисперсной фазы. Такое укрупнение частиц в дальнейшем будем называть *коагуляцией*. Различают термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости лиофобных систем. Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то основными факторами, обеспечивающими устойчивость систем (при сохранении суммарной площади поверхности частиц дисперсной фазы), будут те, которые снижают межфазное (поверхностное) натяжение. Такие факторы относятся к термодинамическим. Чем меньше межфазное (поверхностное) натяжение, тем ближе система к термодинамически устойчивой. Кинетические факторы устойчивости, снижающие скорость коагуляции, связаны в основном с гидродинамическими свойствами среды.

К термодинамическим факторам агрегативной устойчивости можно отнести следующие.

*Электростатический фактор* — возникновение двойного электрического слоя на поверхности частиц, препятствующего их взаимодействию. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности за счет адсорбции ионов приводит к снижению межфазного натяжения.

*Адсорбционно-сольватный фактор* — уменьшение межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой (благодаря адсорбции и сольватации) в соответствии с фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса и уравнением Дюпре.

*Энтропийный фактор* работает в системах, в которых частицы дисперсной фазы участвуют в тепловом движении. Сущность его состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы.

К кинетическим факторам агрегативной устойчивости относятся следующие.

*Структурно-механический фактор* обусловлен существованием на поверхности частиц различных пленок, обладающих упругостью и механической прочностью и препятствующих взаимодействию частиц.

*Гидродинамический фактор* снижает скорость коагуляции благодаря повышению вязкости среды и изменению плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Обычно агрегативная устойчивость обеспечивается сразу несколькими факторами. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства различных прослоек между частицами.

## 10.2. Кинетика коагуляции. Уравнение Смолуховского

Количественная теория кинетики коагуляции впервые была разработана в работах М. Смолуховского, Г. Мюллера и Н. Фукса. М. Смолуховским была рассмотрена кинетика коагуляции монодисперсных золь со сферическими частицами, которые сталкиваются между собой в результате броуновского движения. Критическое расстояние, при котором осуществляется взаимодействие между частицами, принято приблизительно равным сумме радиусов частиц, что соответствует непосредственному их контакту. Согласно представлениям М. Смолуховского при коагуляции происходят взаимодействия только между двумя частицами, поскольку вероятность одновременного столкновения большего числа частиц очень мала. Таким образом, сталкиваются две одиночные частицы, образуя двойные; одна одиночная частица сталкивается с двойной; две двойные частицы сталкиваются друг с другом; одна частица сталкивается с тройной частицей и т. д. Такое представление процесса коагуляции позволило формально применить к его описанию теорию бимолекулярных химических реакций.

М. Смолуховский показал, что изменение суммарной концентрации частиц дисперсной фазы  $v_{\Sigma}$  во времени составляет

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{dt} = 8\pi DRv_{\Sigma}^2, \quad (10.3)$$

где  $R$  — расстояние между центрами частиц;  $D$  — коэффициент диффузии.

Чтобы рассчитать скорость уменьшения числа частиц в результате коагуляции, т. е. скорость коагуляции, необходимо принять,

что каждое столкновение частиц приводит к агрегации. Это справедливо только тогда, когда энергия соударений частиц превышает среднюю энергию  $\Delta E$ , необходимую для их слипания, называемую потенциальным барьером. Эффективность соударений пропорциональна константе Больцмана. Проводя дальнейшую аналогию с теорией активных столкновений, необходимо учесть стерический множитель  $P$ , учитывающий благоприятное пространственное расположение частиц при столкновении, их форму и размеры. Тогда скорость коагуляции в данный момент времени составит

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 8\pi DRP \exp[-\Delta E/(k_B T)] v_{\Sigma}^2. \quad (10.4)$$

Сравнение уравнения (10.4) с уравнением для скорости бимолекулярной реакции

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = kv_{\Sigma}^2$$

показывает, что константа скорости коагуляции описывается следующим выражением:

$$k = 8\pi DRP \exp[-\Delta E/(k_B T)]. \quad (10.5)$$

Чтобы определить концентрацию частиц дисперсной фазы к моменту времени  $\tau$ , необходимо провести интегрирование в пределах от  $v_{\Sigma} = v_0$  при  $\tau = 0$  до  $v_{\Sigma}$  при  $\tau$ :

$$-\int_{v_0}^{v_{\Sigma}} \frac{dv_{\Sigma}}{v_{\Sigma}^2} = \int_0^{\tau} k d\tau,$$

окончательно получим

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}, \quad (10.6)$$

где  $v_0$  — первоначальное число частиц в дисперсной системе.

Константу скорости коагуляции теоретически рассчитать сложно, поэтому М. Смолуховский ввел понятие *времени половинной коагуляции*  $\theta$  — времени коагуляции, в течение которого общая концентрация частиц уменьшается до половины от начальной концентрации одиночных частиц, тогда  $1 + k\theta v_0 = 2$  или  $kv_0 = 1/\theta$ ;

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (10.7)$$

Выражение (10.7) может быть использовано для обработки экспериментальных результатов исследования кинетики коагуляции, особенно удобна его линейная форма:

$$1/v_{\Sigma} = 1/v_0 + \tau/(v_0\theta). \quad (10.8)$$

Если построить зависимость в координатах  $(v_0/v_{\Sigma}) - \tau$ , по котангенсу угла наклона можно определить время половинной коагуляции.

Согласно рассмотренной теории кинетики коагуляции различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции отсутствует потенциальный барьер ( $\Delta E = 0$ ); все столкновения частиц эффективные и стерический фактор  $P = 1$ . Константа скорости быстрой коагуляции  $k_1$  равна

$$k_1 = 8\pi DR, \quad (10.9)$$

где  $R = 2r$  ( $r$  — радиус частицы);  $D = k_B T / (6\pi r \eta)$ .

Окончательно получим

$$k_1 = 8k_B T / (3\eta), \quad \theta_1 = \frac{3\eta}{8k_B T v_0}. \quad (10.10)$$

Для медленной коагуляции имеем  $\Delta E \neq 0$  и  $P \neq 1$  (необходимо учитывать эффективность соударений). Константу скорости медленной коагуляции  $k_2$  можно выразить таким образом:

$$k_2 = k_1 P \exp[-\Delta E / (k_B T)]. \quad (10.11)$$

### 10.3. Теория ДЛФО

Для описания агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем, двумя российскими учеными — Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау и несколько позднее независимо от них — двумя голландскими учеными — Э. Фервеем и Я. Овербеком была предложена теория, которая по первым буквам фамилий этих ученых была названа теорией ДЛФО. В основу теории положено представление о расклинивающем давлении.

Расклинивающее давление  $\Pi$  возникает при сильном уменьшении толщины  $h$  пленки (прослойки) между двумя межфазными поверхностями в результате перекрывания поверхностных слоев. Допустим, что взаимодействующие поверхностные слои имеют одинаковую толщину  $\delta$  (рис. 10.1, а). При условии  $h < 2\delta$  ограничивающие пленку поверхностные слои начинают перекрываться (рис. 10.1, б), вследствие чего возникает давление, обусловленное взаимодействием как сближающихся фаз, так и межфазных слоев — *расклинивающее давление*. Расклинивающее давление можно рассматривать как разность гидростатических давлений в пленке и в окружающей пленку фазе. Таким образом, расклинивающее давле-

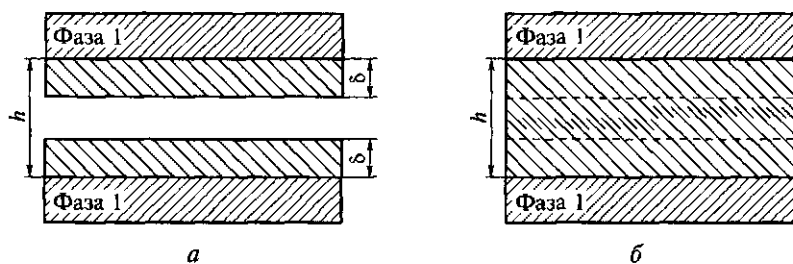


Рис. 10.1. К возникновению расклинивающего давления:

$$a - h > 2\delta; \quad б - h < 2\delta$$

ние является суммарным параметром, учитывающим как силы притяжения, так и силы отталкивания. В соответствии с этим расклинивающее давление может быть как положительным, вызывающим утолщение пленки, так и отрицательным, утончающим пленку.

Учитывая природу сил, возникающих между взаимодействующими фазами, рассматривают следующие составляющие расклинивающего давления: молекулярную —  $\Pi_m$  (обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса); электростатическую —  $\Pi_e$  (обусловленную взаимодействием двойных электрических слоев); структурную —  $\Pi_s$  (обусловленную изменением структуры растворителя при перекрывании сольватных слоев); адсорбционную —  $\Pi_a$  (обусловленную неравномерным распределением растворенного вещества в пленке); стерическую —  $\Pi_c$  (обусловленную перекрыванием адсорбционных слоев стабилизаторов — ПАВ и полимеров). Каждая составляющая расклинивающего давления может быть как положительной, так и отрицательной. В общем виде  $\Pi$  можно представить так:

$$\Pi = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_s + \Pi_a + \Pi_c. \quad (10.12)$$

Ограничимся рассмотрением электростатической и молекулярной составляющей расклинивающего давления.

**Электростатическая составляющая расклинивающего давления.** Рассмотрим простейший вариант взаимодействия крупных частиц, окруженных двойным электрическим слоем (ДЭС), которые не участвуют в броуновском движении. Взаимодействие таких частиц можно рассматривать как взаимодействие между двумя плоскими параллельными пластинами, т.е. можно принять, что линейный размер частиц значительно больше толщины двойного электрического слоя. В классическом варианте теории ДЛФО принято, что расклинивающее давление отталкивания обусловлено только электростатическими силами. Ограничимся условием, что потенциал  $\phi$  имеет малое значение и изменяется с увеличением расстояния от поверхности раздела согласно уравнению Гуи — Чепмена. Если пластины (частицы) находятся на расстоянии  $h > 2x$ ,

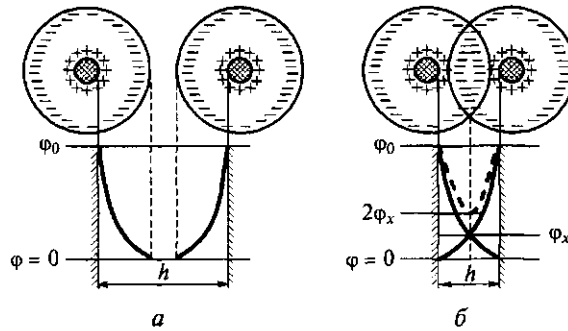


Рис.10.2. К возникновению электростатической составляющей расклинивающего давления:

$a - h > 2x$ ;  $b - h < 2x$

при котором взаимодействие не происходит, то двойные электрические слои не перекрываются, и потенциалы в них снижаются практически до нуля (рис. 10.2, а). При сближении двойные электрические слои перекрываются; при этом можно принять, что на расстоянии  $h/2$  в результате взаимодействия ДЭС потенциал становится равным  $2\varphi_x$  (рис. 10.2, б). Учитывая это, уравнение для расчета электростатической составляющей расклинивающего давления можно представить в виде

$$P_e = 2\epsilon\epsilon_0\kappa^2\varphi_0^2\exp(-\kappa h), \quad (10.13)$$

где  $\kappa = 1/\lambda$  — величина, обратная толщине диффузной части ДЭС.

Чтобы получить выражение для энергии электростатического отталкивания пластин, надо проинтегрировать полученное выражение в пределах от  $h$  до  $\infty$ ; в результате получаем

$$U_e = \int_h^\infty P_e dh = 2\epsilon\epsilon_0\kappa\varphi_0^2\exp(-\kappa h). \quad (10.14)$$

Таким образом, энергия отталкивания частиц, как и электростатическая составляющая расклинивающего давления, возрастает с уменьшением расстояния  $h$  между ними по экспоненциальному закону.

**Молекулярная составляющая расклинивающего давления.** Рассмотрим зависимость от расстояния энергии притяжения частиц — молекулярной составляющей расклинивающего давления. Энергия притяжения здесь обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса, из которых наиболее существенный вклад вносит дисперсионное взаимодействие. Дисперсионное взаимодействие слабо экранируется, поэтому взаимодействие между частицами можно определить суммированием взаимодействий между молекулами или атомами

в обеих частицах. Окончательное уравнение для расчета энергии молекулярного притяжения имеет вид

$$U_m = -A^*/(12\pi h^2), \quad (10.15)$$

где  $A^*$  — сложная константа Гамакера.

Константа Гамакера учитывает природу взаимодействующих тел. Поскольку эта константа состоит из трех слагаемых, она называется сложной:

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}, \quad (10.16)$$

где  $A_1$  — константа Гамакера, отражающая взаимодействие между частицами дисперсной фазы;  $A_0$  — константа Гамакера, отражающая взаимодействие между молекулами дисперсионной среды;  $A_{01}$  — константа Гамакера, отражающая взаимодействие между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды.

Чем сильнее взаимодействует дисперсная фаза со средой, тем больше значение  $A_{01}$  и тем меньше  $A^*$ . Это означает, что силы притяжения между частицами уменьшаются.

Получив выражения для расчета энергии отталкивания и энергии притяжения, простым сложением получим уравнение для расчета общей потенциальной энергии взаимодействия между двумя пластинами (в случае низкозаряженных поверхностей):

$$U(h) = 2\epsilon\epsilon_0\kappa\phi_\delta^2 \exp(-\kappa h)A^*/(12\pi h^2). \quad (10.17)$$

Соотношение (10.17) определяет поведение дисперсных систем. Их устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц. Положительная энергия отталкивания  $U_e$  с увеличением расстояния уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния. Графически эти зависимости показаны на рис. 10.3.

Первичный минимум I на суммарной кривой  $U$  взаимодействия двух частиц отвечает непосредственному слипанию частиц, вторичный минимум II — их притяжению через прослойку среды. Максимум, соответствующий средним расстояниям, характеризует потенциальный барьер, препятствующий взаимодействию частиц. Увеличению потенциального барьера способствует рост потенциала на поверхности частиц. Экспериментально установлено, что уже при  $\phi_\delta \approx 20$  мВ возникает потенциальный барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсной системы.

Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых  $U = f(h)$ , отвечающих определенной агрегативной устойчивости дисперсной системы (рис. 10.4). Кривая 1 соответствует такому состоянию системы, когда при любом  $h$  энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания. При таком состоянии в дис-

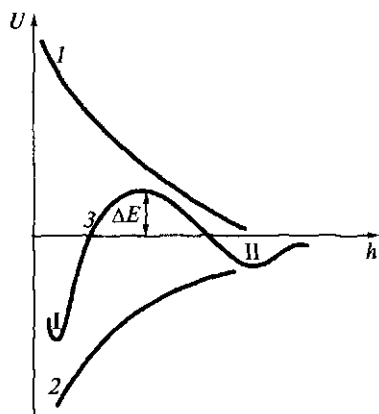


Рис. 10.3. Зависимость энергии электростатического отталкивания (1), энергии молекулярного притяжения (2) и суммарной энергии (3) взаимодействия двух частиц от расстояния между ними

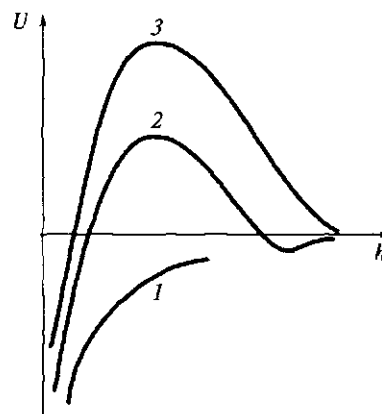


Рис. 10.4. Зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними для дисперсных систем с разной степенью агрегативной устойчивости

персной системе протекает быстрая коагуляция с образованием агрегатов. Кривая 2 указывает на наличие достаточно высокого потенциального барьера и вторичного минимума. В таком случае в дисперсной системе происходит агрегация частиц при значениях  $h$ , соответствующих вторичному минимуму. Из-за наличия высокого потенциального барьера перед первичным минимумом слипания частиц не происходит; частицы в образовавшихся агрегатах разделены прослойками дисперсионной среды. Такое состояние соответствует обратимости коагуляции. Кривая 3 отвечает состоянию системы с высоким потенциальным барьером при отсутствии вторичного минимума. Вероятность образования агрегатов частиц в таких условиях очень мала, и дисперсные системы обладают высокой агрегативной устойчивостью.

В рассмотренном нами упрощенном варианте теории ДЛФО не учитывался размер частиц и их форма, это привело бы к усложнению всех соотношений.

#### 10.4. Коагуляция и стабилизация лиофобных дисперсных систем

**Концентрационный и нейтрализационный механизмы коагуляции.** Леофобные системы являются агрегативно устойчивыми в основном благодаря проявлению электростатического фактора ста-



билизации и коагулируют при введении в систему сравнительно небольшого количества любого электролита. Наименьшая концентрация электролита  $C_c$ , при которой начинается быстрая коагуляция, называется *порогом коагуляции*.

В соответствии с рассмотренной теорией ДЛФО различают два механизма коагуляции — концентрационный и нейтрализационный.

*Концентрационный* механизм коагуляции обусловлен сжатием двойного электрического слоя (уменьшением значения  $\lambda$ ) в результате увеличения ионной силы раствора (см. подразд. 9.3.1). Это приводит к уменьшению электростатического отталкивания (см. уравнение 10.14), так как  $\lambda = 1/\kappa$ , что в свою очередь снижает потенциальный барьер и облегчает взаимодействие частиц. Этот вид коагуляции осуществляется при добавлении индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции на поверхности коагулирующих частиц. Такой механизм коагуляции характерен для систем с высокозаряженными частицами ( $\zeta > 30$  мВ). Для данного механизма характерным является то, что порог коагуляции обратно пропорционален заряду  $z$  противоиона, вызывающего коагуляцию, в шестой степени:

$$C_c = k_1/z^6, \quad (10.18)$$

что подтверждается известным эмпирическим правилом Шульце—Гарди. Согласно этому правилу значения порога коагуляции, вызываемой электролитами с зарядами противоионов 1, 2, 3, относятся как  $1:(1/2)^6:(1/3)^6 = 1:1/20:1/500$ .

*Нейтрализационный* механизм коагуляции более характерен для систем с частицами, обладающими малым электрическим потенциалом. Механизм заключается в снижении потенциала  $\phi_\delta$  в результате специфической адсорбции ионов введенного неиндифферентного электролита на поверхности частиц.

Специфически адсорбирующиеся ионы, находясь в адсорбционном слое ДЭС, резко снижают  $\phi_\delta$  — происходит нейтрализация потенциала  $\phi_0$  уже в адсорбционном слое. Снижение  $\phi_\delta$  согласно уравнению (10.14) также приводит к уменьшению энергии электростатического отталкивания, что облегчает протекание коагуляции.

При малых потенциалах на поверхности частиц порог коагуляции обратно пропорционален квадрату заряда противоиона, вместе с тем он зависит и от потенциала поверхности:

$$C_c = k_2/z^2. \quad (10.19)$$

Поскольку при специфической адсорбции ионов возможна перезарядка поверхности частиц, при нейтрализационной коагуляции при большом избытке электролита возможен переход системы

во вторую область агрегативной устойчивости, в которой частицы будут иметь заряд, противоположный заряду частиц в первой области устойчивости.

Специфичность адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона, поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами. Действие специфической адсорбции можно представить как образование на поверхности частиц менее растворимого или менее диссоциированного соединения. В результате чего уменьшается взаимодействие частиц с дисперсионной средой и, как следствие, — увеличивается межфазное натяжение, что приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Часто в дисперсных системах коагуляция протекает по смешанному механизму, проявляющемуся как в снижении потенциала  $\varphi_0$ , так и в сжатии диффузной части ДЭС.

**Стабилизация дисперсных систем.** Стабилизацию лиофобных дисперсных систем проводят с целью повышения агрегативной устойчивости, т. е. для предотвращения коагуляции. В качестве стабилизаторов широко применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные соединения (ВМС). Молекулы ПАВ и ВМС, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, способствуют уменьшению межфазного натяжения и образованию сольватного или двойного электрического слоя. При стабилизации поверхность частиц приобретает свойства вещества-стабилизатора.

Стабилизация существенно зависит как от силы закрепления молекул стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы, так и от степени заполнения последней. Увеличение того и другого параметра повышает устойчивость системы. При слабом закреплении стабилизатора сохраняется большая подвижность его молекул, поэтому при сближении частиц возможна агрегация; молекулы ПАВ могут даже способствовать агрегации, переходя на внешнюю поверхность агрегата. Молекулы ВМС, как правило, прочно закрепляются на поверхности частиц и при высоком заполнении поверхности служат надежными стабилизаторами. При недостаточном количестве стабилизатора устойчивость системы может снизиться, поскольку отдельные участки ВМС могут адсорбироваться на разных частицах, что способствует их взаимодействию. Избыток стабилизатора также может привести к агрегации, так как в избытке стабилизатора может формироваться второй слой молекул стабилизатора, ориентированного противоположным образом к первому слою, в таком случае агрегативная устойчивость системы понижается.

Особенно сильным стабилизирующим действием обладают ПАВ и ВМС, которые образуют на поверхности частиц двухмерную пленку, обладающую повышенными структурно-механическими

свойствами. К таким веществам относятся длинноцепочечные ПАВ (соли и эфиры высших карбоновых кислот) и ионные ВМС — полиэлектролиты (желатин, казеин, замещенные эфиры целлюлозы и др.).

При подборе эффективного стабилизатора необходимо учитывать множество факторов: свойства стабилизируемой дисперсной системы и используемого стабилизатора, условия стабилизации (концентрацию используемых веществ, температуру) и т.д.

## 10.5. Лиофильные дисперсные системы

### 10.5.1. Мицеллообразование в коллоидных растворах поверхностно-активных веществ

Рассмотрев типичные лиофобные системы, переходим к описанию лиофильных систем. Как уже отмечалось, лиофильные системы являются термодинамически устойчивыми и образуются самопроизвольно. Типичными представителями таких систем являются растворы ПАВ и ВМС.

Особый интерес представляют коллоидные растворы ПАВ, способные к самопроизвольному мицеллообразованию в растворах — образованию лиофильных дисперсных систем выше некоторой определенной концентрации ПАВ. Концентрация, при которой начинается процесс мицеллообразования, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). При достижении концентрации ПАВ в растворе несколько большей ККМ начинают формироваться сферические *мицеллы*. Далее будут рассмотрены только водные растворы ПАВ. В воде простейшие сферические мицеллы выглядят так, как показано на рис. 10.5. Внут-

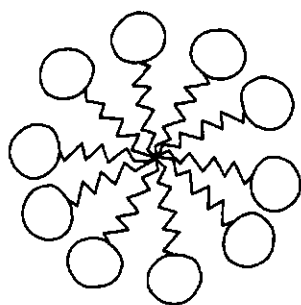


Рис. 10.5. Сферическая мицелла ПАВ в водном растворе

ренняя часть мицелл состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу. Число молекул в мицелле быстро растет в пределах узкого интервала концентраций; а при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ практически не меняется, а увеличивается только число самих мицелл. Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 (и более) молекул ПАВ. При дальнейшем росте концентрации ПАВ сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что приводит к их деформации.

Мицеллы стремятся принять цилиндрическую, дискообразную и пластинчатую форму. При концентрации ПАВ выше ККМ в 20—50 раз мицеллярная структура может резко измениться, приводя к образованию жидкокристаллического состояния. Последней стадией агрегации при дальнейшем удалении растворителя является образование гелеобразной или твердой кристаллической структуры.

К мицеллообразованию способны как ионные, так и неионные ПАВ. Мицеллы ионных ПАВ обычно заряжены; электрический заряд зависит как от свойств полярной группы молекул ПАВ, так и от свойств среды.

**Факторы, влияющие на ККМ.** Критическая концентрация мицеллообразования — важнейшая характеристика растворов ПАВ. Она зависит от множества факторов, рассмотрим основные из них.

1. Длина углеводородного радикала молекулы ПАВ. Чем длиннее углеводородный радикал, тем ниже растворимость ПАВ в воде; следовательно, тем ниже ККМ.

2. Природа ПАВ. ККМ сильно зависит от того, каким является ПАВ — ионным или неионным. Как правило, растворимость ионных ПАВ в воде существенно выше, чем неионных; следовательно, ККМ ионных ПАВ значительно больше, т.е. процесс мицеллообразования в растворах неионных ПАВ начинается при более низких концентрациях.

3. Введение индифферентного низкомолекулярного электролита. Введение электролита в водные растворы неионных ПАВ слабо влияет на ККМ и размер мицелл. Для ионных ПАВ это влияние существенно. Поскольку низкомолекулярный индифферентный электролит в водной среде подавляет диссоциацию молекул ПАВ, это приводит к снижению ККМ. Сравнение свойств ионных и неионных ПАВ, имеющих одинаковые углеводородные цепи, показывает, что мицеллярная масса ионных ПАВ намного меньше, чем неионных; причем с ростом концентрации электролита мицеллярная масса ионных ПАВ растет, а неионных практически не изменяется.

4. Температура. С ростом температуры ККМ, как правило, увеличивается.

**Методы определения ККМ.** Эти методы основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств ПАВ при мицеллообразовании. На кривой зависимости свойство (поверхностное натяжение, мутность, осмотическое давление, показатель преломления и др.) — состав в области ККМ появляется излом (рис. 10.6). Одна из ветвей кривых (при низких концентрациях) описывает свойства системы в молекулярном состоянии, другая (выше ККМ) — в коллоидном. Абсциссу точки излома считают критической концентрацией мицеллообразования.

Рассмотрим более подробно два метода определения ККМ.

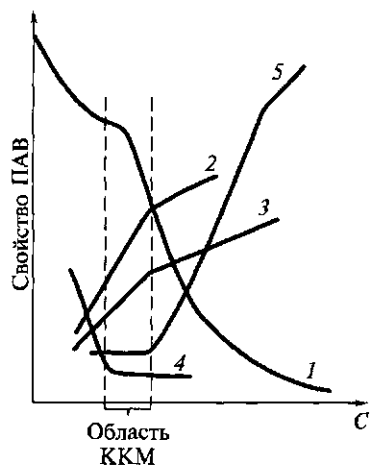


Рис. 10.6. Зависимость электропроводности (1), показателя преломления (2), осмотического давления (3), поверхностного натяжения (4), показателя мутности (5) раствора ПАВ от его концентрации

Первый метод используется для определения ККМ ионных ПАВ и основан на измерении электропроводности раствора ПАВ в зависимости от концентрации. В области концентраций ниже ККМ зависимость удельной электропроводности раствора ПАВ (рис. 10.7) соответствует аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов. При концентрации  $C^*$ , соответствующей ККМ, на графике наблюдается излом, обусловленный образованием сферических мицелл, подвижность которых меньше подвижности ионов. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ выше ККМ рост удельной электропроводности в значительной степени ослабляется.

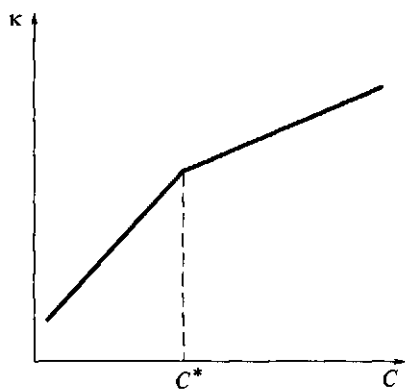


Рис. 10.7. Зависимость удельной электропроводности раствора ПАВ от его концентрации

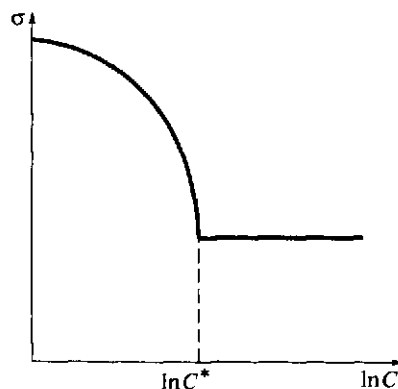


Рис. 10.8. Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации

Второй метод определения ККМ, основанный на измерении поверхностного натяжения растворов, позволяет определять ККМ как ионных, так и неионных ПАВ. Изотерма поверхностного натяжения  $\sigma = f(\ln C)$  в области низких концентраций имеет криволинейный участок (рис. 10.8), на котором в соответствии с фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса адсорбция  $\Gamma$  на межфазной границе раствор — воздух возрастает с ростом концентрации. При определенной концентрации  $C^*$  криволинейный участок изотермы переходит в прямую с постоянным значением  $d\sigma/d\ln C$ , т. е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный слой из молекул ПАВ. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе начинают формироваться сферические мицеллы, при этом поверхностное натяжение практически не изменяется. Значение ККМ определяют по излому изотермы при выходе ее на участок, параллельный оси абсцисс. При использовании данного метода необходимо следить за отсутствием примесей в растворах ПАВ, поскольку они оказывают существенное влияние на значение ККМ.

**Солюбилизация.** Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией*. В водных мицеллярных системах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде, например бензол, высшие спирты, некоторые ароматические красители, жиры и т. д. Это обусловлено тем, что ядро мицелл проявляет свойства неполярной жидкости. Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называется *солюбилизатом*, а ПАВ — *солюбилизатором*.

Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах ПАВ зависит от его природы. Неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются в углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества (спирты, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а радикалы ориентированы параллельно углеводородным радикалам молекул ПАВ. Неионные солюбилизаты могут и не проникать внутрь мицелл ПАВ, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между изогнутыми углеводородными радикалами молекул ПАВ.

Солюбилизация — самопроизвольный и обратимый процесс; данной концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатом. В результате солюбилизации получаются устойчивые системы, подобные самопроизвольно образующимся ультрамикрорегетерогенным дисперсным системам.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с применением ПАВ; в частности, солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

### 10.5.2. Особенности поведения коллоидных растворов высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения представляют собой вещества с высокой молекулярной массой, макромолекулы которых состоят их множества небольших по размерам одинаковых повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных химическими связями. Молекулярную массу полимеров  $M$  можно выразить следующим образом:

$$M = pM_m, \quad (10.20)$$

где  $p$  — степень полимеризации;  $M_m$  — молекулярная масса мономерного звена.

Степень полимеризации  $p$  соответствует числу мономерных звеньев в цепи. Для полимеров она может составлять сотни, тысячи и даже десятки тысяч.

Особенностью органических полимеров является гибкость их молекул — способность полимерных цепей изменять свою форму. Она обусловлена тем, что макромолекулы таких полимеров представляют собой цепи, составленные из большого числа отдельных элементов, каждый из которых способен совершать тепловое движение и взаимодействовать с другими элементами, удаленными по цепи. Изменение формы макромолекул в результате внутримолекулярного теплового движения или под действием внешнего поля без разрушения химических связей приводит к конформационным превращениям. Число возможных конформаций зависит от длины цепи и ее гибкости.

Большие размеры макромолекул и их гибкость во многом определяют многообразие дисперсного состояния полимеров: пленки, мембраны, волокна, порошки. Полимерные системы, как правило, гетерогенные. Гетерогенно-дисперсными являются такие полимерные системы как студни (гели), смеси полимеров, пластифицированные полимеры, компаунды, пластигели и пластизоли (полимерные пасты, обладающие пластично-вязкими свойствами), латексы (гидрозоли полимеров), лакокрасочные композиции и покрытия, все наполненные полимеры.

Наиболее высокую дисперсность имеют разбавленные растворы, в которых макромолекулы находятся в неассоциированном состоянии. В отличие от растворов низкомолекулярных веществ растворы полимеров могут быть не только гомогенными, но и гетерогенными системами. Последнее определяется в первую очередь видом конформаций полимерных молекул. В зависимости от природы полимера и растворителя макромолекулы могут принимать различные конформации: от конформации стержня (предельно вытянутой цепи) до конформации глобулы (плотной сферической частицы).

Растворы полимеров, как и мицеллярные растворы ПАВ, относятся к лиофильным дисперсным системам. Они являются термодинамически обратимыми и агрегативно устойчивыми системами, образующимися самопроизвольно путем диспергирования. В процессе диспергирования полимеров увеличивается межфазная поверхность, соответственно растет и поверхностная энергия  $G_s = \sigma_{12}s_{12}$  ( $\sigma_{12}$  — поверхностное натяжение на границе полимер — растворитель;  $s_{12}$  — площадь поверхности раздела фаз). Однако несмотря на это молекулярно-дисперсное состояние системы оказывается энергетически более выгодным, чем любое другое ее состояние, в том числе состояние двух сопряженных сплошных фаз или истинного раствора. Такое возможно благодаря небольшому значению  $\sigma_{12}$ , которое у лиофильных дисперсных систем должно быть меньше критического значения межфазного натяжения  $\sigma_{кр}$  согласно критерию Ребиндера — Шукина.

Растворы полимеров могут образовываться при любом (даже отрицательном) тепловом эффекте (при поглощении теплоты, когда изменение энтальпии  $\Delta H > 0$ ). Поэтому самопроизвольное диспергирование полимеров в низкомолекулярных жидкостях и компенсация прироста их поверхностной энергии обеспечивается в основном ростом энтропии. Энтропия смешения полимеров с низкомолекулярными жидкостями значительно превышает энтропию идеального растворения. Это объясняется тем, что в процессе растворения полимеров растет не только, как обычно, рассеивающая энтропия, но и энтропия, связанная с гибкостью макромолекул и увеличением числа их возможных конформаций после разрыва межмолекулярных связей и перехода в жидкую фазу.

Растворение полимеров в отличие от низкомолекулярных веществ протекает в две стадии. На первой стадии, прежде чем раствориться, полимеры набухают, т.е. увеличивают свой объем за счет поглощения низкомолекулярной жидкости. На этой стадии начинает проявляться взаимодействие между растворителем и полимером. Из-за различной подвижности молекул компонентов набухание представляет собой процесс одностороннего смешения, при котором происходит преимущественное проникновение в полимер малых по размерам и более подвижных молекул растворителя. Макромолекулы на этой стадии растворения практически не способны диффундировать в фазу низкомолекулярной жидкости. Таким образом, в процессе набухания полимеров устанавливаются различные неравновесные переходные состояния. Образование однородных равновесных систем достигается на второй стадии растворения полимеров. На этой стадии происходит непосредственное растворение полимеров и диффузия макромолекул в объем растворителя. Как правило, она наступает через довольно продолжительный промежуток времени.



Способность полимеров набухать характеризуют степенью набухания  $\alpha$  — отношением массы (объема) низкомолекулярной жидкости (или ее пара), поглощенной на данной стадии при данной температуре, к массе (объему) полимера до контакта его с низкомолекулярным компонентом:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \left( \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \right),$$

где  $m_0$ ,  $V_0$  — масса и объем полимера до набухания соответственно;  $m$ ,  $V$  — масса и объем полимера в набухом состоянии.

Набухание не всегда завершается растворением полимера. Бывают случаи, когда происходит ограниченное набухание и степень набухания  $\alpha$  достигает определенного максимального значения  $\alpha_{\max}$  и далее не увеличивается. При установлении равновесия система состоит из двух сосуществующих фаз: насыщенного раствора низкомолекулярной жидкости в полимере (геля) и насыщенного, но разбавленного раствора полимера в растворителе или чистого растворителя. Ограниченное набухание характерно для сшитых (сетчатых) полимеров и полимеров, макромолекулы которых взаимодействуют друг с другом намного сильнее, чем с молекулами растворителя.

Основной теорией, описывающей состояние полимеров в растворах, является теория Флори — Хаггинса. В данном пособии она рассматриваться не будет; здесь лишь кратко остановимся на одном из методов определения молекулярной массы полимеров — вискозиметрическом исследовании вязкости растворов полимеров. Молекулярную массу полимеров можно оценить по концентрационным зависимостям вязкости растворов. Хаггинс предложил следующее уравнение для приведенной вязкости разбавленных растворов высокомолекулярных веществ:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C,$$

где  $\eta_{уд}$  — удельная вязкость раствора;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость;  $k'$  — вискозиметрическая константа Хаггинса.

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  отражает гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку жидкости в предельно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Значения  $[\eta]$  находят путем экстраполяции приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  к нулевой концентрации раствора (рис. 10.9):

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{уд}}{C} \right).$$

Вискозиметрическая константа  $k'$  характеризует сродство между растворителем и полимером.

По значениям  $[\eta]$  находят средневязкостные значения молекулярной массы  $M$  полимеров. Для этого обычно используют уравнение Марка — Хаувинка:

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha},$$

где  $K_{\eta}$ ,  $\alpha$  — константы для полимера в данном растворителе при данной температуре. Молекулярная масса полимеров является важной характеристикой при подборе высокомолекулярных соединений в качестве стабилизаторов дисперсных систем.

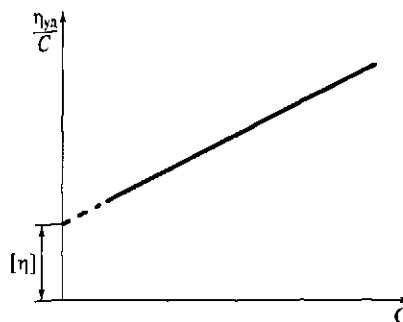


Рис. 10.9. Зависимость приведенной вязкости раствора полимера от его концентрации

#### Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называют лиофобными, какие лиофильными?
2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно протекают в таких системах?
3. Перечислите факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.
4. Охарактеризуйте быструю и медленную коагуляцию.
5. Объясните причины возникновения расклинивающего давления.
6. Приведите примеры лиофильных и лиофобных дисперсных систем.
7. Охарактеризуйте мицеллообразование в растворах ПАВ.
8. Какими методами можно определить ККМ?
9. Какие факторы и как влияют на ККМ в водных средах?
10. Оцените поверхностную активность лаурилсульфата натрия на границе раздела его водного раствора с воздухом, если известно, что при ККМ 0,015 моль/л, поверхностное натяжение составляет 30 мДж/м<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение воды равно 71,96 мДж/м<sup>2</sup>. (Ответ:  $2,8 \cdot 10^{-3}$  Дж · м/моль.)
11. Золя гидроксида железа(III) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-го раствора хлорида железа(III). Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа. Как заряжена частица золя? Почему синтез такого гидрозоль проводят в кипящей, а не в холодной воде?
12. Порог коагуляции отрицательно заряженного гидрозоль сульфида серебра под действием KCl равен  $4,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л. С помощью правила Шульце — Гарди рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. (Ответ: 0,0245;  $7,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $7,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л.)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

### Коллоидная химия

*Агеев А. А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон / А. А. Агеев, В. А. Волков. — М. : МГТУ им. А. И. Косыгина, 2004.

*Ланге К. Р.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ и применение / К. Р. Ланге ; пер. с англ. под ред. Л. П. Зайченко. — СПб. : Профессия, 2005.

Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Линдман. — М. : БИНОМ, 2007.

*Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для ВУЗов / Ю. Г. Фролов. — М. : Альянс, 2004.

### Физическая химия

*Горшков В. И.* Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — М. : МГУ, 1993.

*Карапетьяни М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьяни. — М. : Химия, 1975.

*Киреев В. А.* Курс физической химии / В. А. Киреев. — М. : Химия, 1975.

*Стромберг А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Химия, 1993.

*Фролов Ю. Г.* Физическая химия / Ю. Г. Фролов, В. В. Белик. — М. : Химия, 1993.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Предисловие .....	3
Список обозначений .....	4
Список индексов .....	5
Введение .....	6
<b>Глава 1. Агрегатные состояния вещества</b> .....	<b>9</b>
1.1. Основные понятия .....	9
1.2. Газообразное состояние .....	10
1.2.1. Идеальный газ. Газовые законы .....	10
1.2.2. Молекулярно-кинетическая теория газов .....	15
1.2.3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса .....	18
1.2.4. Сжижение газов. Эффект Джоуля — Томсона .....	19
1.3. Жидкое состояние .....	20
1.4. Кристаллическое и аморфное твердое состояние .....	22
<b>Глава 2. Основные законы химической термодинамики</b> .....	<b>27</b>
2.1. Первый закон термодинамики .....	27
2.1.1. Термодинамическая система и термодинамические параметры .....	27
2.1.2. Термодинамический процесс и термодинамическое равновесие .....	28
2.1.3. Функции состояния и функции пути осуществления процесса .....	29
2.1.4. Формулировки первого закона термодинамики .....	30
2.1.5. Работа, внутренняя энергия, теплота .....	31
2.1.6. Энтальпия .....	34
2.1.7. Взаимосвязь работы, теплоты и изменения внутренней энергии .....	34
2.1.8. Теплоемкость .....	36
2.1.9. Фазовые переходы первого рода .....	37
2.1.10. Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры .....	38
2.1.11. Термохимия. Закон Гесса .....	39
2.1.12. Стандартные тепловые эффекты .....	42
2.1.13. Следствия из закона Гесса .....	43
2.1.14. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа .....	44
2.2. Второй закон термодинамики .....	49
2.2.1. Формулировки второго закона термодинамики .....	49
2.2.2. Свойства энтропии .....	50

2.2.3. Связь энтропии с параметрами состояния в процессах с участием идеального газа .....	51
2.2.4. Изменение энтропии при смешивании идеальных газов .....	53
2.2.5. Изменение энтропии при обратимых фазовых переходах. Правило Трюттона .....	54
2.3. Третий закон термодинамики (постулат Планка) .....	55
2.4. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики .....	57
2.4.1. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца .....	57
2.4.2. Связь энергии Гиббса и энергии Гельмгольца с параметрами состояния .....	61
2.4.3. Изменение энергии Гиббса при смешивании идеальных газов .....	62
2.4.4. Изменение энергии Гиббса при обратимых фазовых переходах .....	63
2.4.5. Изменение стандартной энергии Гиббса химических реакций .....	64
2.4.6. Уравнения Гиббса—Гельмгольца .....	64
2.4.7. Критерии направленности процессов и равновесия в системах переменного состава. Химический потенциал .....	65
<b>Глава 3. Химическое равновесие</b> .....	<b>71</b>
3.1. Закон действующих масс .....	71
3.2. Константа химического равновесия .....	74
3.3. Уравнение изотермы химической реакции .....	76
3.4. Химическое сродство .....	78
3.5. Зависимость константы равновесия от температуры .....	79
3.6. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях .....	80
3.7. Расчет константы химического равновесия .....	81
3.8. Расчет состава равновесной смеси .....	82
<b>Глава 4. Фазовое равновесие</b> .....	<b>85</b>
4.1. Основные понятия .....	85
4.2. Условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе .....	86
4.3. Правило фаз Гиббса .....	87
4.4. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах .....	89
4.5. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса .....	92
4.6. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах .....	96
4.7. Фазовое равновесие в трехкомпонентных системах .....	105
<b>Глава 5. Растворы</b> .....	<b>109</b>
5.1. Общая характеристика. Классификация растворов .....	109
5.2. Способы выражения концентрации .....	111
5.3. Термодинамическое условие образования раствора .....	112
5.4. Термодинамические свойства идеальных растворов .....	113
5.5. Закон Рауля .....	114
5.6. Реальные растворы .....	115

5.7. Предельно (бесконечно) разбавленные растворы .....	117
5.8. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучем растворителе .....	117
5.8.1. Закон Рауля для разбавленных растворов .....	117
5.8.2. Температура кристаллизации разбавленных растворов. Криоскопия .....	119
5.8.3. Температура кипения разбавленных растворов. Эбулиоскопия .....	120
5.8.4. Применение криоскопии и эбулиоскопии для определения молярной массы растворенного вещества .....	121
5.8.5. Осмотическое давление разбавленного раствора .....	122
5.8.6. Разбавленные растворы электролитов. Изотонический коэффициент .....	123
5.9. Неидеальные (реальные) растворы. Активность .....	124
5.10. Давление насыщенного пара над раствором летучих компонентов .....	125
5.10.1. Диаграмма давление пара — состав .....	125
5.10.2. Диаграмма температура кипения — состав .....	127
5.10.3. Диаграмма состав жидкости — состав пара .....	130
5.10.4. Законы Гиббса — Коновалова .....	130
5.10.5. Правило рычага .....	130
5.11. Разделение жидких бинарных растворов .....	131
5.11.1. Однократное испарение .....	131
5.11.2. Простая перегонка .....	132
5.11.3. Фракционная перегонка .....	133
5.11.4. Ректификация .....	135
5.12. Растворы газов в жидкостях. Закон Генри .....	135
5.13. Закон распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция .....	137
5.14. Равновесие жидкость — пар для несмешивающихся жидкостей .....	139
<b>Глава 6. Электрохимические процессы .....</b>	<b>142</b>
6.1. Основные понятия .....	142
6.2. Термодинамическая теория ЭДС .....	151
6.3. Обратимые электроды .....	154
6.4. Электрохимические цепи .....	160
6.5. ЭДС электрохимических цепей .....	163
6.5.1. Измерение ЭДС .....	163
6.5.2. Расчет изменения термодинамических функций химических реакций .....	164
6.5.3. Определение показателя рН растворов .....	166
6.5.4. Потенциометрическое титрование .....	167
6.6. Электролиз. Законы Фарадея .....	169
<b>Глава 7. Химическая кинетика и катализ .....</b>	<b>173</b>
7.1. Основные понятия .....	173
7.2. Кинетика простых реакций .....	178

7.2.1. Реакции первого порядка .....	178
7.2.2. Реакции второго порядка .....	180
7.3. Кинетика сложных реакций .....	182
7.4. Зависимость скорости химической реакции от температуры .....	184
7.4.1. Правило Вант-Гоффа .....	184
7.4.2. Уравнение Аррениуса .....	185
7.4.3. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя .....	187
7.5. Кинетика цепных и фотохимических реакций .....	188
7.5.1. Неразветвленные цепные реакции .....	188
7.5.2. Разветвленные цепные реакции .....	198
7.5.3. Фотохимические реакции .....	200
7.6. Катализ .....	204
7.6.1. Основные понятия .....	204
7.6.2. Механизмы каталитических реакций .....	206
7.6.3. Кислотно-основный катализ .....	209
7.6.4. Гетерогенный катализ .....	211
<b>Глава 8. Введение в физикохимию поверхностных явлений</b> .....	214
8.1. Некоторые положения термодинамики поверхностных явлений .....	214
8.1.1. Признаки объектов коллоидной химии. Классификация дисперсных систем .....	214
8.1.2. Поверхностное натяжение. Полная поверхностная энергия. Уравнение Гиббса—Гельмгольца .....	216
8.1.3. Адсорбция. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса .....	219
8.1.4. Адгезия, смачивание и растекание. Уравнение Дюпре — Юнга .....	227
8.2. Дисперсность и термодинамические свойства тел .....	230
8.2.1. Влияние дисперсности на внутреннее давление в телах .....	230
8.2.2. Капиллярные явления .....	232
8.2.3. Влияние дисперсности на давление паров и растворимость. Уравнение Кельвина .....	233
8.2.4. Методы получения дисперсных систем: диспергирование и конденсация .....	235
<b>Глава 9. Кинетические и оптические свойства дисперсных систем</b> .....	238
9.1. Молекулярно-кинетические свойства свобододисперсных систем .....	238
9.1.1. Природа броуновского движения. Закон Эйнштейна—Смолуховского .....	238
9.1.2. Седиментация в гравитационном поле .....	241
9.1.3. Седиментационный анализ .....	243
9.1.4. Седиментационно-диффузионное равновесие .....	247
9.2. Оптические свойства дисперсных систем .....	249

9.2.1. Явление рассеяния света в дисперсных системах .....	249
9.2.2. Поглощение света и окраска жидкостей .....	252
9.3. Электрокинетические явления .....	253
9.3.1. Структура двойного электрического слоя .....	253
9.3.2. Электрокинетические явления. Уравнение Гельмгольца – Смолуховского .....	256
9.3.3. Диализ как метод мембранного разделения смесей .....	259
<b>Глава 10. Устойчивость дисперсных систем .....</b>	<b>263</b>
10.1. Критерий Ребиндера – Шуккина. Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем .....	263
10.2. Кинетика коагуляции. Уравнение Смолуховского .....	265
10.3. Теория ДДФС) .....	267
10.4. Коагуляция и стабилизация дисперсных систем .....	271
10.5. Лиофильные дисперсные системы .....	274
10.5.1. Мицеллообразование в коллоидных растворах поверхностно-активных веществ .....	274
10.5.2. Особенности поведения коллоидных растворов высокомолекулярных соединений .....	278
<b>Список литературы .....</b>	<b>282</b>



*Учебное издание*

**Белик Валентина Васильевна,  
Киенская Карина Игоревна**

**Физическая и коллоидная химия**

**Учебник**

Редактор *И. Б. Ковалева*  
Технический редактор *Н. И. Горбачева*  
Компьютерная верстка: *М. Ф. Фоммина*  
Корректоры *Л. В. Гаврилина, В. М. А. Малек*

Изд. № 109106392. Подписано в печать 28.05.2015. Формат 60/90/16.  
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 18,0.  
Тираж 1 000 экз. Заказ №3844

ООО «Издательский центр «Академия». [www.academia-moscow.ru](http://www.academia-moscow.ru)  
129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1.  
Тел./факс: (495)648-0507, 616-0029.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. АЕ.Е51. Н 16679 от 25.05.2015.

Отпечатано с готовых файлов заказчика  
в АО «Первая Образцовая типография»,  
филиал «УЛЬЯНОВСКИЙ ДОМ ПЕЧАТИ»  
432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Издательский центр «Академия»  
[www.academia-moscow.ru](http://www.academia-moscow.ru)