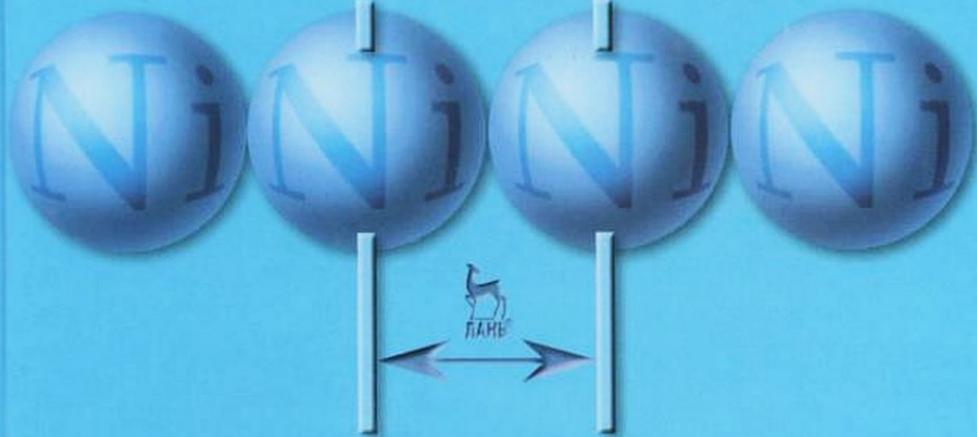
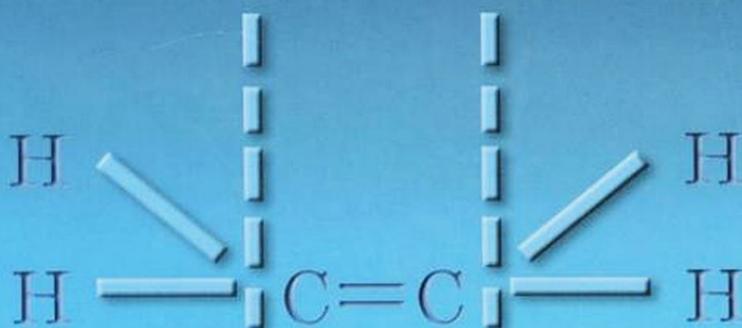


13-324

Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ





• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2012

Б. Н. АФАНАСЬЕВ, Ю. П. АКУЛОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДОПУЩЕНО

*УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся
по направлениям «Химическая технология», «Биотехнология»
и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2012

ББК 24.5я73

А 94

Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П.

А 94 Физическая химия: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2012. — 464 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1402-4

Изложены основные понятия, экспериментальные и теоретические методы, используемые в физической химии при изучении строения молекул, химических равновесий и кинетики химических реакций.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, магистров, специалистов, обучающихся в химических вузах на дневной, вечерней и заочной формах обучения, а также может быть полезно для аспирантов, научных сотрудников и инженеров.

ББК 24.5я73

Рецензент:

А. М. ТОЙККА — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической термодинамики и кинетики Санкт-Петербургского государственного университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2012

© Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова, 2012

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2012



ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическую химию можно рассматривать как совокупность теоретических и экспериментальных методов физики, которые используются при изучении химических явлений. К экспериментальным методам относятся термодинамика, спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, формальная кинетика. К теоретическим прежде всего следует отнести квантовую химию и термодинамические методы расчета. Кроме этого, в физическую химию традиционно входит очень важный раздел, посвященный изучению механизмов химических и электрохимических реакций. Каждому разделу физической химии посвящены отдельные монографии, и даже такой учебник, как «Физическая химия» Мельвина — Хьюза, не смог в полной мере осветить все аспекты проблем, рассматриваемых в физической химии.

В то же время бурное развитие наукоемких технологий требует введения в учебный процесс все новых учебных курсов. Но так как срок обучения студента ограничен, то при чтении основополагающих курсов, в частности физической химии, возникает проблема: как изложить материал компактно и при этом не потерять строгость и одновременно доступность изложения. Кроме этого, необходимо учитывать тот факт, что имеется устойчивая тенденция, связанная с уменьшением лекционных часов и увеличением времени, отводимого студенту на самостоятельную работу. Все большее развитие получает второе образование,

что предполагает расширение заочной формы обучения. В связи с этим возникает потребность в учебнике, который для студента, изучающего физическую химию, должен явиться «прожиточным минимумом» и дать возможность преподавателю проводить углубленное изучение какого-либо раздела, исходя из специализации студентов.

При решении поставленной задачи авторы уделяют большее внимание физическому смыслу основных понятий и теорий и пытаются добиться баланса между количественным описанием законов физической химии и их математической интерпретацией. При изложении материала всегда четко формулируется задача и способ ее решения, т. е. ставятся и решаются вопросы: «Зачем?» и «Как?». В учебнике приводятся примеры решения конкретных задач. Разделы, как правило, заканчиваются выводами.

Учебник рассчитан на пользователя методов физической химии. В то же время он соответствует программе по физической химии для студентов химико-технологических специальностей и содержит три основных раздела: строение вещества, равновесные и неравновесные системы. В данном труде нашли отражение опыт и представления, накопленные при преподавании курса физической химии студентам, магистрантам и аспирантам Санкт-Петербургского государственного технологического института.

Значения физических постоянных, терминология и обозначения соответствуют, за очень редким исключением, рекомендациям ИЮПАК и КОДАТА-74.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов-технологов и в качестве учебника для студентов заочного обучения.

Главы рукописи были критически прочитаны доцентами А. М. Пономаревой и Ю. М. Матузенко. Их замечания с благодарностью учтены авторами учебника. Авторы также выражают глубокую признательность заведующему кафедрой химической термодинамики и кинетики СПбГУ профессору А. М. Тойкке, который взял на себя труд полностью прочитать текст рукописи и сделал ряд ценных замечаний.

В. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова

ГЛАВА ПЕРВАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

1.1.
**ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ.
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМОВ**

Химические свойства молекулы во многом определяются полярностью химических связей, которые возникают между атомами, входящими в состав молекулы. В природе встречаются химические связи разной степени полярности, от неполярных до ионных. Наиболее непосредственно полярность связи характеризуется величиной дипольного момента $\bar{\mu}$. У чисто ковалентных молекул с одинаковыми ядрами $\bar{\mu} = 0$, у молекул галогенидов щелочных металлов (ионных молекул) дипольные моменты достигают 10...12 Д. Сама по себе величина $\bar{\mu}$ еще не говорит о величине зарядов, возникающих на атомах, и, следовательно, о степенях ионности связи, так как $\bar{\mu}$ зависит от заряда частицы и межъядерного расстояния. Более удобной мерой полярности связи может служить степень ионности (i), введенная Полингом:

$$i = \frac{\bar{\mu}}{er_e},$$

где $\bar{\mu}$ — экспериментально определяемый дипольный момент молекулы; r_e — равновесное межъядерное расстояние в молекуле; e — элементарный заряд (заряд электрона).

Для истинно ионной молекулы расстояние между центрами ионов и есть длина диполя, откуда дипольный момент равен er_e и степень ионности связи равна 1. Для чисто ковалентной связи $\bar{\mu} = 0$ и $i = 0$. Для полярных молекул i принимает различные промежуточные значения от 0 до 1.

Для оценки степени ионности связи предложены и другие критерии. Количественную характеристику полярности связи, отражающую положение элементов в Периодической системе, дает концепция электроотрицательности, введенная в химию Полингом. Полинг назвал электроотрицательностью атома (ЭО) способность его в молекуле притягивать к себе электрон, т. е. оттягивать на себя связывающую пару электронов. Можно дать различные количественные интерпретации этой величины. Согласно Малликену, мерой электроотрицательности служит полу-сумма потенциала ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I + E). \quad (1.1)$$

Потенциал ионизации I — работа, которую необходимо совершить, чтобы оторвать электрон от атома, молекулы или иона. Работа, связанная с отрывом и переносом первого электрона от частицы в бесконечность, называется первым потенциалом ионизации, второго электрона — вторым потенциалом ионизации и т. д. Сродство к электрону E — работа, которая совершается при присоединении электрона к атому или молекуле. Потенциал ионизации можно определить экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии.

Можно не измерять электроотрицательность в эВ или кДж, а принять электроотрицательность Li за условную единицу и относительно нее выражать электроотрицательности всех остальных элементов. Так можно получить условную шкалу электроотрицательностей. Такая шкала близка к шкале, предложенной Полингом, построенной им на основе термодимических данных. На схеме показано, как связана электроотрицательность с положением элементов в Периодической системе (увеличение в направлениях, указанных стрелками).

Чем больше разность электроотрицательностей, тем полярнее связь. Если разница ЭО достаточно велика, то можно считать, что образуются два иона, например K^+F^- . Электрон в этом случае переходит от атома калия к атому фтора, и связь в молекуле ионная.

Электроотрицательность атомов

→							
↑	H 2.1						↑
	Li	Be	B	C	N	O	F
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	0.8	1.0	1.5	1.7	2.0	2.4	2.8
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	0.8	1.0	1.5	1.7	1.8	2.1	2.4

При рассмотрении неполярных и полярных молекул используются методы квантовой химии, тогда как при рассмотрении ионных молекул целесообразно использовать электростатику, в основе которой лежит закон Кулона.

1.2. КРИВЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ. УРАВНЕНИЯ МИ И МОРЗЕ

Рассмотрим задачу, связанную с расчетом потенциальной энергии в зависимости от расстояния между центрами атомов в двухатомной молекуле. Энергию притягательного взаимодействия между двумя частицами, ион — ион, ион — диполь, диполь — диполь можно выразить общей формулой

$$V_{\text{прит}} = -\frac{A}{r^m}, \quad (1.2)$$

где A и m — константы, зависящие от вида взаимодействия; параметр $m = 1 \dots 6$.

Силы отталкивательного взаимодействия проявляются на небольшом расстоянии, и поэтому частицы сближаются лишь до определенного расстояния. Чтобы найти полную энергию взаимодействия, нужно учесть энергию притяжения и отталкивания. В настоящее время нет строгой теории для расчета энергии отталкивательного взаи-

модействия. По аналогии с (1.2) часто принимается, что энергию отталкивания можно описать формулой такого же вида, что и энергию притягательного взаимодействия, а именно

$$V_{\text{отт}} = \frac{B}{r^n},$$

причем $n \neq m$ и, как правило, $n > m$.

Полная энергия взаимодействия:

$$V = V_{\text{прит}} + V_{\text{отт}} = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) называется уравнением Ми.

Зависимость общей потенциальной энергии от расстояния между центрами атомов описывается потенциальной кривой с минимумом. Расстояние r_e — равновесное межъядерное расстояние, отвечающее наиболее устойчивому существованию системы из двух частиц (рис. 1.1).

Морзе было предложено другое выражение для математического описания формы потенциальной кривой:

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad (1.4)$$

где D_e — глубина минимума потенциальной энергии, т. е. энергия связи; a — эмпирическая постоянная.

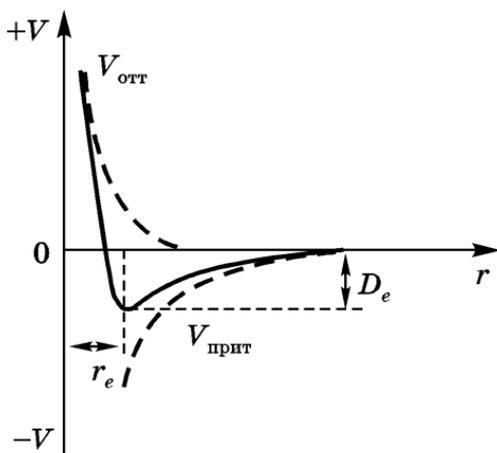


Рис. 1.1
Кривые потенциальной энергии
двухатомной молекулы

Уравнение (1.4), которое при $n/m = 2$ является частным случаем уравнения Ми, широко используется при интерпретации колебательных спектров полярных и неполярных молекул.

1.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ИОННОЙ СВЯЗИ В ИНДИВИДУАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Рассмотрим сначала ионную молекулу, например KF, находящуюся в газовой фазе. Считаем, что размеры ионов малы по сравнению с расстоянием между ними и поэтому в первом приближении рассматривается кулоновское взаимодействие между двумя точечными зарядами.

Сила, действующая между двумя точечными зарядами z_A и z_B , находящимися на расстоянии r друг от друга, по закону Кулона равна

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.5)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, т. е. константа, которая появляется в уравнении при использовании системы СИ.

При уменьшении расстояния между центрами ядер на величину dr совершается элементарная работа по сближению зарядов:

$$dV = -Fdr = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{dr}{r^2}. \quad (1.6)$$

Энергия взаимодействия между ионами определяется как работа, связанная с переносом ионов из бесконечности на какое-то заданное расстояние r , т. е.

$$V = -\int_{r=\infty}^r \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{dr}{r^2} = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.7)$$

Если заряды одноименные, то $V > 0$, если разноименные, то $V < 0$ и ионы притягиваются:

$$V_{\text{прит}} = -\frac{|z^+| \cdot |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{A}{r}. \quad (1.8)$$

На каком-то определенном расстоянии необходимо учитывать силы отталкивания:

$$V_{\text{отт}} = \frac{B}{r^n}. \quad (1.9)$$

Тогда полная энергия ионной молекулы в соответствии с уравнением Ми:

$$V = V_{\text{прит}} + V_{\text{отт}} = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (1.10)$$

В уравнение (1.10) входят две неизвестные величины B и n . Но при $r = r_e$ имеется минимум потенциальной энергии, и в точке экстремума

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_e} = 0. \quad (1.11)$$

Из уравнения (1.10) следует, что

$$\frac{dV}{dr} = \frac{A}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}.$$

При $r = r_e$ с учетом условия (1.11) можно записать, что

$$B = \frac{Ar_e^{n+1}}{r_e^2 n}. \quad (1.12)$$

Подставив значение B из соотношения (1.12) в формулу (1.10), получим

$$V = -\frac{|z^+| \cdot |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.13)$$

Это уравнение получило название уравнения Борна. Оно характеризует энергию взаимодействия между двумя точечными зарядами в молекуле. Энергия, отнесенная к одному молу молекул:

$$V = -\frac{|z^+| \cdot |z^-| e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.14)$$

Для расчета потенциальной энергии необходимо знать значения r_e и n . Величину r_e для молекул находят из спектральных данных. Существует целый ряд методов для нахождения параметра n :

- из коэффициента сжимаемости кристалла:

$$K = \frac{18r_e^4}{A_M e^2 (n-1)}, \quad (1.15)$$

где A_M — постоянная Маделунга;

- из уравнения состояния реальных газов:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{K_1}{V}. \quad (1.16)$$

Константу K_1 , которую находят из опытных данных, можно связать с параметром n ;

- из зависимости вязкости газов η от температуры:

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = 0,5 + \frac{2}{n}. \quad (1.17)$$

Сопоставление рассчитанного по уравнению Борна значения V с экспериментальными данными показывает, что расхождение между ними может достигать 5...10%. Это расхождение связано с тем, что при вычислении по уравнению Борна не учитывались следующие факторы:

- взаимная поляризация ионов. Ионы — не точечные заряды, как предполагалось ранее. При сближении ионов происходит деформация электронных облаков под действием электрического поля и ионы превращаются в диполи. Происходит явление, которое носит название поляризации;
- величина колебательной энергии на нулевом уровне;
- дисперсионное взаимодействие между ионами.

Если ввести все три поправки, то будет наблюдаться хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Ионная молекула, как следует из опыта, диссоциирует не на положительные и отрицательные ионы, а на отдельные атомы, т. е. в процессе диссоциации по мере увеличения расстояния r происходит перераспределение электронной плотности. При рассмотрении энергии взаимодействия

между ионами в рамках квантовой химии расхождение между теорией и экспериментом можно было бы приписать тому факту, что чисто ионной связи не существует. Например, в молекуле KF 95% приходится на ионную связь, 5% — на ковалентную. Отметим, что описание молекул электростатическим и квантово-механическим методами строго эквивалентно и один из методов не имеет каких-либо преимуществ перед другим.

Ионная связь обладает важным свойством ненасыщаемости. Силы электростатического взаимодействия действуют во всех направлениях, что приводит к образованию димеров и т. д. Энергетически, казалось бы, выгодно образование тримеров и более сложных частиц. Но из термодинамики известно, что при образовании молекул нужно рассчитывать не потенциальную энергию, а энергию Гельмгольца ΔA . Если учитывать ΔA , то можно прийти к выводу об образовании димеров, так как ΔA отрицательно. При образовании димеров, тримеров и т. д. порядок в системе увеличивается и, следовательно, изменение энтропии $\Delta S < 0$. Образование сложных молекул приводит к увеличению абсолютного значения ΔS и, как следует из уравнения $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, вызывает увеличение энергии Гельмгольца ΔA . Поэтому образования тримеров и более сложных соединений в газовой фазе не происходит.

Теорию Борна можно использовать для вычисления энергии взаимодействия между частицами в ионных кристаллах.

Рассмотрим, как можно рассчитать энергию кристаллической решетки и как эту величину определить из опытных данных. Если ионная молекула находится в газовой фазе, то при ее кристаллизации образуется ионная кристаллическая решетка. В ионной кристаллической решетке каждый ион взаимодействует со своими соседями. Задача заключается в том, чтобы, используя полученные уравнения для газовой молекулы, учесть взаимодействие между данным произвольно выбранным ионом и всеми остальными ионами, входящими в состав кристаллической решетки. Для этого нужно знать ее структуру.

Возьмем кубическую решетку хлорида натрия.

Из рисунка 1.2 видно, что в кубической решетке, характерной для NaCl, каждый положительный ион окружен шестью отрицательными ионами и наоборот.

Для энергии электростатического взаимодействия центрального иона с его окружением можно записать уравнение

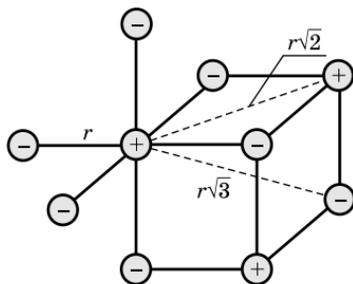


Рис. 1.2
Кубическая решетка
ионного кристалла

$$\begin{aligned}
 V &= -\frac{6e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{12e^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{2}} - \frac{8e^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{3}} + \dots = \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -\frac{A_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r},
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

где

$$A_M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right)$$

— постоянная Маделунга, численное значение которой зависит от типа кристаллической решетки.

Для отталкивательного взаимодействия, как и ранее, будем считать справедливым соотношение

$$V_{\text{отт}} = \frac{B'}{r^n}, \tag{1.19}$$

где константа B' учитывает суммарное отталкивательное взаимодействие между ионами. Обычно параметр $n = 8 \dots 12$.

Полная энергия:

$$V = -\frac{A_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}. \tag{1.20}$$

Проводя те же вычисления, что и для газовой молекулы, из (1.18)...(1.20) получим уравнение Борна для энергии

кристаллической решетки, содержащей 1 моль вещества. По определению энергия кристаллической решетки — это энергия распада 1 моля кристалла на ионы, которые удалены друг от друга на бесконечно большое расстояние и поэтому

$$U_{\text{реш}} = -V = \frac{|z^+| \cdot |z^-| e^2 A_M N_A}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.21)$$

В основу этого уравнения положено соотношение Ми, которое не имеет строгого обоснования. Согласно Полингу, $V_{\text{отт}} \sim e^{-r/\rho}$, где ρ — константа для каждого типа кристаллической решетки. Используя это соотношение, Борн получил другое уравнение для энергии кристаллической решетки:

$$U_{\text{реш}} = \frac{|z^+| \cdot |z^-| A_M N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right). \quad (1.22)$$

Заметим, что значения $U_{\text{реш}}$, вычисленные по уравнениям (1.21), (1.22), хорошо совпадают друг с другом. Формулу (1.22) упростил Капустинский, который заметил, что

$$\frac{A_M}{\sum n} \approx 0,87,$$

где $\sum n$ — число частиц, образующих кристалл.

Например, для NaCl величина $\sum n = 2$, для ZnCl_2 — $\sum n = 3$.

Далее Капустинский принял, что для всех кристаллов константа $\rho = 0,345 \cdot 10^{-10}$ м, $r_e = r_+ + r_-$, где r_+ и r_- — радиусы катиона и аниона в м. Тогда уравнение (1.22) для энергии кристаллической решетки перейдет в соотношение

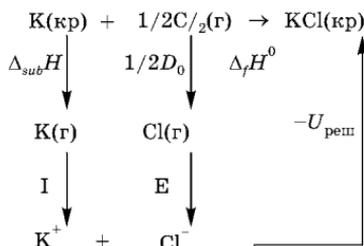
$$U_{\text{реш}} = 1,202 \cdot 10^{-7} \frac{|z^+| |z^-| \sum n}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0,345 \cdot 10^{-10}}{r_+ + r_-}\right), \quad (1.23)$$

где $U_{\text{реш}}$ — энергия кристаллической ионной решетки, кДж/моль.

Уравнение (1.23) часто используют для нахождения радиусов сложных комплексных ионов SO_4^{2-} , NH_4^+ и т. д. Значения $U_{\text{реш}}$ при этом определяются опытным путем. Такие радиусы называют термохимическими радиусами.

Для экспериментального определения энергии кристаллической решетки используют цикл Габера — Борна, в основе которого лежит закон Гесса.

Образование ионного кристалла из кристаллического калия и газообразного хлора возможно двумя путями:



где $\Delta_f H^0$ — тепловой эффект образования KCl; $\Delta_{\text{sub}}H$ — теплота возгонки кристаллического калия; D_0 — энергия диссоциации газообразного хлора.

По закону Гесса

$$\Delta_f H^0 = \Delta_{\text{sub}}H + I + 1/2D_0 + E - U_{\text{реш}}. \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) используют для определения $U_{\text{реш}}$. Цикл Габера — Борна применяют и для расчета любой другой входящей в него величины, если ее трудно определить экспериментально, например для вычисления сродства к электрону (при этом энергию кристаллической решетки находят по формуле Борна).

В таблице 1.1 приведены значения $U_{\text{реш}}$, вычисленные по уравнению Борна, и экспериментальные данные.

Таблица 1.1

Энергия кристаллической решетки галогенидов щелочных металлов

Соль	n	$U_{\text{реш}}$, кДж/моль	
		Вычисленное по (1.21)	Экспериментальное
LiF	5,86	995	995
LiI	6,15	673	712
KF	8,05	720	790
KI	9,30	610	620

Из данных таблицы 1.1 видно, что наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений. Однако чем больше полярная связь в кристалле отличается от чисто ионной, тем менее точные результаты дают расчеты по уравнениям Борна и Капустинского. Так, уже для галогенидов меди энергия решетки, вычисленная по Борну, отличается в меньшую сторону от эксперимента на 25...50 кДж/моль.

1.4. ОСНОВНЫЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ПРИБЛИЖЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В УЧЕНИИ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Атомы и молекулы — системы, построенные из микрочастиц: ядер и электронов. В начале XX в. выяснилось, что классическая физика не в состоянии правильно описать эти системы.

Создание волновой механики, в основе которой лежит уравнение Шредингера, стало возможным после двух важнейших открытий:

- соотношение де Бройля, согласно которому каждой движущейся со скоростью v частице с массой m соответствует волна длиной $\lambda = h/mv$, и, следовательно, движение частицы может быть описано с помощью волнового уравнения. Такое уравнение было составлено для электронных волн и получило название уравнения Шредингера;
- принцип неопределенности Гейзенберга ($\Delta x \Delta p \geq h$), исходя из которого нельзя точно определить координаты движущейся частицы в какой-либо момент времени, а можно говорить только о вероятности нахождения ее в той или иной области пространства.

Основные задачи, стоящие перед любой теорией связи, следующие:

- объяснение стабильности молекул;
- насыщенность связи;
- пространственное расположение атомов в молекуле.

При рассмотрении ковалентных или полярных молекул классическая электростатическая теория на эти вопросы ответа не дает. Если связь полярная или ковалентная, то для ее описания используются методы квантовой химии.

Схема последовательных приближений в квантовой химии представлена на рисунке 1.3. Чем ниже мы спускаемся по схеме, тем меньше точность описания строения молекул.



Рис. 1.3

Схема последовательных приближений в квантовой химии

ПРИБЛИЖЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Приближение Шредингера заключается в том, что в квантовой химии используется уравнение Шредингера, описывающее только стационарное состояние системы, так как координата времени не входит в это уравнение, и мы не можем описать временные переходы электронов с одной орбиты на другую. С другой стороны, в обычной форме уравнение Шредингера не учитывает тот факт, что скорость движения электрона в тяжелых атомах может приближаться к скорости света. Следовательно, в этом случае нужно в уравнение вводить релятивистские поправки. Таким образом, обычное уравнение Шредингера справедливо только для не очень тяжелых атомов.

Уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики — описывает движение частицы, например движение электрона в потенциальном поле ядра и других электронов:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (1.25)$$

где m — масса движущейся частицы (электрона); V — потенциальная энергия; E — полная энергия; $(E - V)$ — кинетическая энергия; ψ — волновая функция, описывающая движение электрона.

Сама по себе волновая функция не имеет физического смысла, но ψ^2 или $\psi\psi^*$ — вероятность нахождения частицы (электрона) в единице объема; $\psi^2 dV$ — вероятность нахождения частицы (электрона) в элементарном объеме dV .

Если электрон где-нибудь существует, то вероятность найти его во всем пространстве:

$$\int_{(V)} \psi^2 dV = 1. \quad (1.26)$$

В этом случае говорят, что ψ — нормируемая функция.

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

— оператор Лапласа; x, y, z — декартовы координаты.

Оператор — это символ математических действий, которые нужно совершить, чтобы превратить одну функцию в другую. Операторы обладают определенными свойствами. Оператор L называется линейным, если справедливо

$$L(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1L\psi_1 + c_2L\psi_2. \quad (1.27)$$

Очевидно, что $L \equiv \frac{\partial}{\partial x}$ — линейный оператор; $L \equiv \sqrt{\quad}$ — нелинейный оператор.

Оператор называется самосопряженным, если выполняется соотношение

$$\int_{(V)} \psi_1 L\psi_2 dV = \int_{(V)} \psi_2 L\psi_1 dV. \quad (1.28)$$

Из математики известно, что $\frac{\partial}{\partial x}$ или $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ — самосопряженные операторы.

Преобразуем уравнение (1.25):

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad \text{или} \quad H\psi = E\psi, \quad (1.29)$$

где

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

— оператор Гамильтона.

Нетрудно показать, что H — линейный, самосопряженный оператор.

Решая уравнение Шредингера для атома водорода, получаем набор волновых функций, вид которых зависит от квантовых чисел. Каждая функция описывает стационарное состояние, отвечающее распределению вероятности нахождения электрона в пространстве. На рисунке 1.4 изображены граничные поверхности электронных облаков, внутри которых находится, например, 95% полного электронного заряда. Для $1s$ и $2s$ электронов это будет сфера с определенным радиусом.

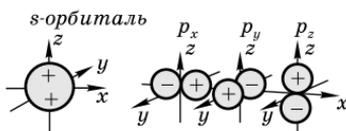


Рис. 1.4
Граничные поверхности s - и p -орбиталей атома

Если атом водорода находится в возбужденном состоянии, то главное квантовое число $n = 2$ и волновые функции, соответствующие этому состоянию, — $2s$ и $2p$. Отметим, что $\psi(p_x)$, $\psi(p_y)$ и $\psi(p_z)$ имеют в различных областях пространства различные знаки: «+» или «-».

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА САМОСГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ХАРТРИ — ФОКА

Как известно, уравнение Шредингера может быть точно решено только для водорода и водородоподобных ионов. Для реальных атомов надо использовать какие-то другие подходы и методы. Если можно было бы решить уравнение Шредингера для многоэлектронного атома, состоящего из n электронов, то нашлось бы выражение для волновой функции Φ , которая одновременно описывала бы поведение всех электронов в этом атоме $\Phi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ и полное значение энергии E , которое учитывало бы взаимодействие всех электронов между собой и каждого электрона с ядром атома. Так как эту функцию найти нельзя, то вводится одноэлектронное приближение. Предполагается, что каждый отдельный электрон в любом атоме или молекуле может быть описан своей собственной волновой функцией и каждому электрону соответствует

вполне определенное значение энергии. Это допущение не может быть строго обосновано. Для его доказательства необходимо было провести сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными. Такие расчеты можно провести в рамках метода самосогласованного поля (ССП).

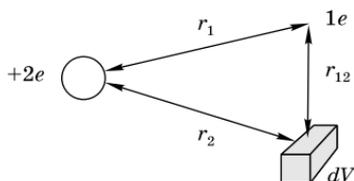


Рис. 1.5
Схематичное изображение
атома гелия
в рамках метода СПП

Рассмотрим самый простой многоэлектронный атом — гелий. Схема атома гелия представлена на рисунке 1.5.

Будем рассматривать движение первого электрона как частицы в электростатическом поле, которое создается ядром и полем второго электрона. Второй электрон считаем размазанным по всему пространству в виде электронного облака. Выделим элементарный объем dV . Вероятность нахождения второго электрона в нем равна $\psi_2^2 dV$, тогда $e\psi_2^2 dV$ — элементарный заряд, находящийся в этом объеме. Энергия взаимодействия первого электрона с элементарным зарядом в объеме dV :

$$dU_{1-2} = \frac{e(e\psi_2^2 dV)}{r_{12}}. \quad (1.30)$$

Для энергии взаимодействия первого электрона со вторым справедливо уравнение

$$U_{1-2} = \int_{(V)} \frac{e^2 \psi_2^2 dV}{r_{12}}. \quad (1.31)$$

Запишем уравнение Шредингера для первого электрона, движущегося в поле ядра и в поле, создаваемом вторым электроном:

$$\nabla^2 \psi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[E - \left(-\frac{2e^2}{r_1} \right) - U_{1-2} \right] \psi_1 = 0, \quad (1.32)$$

где $\left(-\frac{2e^2}{r_1} \right)$ — потенциальная энергия взаимодействия первого электрона с ядром.

Уравнение (1.32) содержит координаты только первого электрона. Чтобы решить данное уравнение, нужно найти значение U_{1-2} , а для этого необходимо знать волновую функцию ψ_2 . Волновая функция ψ_2 выбирается произвольно, исходя из общих физических и химических соображений. Допустим, что ψ_2 будет иметь тот же вид, что и $1s$ -орбиталь атома водорода, т. е. $\psi_2 = e^{-cr}$. Задав ψ_2 , по уравнению (1.31) рассчитываем U_{1-2} . Далее найденную функцию сферически усредняем, т. е. делаем сферически симметричной. Тогда получаем, что функция U_{1-2} зависит только от расстояния r_{12} и не зависит от угловых координат. Операция усреднения приводит к тому, что получаем решение уравнения Шредингера (1.32) в виде волновых функций, аналогичных найденным для атома водорода.

Решая уравнение Шредингера, находим значение функции ψ_1 , которая называется улучшенной функцией первого порядка. В отличие от $\psi_2 = e^{-cr}$, функция ψ_1 в какой-то степени учитывает взаимодействие между первым и вторым электронами.

Затем рассматриваем движение второго электрона в поле ядра и электронного облака, создаваемого первым электроном. Функция ψ_1 уже известна, поэтому нетрудно рассчитать значение

$$U_{2-1} = \int_{(V)} \frac{e^2 \psi_1^2 dV}{r_{12}}. \quad (1.33)$$

Записываем уравнение Шредингера для второго электрона:

$$\nabla^2 \psi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[E + \frac{2e^2}{r^2} - U_{2-1} \right] \psi_2 = 0. \quad (1.34)$$

Решив это уравнение, находим улучшенную функцию ψ_2 для второго электрона. Далее эти операции повторяем. Используя функцию ψ_2 , найдем U_{1-2} и ψ'_1 — улучшенную функцию второго порядка для первого электрона. Каждая последующая функция лучше предыдущей. Если найденные таким образом функции отличаются друг от друга меньше, чем на 5%, то считается, что эти функции само-

согласованны. В атоме гелия оба электрона одинаковы, и поэтому $\psi_1 = \psi_2$.

В результате расчета получим ψ_1 и E_1 , ψ_2 и E_2 . Полная энергия для атома He равна

$$E_{\text{He}} = E_1 + E_2 - U_{1-2}. \quad (1.35)$$

В уравнение (1.35) входит потенциальная энергия взаимодействия первого и второго электронов U_{1-2} , так как при расчетах E_1 и E_2 мы учитывали взаимодействие между электронами дважды.

Сопоставим результаты расчета с экспериментом. На практике не существует методов определения полной энергии. Возможно экспериментальное определение только потенциала ионизации. Для атома гелия потенциал ионизации можно выразить как

$$I = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}, \quad (1.36)$$

где E_{He^+} — энергия иона гелия (водородоподобного атома) находится прямым решением уравнения Шредингера; E_{He} — полная энергия, величина которой значительно больше I .

Поэтому, если ошибка в определении полной энергии составит около 1%, это даст ошибку в I около 5%. Расчеты для атома He дают ошибку в определении потенциала ионизации примерно 5...6%. Сопоставление расчетного значения с экспериментальным показало, что метод ССП соответствует опытным данным. Этот метод является наиболее точным и обоснованным в квантовой химии. Все сведения об атомах, их электронной структуре получены на основе этого метода. Полная волновая функция, описывающая поведение всех электронов в атоме, представляется в виде произведения одноэлектронных функций. В атоме He два электрона. $\psi_1(1)$ — волновая функция первого электрона с координатами x_1, y_1, z_1 ; $\psi_2(2)$ — волновая функция второго электрона с координатами x_2, y_2, z_2 . Кроме координат электронов, необходимо учитывать и спины электронов, т. е. волновая функция представляется в виде произведения координатной функции и спиновой $\alpha(1), \beta(2)$. Будем считать, что полная волно-

вая функция $\Phi_1 = \psi_1(1)\psi_2(2)$ учитывает и спиновые функции. Так как электроны тождественны и неразличимы, то обмен двух электронов местами не влияет на энергию системы. Следовательно, функция $\Phi_2 = \psi_1(2)\psi_2(1)$, включающая спиновые функции, тоже является решением уравнения Шредингера. Известно, что если две функции являются решениями дифференциального уравнения, то и их алгебраическая сумма также будет являться решением этого уравнения:

$$\Phi = \Phi_1 \pm \Phi_2 = \psi_1(1)\psi_2(2) \pm \psi_1(2)\psi_2(1). \quad (1.37)$$

Принцип Паули гласит, что для электрона полная волновая функция должна быть антисимметрична, т. е.

$$\Phi = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1). \quad (1.38)$$

Это выражение можно записать в виде определителя:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (1.39)$$

В общем виде для атома, содержащего n электронов, полная волновая функция имеет вид

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (1.40)$$

а полная энергия

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n, \quad (1.41)$$

где E_1, E_2 и т. д. — энергии отдельных электронов.

Если в определителе любые две строки одинаковы, то $\Phi = 0$. Следовательно, если электроны имеют одинаковые спины, то они должны иметь различные координаты, так как в противном случае $\Phi = 0$, и система не может существовать.

Таким образом, обобщая, можно сделать следующие выводы:

- методами квантовой химии всегда рассчитывается полная энергия, которую нельзя определить эксперимен-

тально, и по абсолютному значению эта величина много больше, чем экспериментально определяемые величины;

- в основе отталкивательного взаимодействия атомов лежит принцип Паули.

АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

При записи уравнения Шредингера в него должны входить координаты всех электронов и всех ядер, образующих молекулу. Чем больше неизвестных, тем сложнее решить уравнение. Атомы в молекуле движутся (находятся в колебательно-вращательном движении). Но известно, что масса атомов в несколько тысяч раз больше, чем масса электрона. Следовательно, можно считать, что электроны движутся в 100...1000 раз быстрее, чем ядра, т. е. в первом приближении движением ядер можно пренебречь и считать, что каждому мгновенному расположению ядер соответствует равновесная конфигурация распределения электронов. В этом и состоит адиабатическое приближение. На практике это приводит к тому, что задается (выбирается) межъядерное расстояние и для каждого заданного значения рассчитывается энергия связи.

Адиабатическое приближение нельзя использовать в двух случаях:

- при рассмотрении переходного состояния в химической кинетике, так как образование переходного комплекса соответствует максимуму энергии и ядра движутся со скоростями, сравнимыми с движением электронов;
- при рассмотрении некоторых высокосимметричных комплексов, которые могут существовать в нескольких равновесных конфигурациях, быстро переходящих одна в другую.

МЕТОД МО ЛКАО. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

В молекулах, как и в атомах, предполагается, что каждый электрон описывается своей волновой функцией, которая называется молекулярной орбиталью (МО). В отличие от атомных, МО являются многоцентровыми орбита-

лями, центры которых — ядра атомов. Электронное облако распределено по всей молекуле, а не локализовано около одного ядра.

Метод ССП нельзя непосредственно использовать для описания строения молекул, так как возникает математическая проблема, связанная с нахождением многоцентровых интегралов.

В связи с этим возникают две задачи:

1) как найти волновую функцию, описывающую поведение электрона в молекуле без решения уравнения Шредингера;

2) как использовать эту приближенную функцию для расчета энергии электронов.

Эти проблемы решает метод молекулярных орбиталей, составленных как линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО). Считаем, что каждый электрон в молекуле описывается своей волновой функцией φ и имеет собственное значение энергии, т. е. используем одноэлектронное приближение. Рассмотрим электрон в поле двух ядер A и B . Вблизи ядра A на него действует поле, создаваемое обоими ядрами, но основной вклад во взаимодействие вносит ядро A , поэтому состояние электрона здесь близко к тому, которое существует в атоме A . Его можно приближенно описать атомной орбиталью атома A ψ_A . Аналогично, вблизи ядра B состояние электрона приближенно описывается функцией ψ_B . Каждую из этих функций можно рассматривать как весьма приближенное частное решение уравнения Шредингера для электрона в молекуле AB . Более общим решением должна быть МО, являющаяся линейной комбинацией частных решений:

$$\varphi = c_1\psi_A + c_2\psi_B, \quad (1.42)$$

где c_1 и c_2 — вариационные коэффициенты.

c_1^2 и c_2^2 характеризуют вероятность нахождения электрона соответственно у атома A и B . Если $c_1^2 = c_2^2$ — связь ковалентная, если

$$\left. \begin{array}{l} c_1^2 \gg c_2^2 \\ c_2^2 \gg c_1^2 \end{array} \right\} \text{— связь ионная.}$$

Если в молекуле n атомов, то волновая функция для k -го электрона будет иметь вид

$$\varphi_k = c_{1k}\psi_{1k} + c_{2k}\psi_{2k} + \dots + c_{nk}\psi_{nk}. \quad (1.43)$$

Полная волновая функция, описывающая поведение всех k -электронов в молекуле из n атомов:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) & \dots & \varphi_k(n) \end{vmatrix}. \quad (1.44)$$

Для расчета полной энергии системы используем вариационный принцип. Запишем уравнение Шредингера в форме

$$H\varphi = E\varphi. \quad (1.45)$$

Умножим обе части этого уравнения на φ :

$$\varphi H\varphi = E\varphi^2. \quad (1.46)$$

Возьмем интеграл от обеих частей соотношения (1.46) по всему пространству, причем полную энергию E как постоянный параметр вынесем за знак интеграла. Тогда

$$E = \frac{\int \varphi H\varphi dV}{\int \varphi^2 dV}. \quad (1.47)$$

Уравнение (1.47) позволяет рассчитать энергию любого электрона, если известно точное значение φ . Если вместо истинной МО используют приближенную функцию, то по (1.47) рассчитывается какое-то значение энергии ε .

Вариационный принцип гласит: если функции $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k, \dots, \varphi_n$ — приближенные, то значения энергий, вычисленные по уравнению (1.47), $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots, \varepsilon_n$ всегда больше истинной величины. Причем если окажется, что, например, ε_k имеет минимальное значение, то это означает, что функция φ_k наиболее близка к истинной функции.

В методе МО ЛКАО не подбирают функцию произвольно, а используют линейную комбинацию АО. Чтобы функция φ была наиболее близка к истинной, значения $c_1, c_2,$

..., c_n выбирают из условия минимума энергии, а это значит, что

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_n} = 0. \quad (1.48)$$

Наиболее строгий подход — метод Рутана. Так же, как и в методе ССП, рассматриваются все электроны, входящие в состав молекул. Полная волновая функция составляется как определитель из отдельных одноэлектронных функций (1.44). Однако, в отличие от метода ССП, в методе Рутана варьируются не функции $\varphi_{1k}, \psi_{2k}, \dots, \psi_{nk}$, а коэффициенты c_1, \dots, c_n . Подбирают их так для каждой орбитали, чтобы выполнялось условие (1.48). Поэтому этот метод можно использовать при рассмотрении простых молекул, число электронов в которых меньше 30...40. Расчет по методу Рутана очень сложный, громоздкий, и сложность увеличивается с числом электронов в молекуле.

1.5. ВАЛЕНТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ СВЯЗЫВАЮЩИХ И РАЗРЫХЛЯЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

При использовании валентного приближения рассматриваются только валентные электроны. Это более грубый подход, так как при образовании связи в той или иной степени нужно учитывать все электроны, входящие в состав молекулы.

Для примера рассмотрим молекулярный ион водорода H_2^+ . Волновая функция, описывающая поведение электрона в данной молекуле:

$$\varphi = c_1 \psi_A + c_2 \psi_B, \quad (1.49)$$

где ψ_A — атомная орбиталь для электрона в поле первого атома водорода (A); ψ_B — в поле второго атома водорода (B).

Задача заключается в нахождении коэффициентов c_1 и c_2 так, чтобы они отвечали минимальному значению энергии. Используем вариационный принцип:

$$\varepsilon = \frac{\int_{(V)} \varphi H \varphi dV}{\int_{(V)} \varphi^2 dV}. \quad (1.50)$$

Подставив значение φ из (1.49) в (1.50), найдем, что

$$\varepsilon = \frac{\int_{(V)} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) H (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) dV}{\int_{(V)} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^2 dV}. \quad (1.51)$$

Упрощаем числитель уравнения (1.51), используя свойства оператора H , который является линейным и самосопряженным оператором:

$$\begin{aligned} & \int_{(V)} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) H (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) dV = \\ & = c_1^2 \int_{(V)} \psi_A H \psi_A dV + c_1 c_2 \int_{(V)} \psi_A H \psi_B dV + \\ & + c_1 c_2 \int_{(V)} \psi_B H \psi_A dV + c_2^2 \int_{(V)} \psi_B H \psi_B dV = \\ & = c_1^2 \alpha_A + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha_B. \end{aligned} \quad (1.52)$$

В уравнении (1.52)

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \int_{(V)} \psi_A H \psi_A dV; \quad \alpha_B = \int_{(V)} \psi_B H \psi_B dV; \\ \beta &= \int_{(V)} \psi_A H \psi_B dV = \int_{(V)} \psi_B H \psi_A dV. \end{aligned}$$

Проведем преобразование знаменателя уравнения (1.51), при этом учтем, что функции φ_A и φ_B нормированы:

$$\begin{aligned} & \int_{(V)} (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^2 dV = \\ & = c_1^2 \int_{(V)} \psi_A^2 dV + 2c_1 c_2 \int_{(V)} \psi_A \psi_B dV + c_2^2 \int_{(V)} \psi_B^2 dV = \\ & = c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2, \end{aligned} \quad (1.53)$$

где

$$S = \int_{(V)} \psi_A \psi_B dV. \quad (1.54)$$

Тогда уравнение (1.51) будет иметь вид

$$\varepsilon(c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2) = c_1^2\alpha_A + 2c_1c_2S + c_2^2\alpha_B. \quad (1.55)$$

Рассмотрим физический смысл обозначенных интегралов. Наиболее просто понять физический смысл параметра S , который называют интегралом перекрывания. Возьмем два изолированных атома с s -электронами (рис. 1.6).



Рис. 1.6
Граничные поверхности s -орбиталей двух невзаимодействующих атомов и при образовании молекулы

За пределами граничной поверхности атомной орбитали вероятность найти электроны мала. В точке 1 функция ψ_A имеет конечное значение, но $\psi_B \rightarrow 0$ и, следовательно, $\psi_A\psi_B \rightarrow 0$ и $S \approx 0$. В точке 2 $\psi_A \rightarrow 0$, ψ_B имеет конечное значение, но $\psi_A\psi_B \rightarrow 0$. Если образуется связь, то электронные облака перекрываются. В области перекрывания электронных облаков $\psi_A \neq 0$, $\psi_B \neq 0$, $\psi_A\psi_B \neq 0$ и $S \neq 0$. Следовательно, численное значение интеграла перекрывания S отличается от нуля только в области перекрывания электронных облаков. При полном перекрывании $S = 1$, при частичном — $0 < S < 1$. Таким образом, S — положительная дробная величина — является мерой перекрывания электронных облаков. α_A , α_B называют кулоновскими интегралами. Так как функции ψ_A и ψ_B нормированы, то можно записать

$$\alpha_A = \frac{\int_{(V)} \psi_A H_{\text{мол}} \psi_A dV}{\int_{(V)} \psi_A^2 dV}. \quad (1.56)$$

Если атом A изолированный, то согласно (1.47)

$$E_A = \frac{\int_{(V)} \psi_A H_{\text{ат}} \psi_A dV}{\int_{(V)} \psi_A^2 dV}. \quad (1.57)$$

Выражения (1.56) и (1.57) отличаются только оператором Гамильтона, поэтому в первом приближении можно считать, что $\alpha_A \approx E_A$. α_A называют кулоновским интегралом потому, что она на языке квантовой механики передает классическое кулоновское взаимодействие заряженных частиц.

Для молекулярного иона H_2^+ нетрудно получить выражение

$$\alpha_A = E_H - e^2 \int_{(V)} \frac{\psi_A^2 dV}{r_B}. \quad (1.58)$$

Из рисунка 1.7 видно, что в точке 1 значение ψ_A достаточно велико, но r_B также имеет большое значение, и поэтому отношение ψ_A^2/r_B мало. Аналогично в точке 2: значение ψ_A мало и поэтому член ψ_A^2/r_B опять мал. Значит,

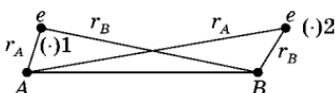


Рис. 1.7
Схематичное изображение молекулярного иона H_2^+

в первом приближении вторым членом в уравнении (1.58) можно пренебречь и α_A мало отличается от энергии электрона в атоме. α_A — величина отрицательная.

$$\beta = \int_{(V)} \psi_A H \psi_B dV$$

— резонансный интеграл. Он описывает то добавочное понижение энергии, которое возникает из-за возможности перехода электрона от ядра A к ядру B . Его вклад и определяет энергию химической связи: чем больше β , тем прочнее связь. Если $\beta = 0$, связи нет. β всегда величина отрицательная.

Находим значение коэффициентов c_1 и c_2 из условия минимума энергии. Для этого дифференцируем (1.55) по переменной c_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} (c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2) + \epsilon (2c_1 + 2c_2 S) = \\ = 2c_1 \alpha_A + 2c_2 \beta. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Из условия $\frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} = 0$ следует, что

$$\epsilon (2c_1 + 2c_2 S) = 2c_1 \alpha_A + 2c_2 \beta$$

или

$$c_1(\alpha_A - \varepsilon) + c_2(\beta - S\varepsilon) = 0. \quad (1.60)$$

Аналогично, дифференцируя по c_2 и учитывая, что $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0$, найдем, что

$$c_2(\alpha_B - \varepsilon) + c_1(\beta - S\varepsilon) = 0. \quad (1.61)$$

Имеем систему уравнений (1.60)...(1.61), которую называют системой вековых уравнений. Если ядра тождественные, то $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$. Решая систему (1.60)...(1.61), получим

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (1.62)$$

Уравнения (1.62) позволяют вычислить энергию каждого электрона, если известны волновые функции ψ_A и ψ_B . Если (1.62) подставим в систему (1.60)...(1.61), то получим, что ε_1 соответствует условию, когда $c_1 = c_2$, а ε_2 соответствует значению $c_1 = -c_2$.

Если функция φ нормирована, то

$$c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = 1. \quad (1.63)$$

Подставляя $c_1 = c_2$ в (1.63), получим

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}. \quad (1.64)$$

Если $c_1 = -c_2$, то

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (1.65)$$

В итоге энергии ε_1 соответствует связывающая орбиталь:

$$\varphi_1 = c_1\psi_A + c_2\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_A + \psi_B), \quad (1.66)$$

а энергии ε_2 соответствует разрыхляющая орбиталь:

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_A - \psi_B). \quad (1.67)$$

Оценим значения ε_1 и ε_2 . Обычно $S = 0,2 \dots 0,3$, т. е. в первом приближении можно принять, что $S \ll 1$. Тогда

$$\varepsilon_1 \approx \alpha + \beta; \varepsilon_2 \approx \alpha - \beta. \quad (1.68)$$

Как было отмечено выше, значение α мало отличается от энергии электрона в атоме. Так как $\alpha < 0$ и $\beta < 0$, то получим, что уровень энергии $\alpha + \beta$ лежит значительно ниже, а $\alpha - \beta$ — значительно выше, чем α (рис. 1.8).

Орбиталь φ_1 характеризует устойчивую связь, а φ_2 соответствует случаю, когда энергетический уровень в молекуле выше, чем в атоме, т. е. связь не образуется. Этим обусловлены названия связывающей и разрыхляющей орбиталей. Так как $S \neq 0$, расщепление будет несимметричным. Величина $(1 + S) > 1$, а $(1 - S) < 1$ и, следовательно, $|\varepsilon_1| < |\varepsilon_2|$.

Таким образом, если одинаковое количество электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях молекулы, то такая система оказывается неустойчивой, так как разрыхляющая орбиталь ослабляет связь сильнее, чем связывающая орбиталь упрочняет связь. Этот вывод имеет самое общее значение.

Уравнения (1.66) и (1.67) позволяют рассчитать значения φ_1 и φ_2 в любой точке пространства и построить граничную поверхность молекулярного облака. Так как функции ψ_A и ψ_B известны (например, их можно рассчитать по методу ССП), то можно вычислить интеграл S и функции φ_1 и φ_2 . Соединив линиями точки с одинаковыми значениями φ или φ^2 , для связывающей МО получим картину, представленную на рисунке 1.9.

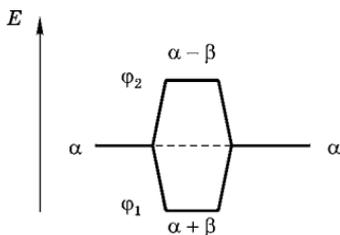


Рис. 1.8
Расщепление энергетических уровней при образовании молекулы из двух одинаковых атомов

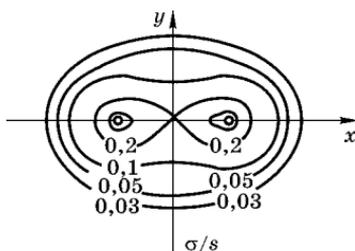


Рис. 1.9
Кривые равной плотности φ_1^2 для связывающей орбитали молекулы H_2^+ . Цифрами указаны значения φ_1^2

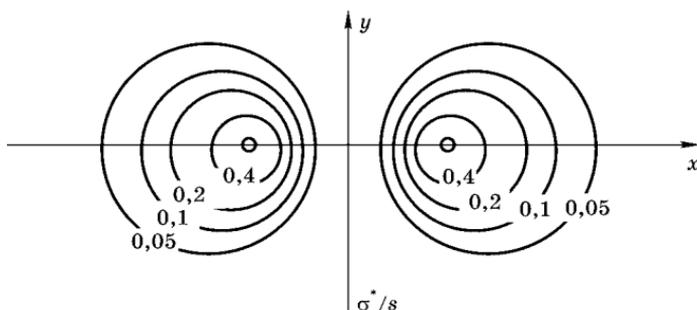


Рис. 1.10

Кривые равной плотности φ_2^2 для разрыхляющей орбитали молекулы H_2^+

Связь образуется потому, что между ядрами имеется избыточный отрицательный заряд, повышенная электронная плотность.

Для φ_2 картина будет другая (рис. 1.10). В данном случае электрон вытолкнут из межатомного пространства, электронная плотность в этой области понижена, в результате чего отталкивание ядер преобладает и молекула распадается на атомы.

Из изложенного выше можно сделать принципиально важный вывод: в рамках метода МО ЛКАО при образовании связи в молекуле из двух атомных орбиталей всегда образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали, причем разрыхляющая орбиталь ослабляет связь больше, чем связывающая укрепляет связь. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов, спины которых противоположны.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К АО ПРИ СОСТАВЛЕНИИ МО ПО МЕТОДУ МО ЛКАО

Необходимое условие образования связи — отличие интеграла перекрывания от значения, равного нулю. Чем полнее перекрываются атомные орбитали при образовании молекулярной орбитали, тем сильнее понижение энергии при переходе электрона с атомной на молекулярную

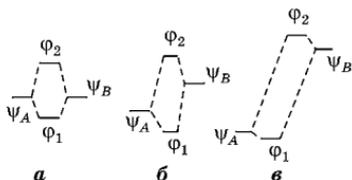


Рис. 1.11

Схема, иллюстрирующая образование связывающей φ_1 и разрыхляющей φ_2 орбиталей для гомоядерных молекул (а) и гетероядерных молекул (б, в). Схема (в) соответствует образованию несвязывающей орбитали

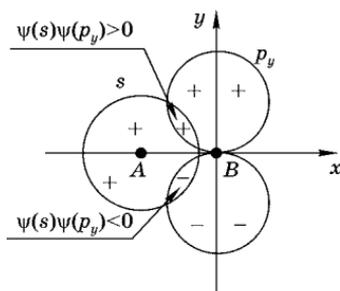


Рис. 1.12

Схема, иллюстрирующая обращение в нуль интеграла перекрывания s_{AB} при условии, что ψ_A и ψ_B — орбитали различной симметрии

орбиталь и тем прочнее связь, образующаяся в молекуле. Резонансный интеграл β является функцией S , и если $S \rightarrow 0$, то и $\beta \rightarrow 0$, и тогда $\varepsilon_1 = \alpha + \beta \rightarrow \alpha$. В этом случае связь в молекуле отсутствует.

Поэтому должны выполняться следующие условия:

1. Комбинируемые АО должны быть близки по энергиям. Это положение может быть строго доказано, но оно и так очевидно. Если АО атома A намного ниже по энергии, чем АО атома B , то, попав в область A , электрон не перейдет в область B , так как это будет энергетически невыгодно, а останется у ядра A , и молекулярная орбиталь практически не образуется (рис. 1.11).

2. При образовании молекулярной орбитали атомные орбитали должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся молекулы.

Покажем необходимость этого условия на примере. Совместим межъядерную ось с осью x системы координат. s - и p_y -орбиталь обладают различными свойствами симметрии относительно осей x и y .

Из рисунка 1.12 ясно видно, что благодаря различию в знаке двух частей p_y -орбитали подынтегральное выражение в $\int \psi_A \psi_B dV$ фактически имеет вид суммы двух

слагаемых, равных по величине и противоположных по знаку. Поэтому можно сказать, что интеграл перекрывания обращается в нуль в силу свойств симметрии. Если интеграл $\int_{(V)} \psi_A \psi_B dV$ тождественно обращается в нуль, то говорят, что функции ψ_A и ψ_B ортогональны.

КЛАССИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ФОРМА ГРАНИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МО

Молекулярные орбитали можно классифицировать по следующим признакам.

- По их симметрии относительно оси, связывающей центры атомов: σ - и π -орбитали.
- Орбитали, симметричные к операции поворота на 180° вокруг оси, связывающей центры атомов, называются σ -орбиталями, несимметричные орбитали называют π -орбиталями.

	$\varphi \equiv \psi_A(1s) + \psi_B(1s)$ $\varphi^* \equiv \psi_A(1s) - \psi_B(1s)$	$\sigma 1s$ $\sigma^* 1s$	
	$\varphi \equiv \psi_A(p_y) + \psi_B(p_y)$ $\varphi^* \equiv \psi_A(p_y) - \psi_B(p_y)$	$\pi_y 2p$ $\pi_y^* 2p$	
Атомарные орбитали	Молекулярные орбитали	Волновая функция	Обозначение

Рис. 1.13

Связывающие σ -, π - и разрыхляющие σ^* -, π^* -молекулярные орбитали и их образование из атомных орбиталей

- По связывающему и разрыхляющему характеру орбиталей: s -, p - — связывающие, s^* -, p^* - — разрыхляющие.

Иногда при записи орбитали указывают АО, из которых она построена: например $\sigma(2s)$ составлена из двух $2s$ -орбиталей. При рассмотрении молекул полезно знать форму граничной поверхности молекулярных орбиталей. Для ее получения нужно руководствоваться следующими правилами:

- связывающая орбиталь соответствует сложению орбиталей, а разрыхляющая — вычитанию;
- электронная плотность между атомами при сложении их АО будет максимальна, а при вычитании обращается в нуль.

Для выполнения этих условий необходимо при составлении МО учитывать знаки исходных АО в различных областях пространства.

На рисунке 1.13 показано образование МО из двух $1s$ -орбиталей $42p_y$ -орбиталей. При их сложении $1s$ образуется связывающая σ -орбиталь, при вычитании — разрыхляющая σ^* -орбиталь. При сложении и вычитании двух p_y -орбиталей образуются соответственно связывающая и разрыхляющая π -орбитали.

1.6. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Квантово-механические расчеты, проводимые в рамках метода МО ЛКАО, дают возможность получить последовательность, в которой возрастают энергии молекулярных орбиталей. Эту последовательность можно получить и опытным путем из молекулярных спектров, так как первый потенциал ионизации близок к энергии молекулярной орбитали. Согласно квантово-механическим расчетам расположение молекулярных орбиталей по их энергиям следующее:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma_x 2p < \pi_y 2p = \\ &= \pi_z 2p < \pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p < \sigma_x^* 2p < \dots \end{aligned} \quad (1.69)$$

Возникает вопрос, почему не берем смешанные орбитали, например $\sigma(1s, 2s)$? Энергии $1s$ и $2s$ АО сильно отличаются друг от друга, и поэтому перекрывание их электронных облаков неэффективно.

В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали располагаются два электрона, спины которых противоположны.

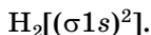
Под порядком связи (n) понимают полуразность электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

Используя последовательность (1.69), нетрудно записать электронную структуру и предсказать некоторые свойства молекулы.

Примеры

Молекула H_2 .

Два электрона располагаются на первой МО:



Для молекулы H_2 :

$$n = \frac{2-0}{2} = 1.$$

Для молекулярного иона водорода H_2^+ электронная формула будет

$$[(\sigma 1s)] \text{ и } n = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}.$$

Такая молекула устойчива и обладает парамагнитными свойствами, так как имеет один неспаренный электрон.

Возбужденная молекула H_2^* , которая образуется при поглощении кванта света $H_2 \xrightarrow{h\nu} H_2^*$, имеет структуру $H_2^*[(\sigma 1s)(\sigma^* 1s)]$ и порядок связи $n = \frac{1-1}{2} = 0$, т. е. молекула неустойчива, диссоциирует на атомы.

Молекула He_2 . В такой молекуле должно быть четыре электрона, и электронная структура: $[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2]$, порядок связи $n = 0$.

Если в молекуле одинаковое число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, то разрыхляющие

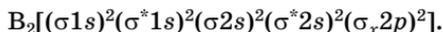
электроны разрыхляют связь больше, чем связывающие связывают, и молекула He_2 не существует. При образова-

нии молекулярного иона He_2^* порядок связи $n = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$.

Молекулярный ион существует, он возникает в газоразрядных трубках, наполненных гелием. Молекула He_2^* в электронно-возбужденном состоянии имеет структуру

$\text{He}_2^*[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)(\sigma 2s)]$ и порядок связи $n = \frac{3-1}{2} = 1$. Молекула He_2^* существует, удалось даже измерить ее параметры: $r_e = 1,08 \cdot 10^{-10}$ м, $\omega = 1627 \cdot 10^2$ м⁻¹.

Молекула B_2 . В этой молекуле 10 электронов, и электронная структура следующая:



Согласно этой структуре молекула является диамагнетиком. На самом деле молекула обладает парамагнитными свойствами, т. е. должны быть неспаренные электроны.

Чтобы объяснить это явление, необходимо уточнить энергетическую схему на основе самой же теории МО ЛКАО.

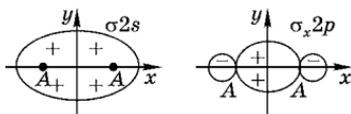


Рис. 1.14
Граничные поверхности молекулярных орбиталей $\sigma 2s$ и $\sigma_x 2p$

Рассмотрим симметрию орбиталей $\sigma 2s$ и $\sigma_x 2p$ (рис. 1.14).

Орбитали $\sigma 2s$ и $\sigma_x 2p$ симметричны относительно поворота вокруг осей x и y . И если будут близки энергии этих орбиталей, то будет эффективной их линейная комбинация, при которой образуются новые связывающая и разрыхляющая орбитали ϕ_1 и ϕ_2 . Может оказаться (рис. 1.15), что уровень новой орбитали ϕ_2 выше, чем энергия МО $\pi_y 2p = \pi_z 2p$, и поэтому сначала будет происходить заполнение именно этих орбиталей.

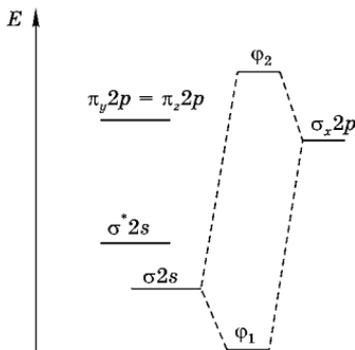


Рис. 1.15
Схема расположения МО по энергиям

Для всех легких атомов, включая азот, при образовании гомоядерных молекул будет наблюдаться такое расщепление и орбитали $\pi_y 2p = \pi_z 2p$ будут заполняться раньше, чем $\sigma_x 2p$ орбитали, т. е. для молекул $\text{H}_2 \dots \text{N}_2$ энергетические уровни располагаются в следующей последовательности:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi_y 2p = \\ &= \pi_z 2p < \sigma_x 2p < \dots \end{aligned} \quad (1.70)$$

Тогда электронная структура молекулы B_2 будет следующей:

$$\text{B}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi_y 2p = \pi_z 2p)^2],$$

и порядок связи $n = \frac{6-4}{2} = 1$. Молекула содержит два неспаренных электрона на орбиталях $\pi_y 2p$ и $\pi_z 2p$ и поэтому парамагнитна.

Аналогичная структура наблюдается и для молекулы N_2 :

$$\text{N}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi_y 2p = \pi_z 2p)^4(\sigma_x 2p)^2]$$

и

$$n = \frac{10-4}{2} = 3.$$

Молекула O_2 . Молекула кислорода парамагнитна. Этот факт смогла объяснить только теория МО ЛКАО. Запишем структуру этой молекулы по схеме (1.69):

$$\begin{aligned} \text{O}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma_x 2p)^2 \\ (\pi_y 2p = \pi_z 2p)^4(\pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p)^2]. \end{aligned}$$

Порядок связи $n = \frac{10-6}{2} = 2$. Если удалить один электрон с разрыхляющей орбитали, образуется молекулярный ион O_2^+ , порядок связи станет $n = 2,5$. Если же присоединить к молекуле кислорода два электрона, то образуется молекулярный ион O_2^- с порядком связи, равным единице. Избыточные электроны размещаются на разрыхляющих орбиталях $\pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p$, прочность связи уменьшается. Молекулярный ион O_2^- — диамагнетик.

Молекула F_2 имеет электронную структуру:

$$F_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma_x 2p)^2 \\ (\pi_y 2p = \pi_z 2p)^4(\pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p)^4]$$

и $n = \frac{10-8}{2} = 1$.

Порядок связи в молекуле такой же, как в молекуле H_2 , но если сопоставить их энергии диссоциации, то

$$D_{F_2} \approx 150 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad D_{H_2} = 450 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

т. е. связь в молекуле H_2 примерно в 3,5 раза более прочная. Это объясняется тем, что чем больше в молекуле разрыхляющих электронов, тем слабее связь. По этой причине не образуются гомоядерные молекулы, состоящие из тяжелых атомов.

Таким образом, теория МО ЛКАО позволяет определить и предсказать многие свойства гомоядерных молекул.

1.7. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛАХ

При рассмотрении гетероядерных молекул использовать выше рассмотренную последовательность МО (1.69)... (1.70) уже нельзя. Причина заключается в том, что энергия атомных орбиталей зависит от заряда ядра атома, поэтому энергии АО в гетероядерных молекулах могут существенно отличаться друг от друга.

При описании гетероядерных молекул используется принцип изоэлектронности. Сущность его заключается в том, что для каждой гетероядерной молекулы можно записать ее электронный аналог, т. е. гомоядерную молекулу с таким же числом электронов. При этом считается, что и основные свойства этих молекул должны быть одинаковы. Например, молекула CO содержит 14 электронов. Аналог — молекула N_2 . Можно ожидать, что и в молекуле CO будет тройная связь. Поэтому молекула CO должна

быть устойчива. Действительно, молекула CO наиболее прочная из всех двухатомных молекул. Если сравним межъядерные расстояния и энергии диссоциации и дипольные моменты молекул CO и N₂, то обнаружим сходство в этих свойствах:

$$r_e(\text{CO}) = 0,112 \text{ нм}; D_{\text{CO}} = 1071 \text{ кДж/моль}; \mu_{\text{CO}} \approx 0;$$

$$r_e(\text{N}_2) = 0,109 \text{ нм}; D_{\text{N}_2} = 942 \text{ кДж/моль}; \mu_{\text{N}_2} = 0.$$

В то же время существует и принципиальная разница в свойствах CO и N₂. Молекула CO легко вступает во взаимодействие с металлами и образует карбонилы, например Cr(CO)₆. Молекула N₂ неактивна.

Разница обусловлена тем, что заряды ядер C и O различны, поэтому электроны в атоме кислорода связаны более прочно с ядром, чем в атоме углерода. Соответствующие уровни АО в атоме кислорода лежат ниже, чем в атоме углерода (рис. 1.16).

Энергии электронов 1s у атома углерода и кислорода отличаются друг от друга, следовательно, и комбинация их будет неэффективна. Орбитали в гетероатомных молекулах нумеруются. 1σ_n, 2σ_n, 3σ_n — несвязывающие орбитали или *n*-орбитали. Уровни 2s атома углерода и 2p атома кислорода близки, и поэтому образуется связывающая 4σ-орбиталь. Из 2p-орбиталей атомов углерода и кислорода образуются две связывающие π-орбитали, на которых находятся четыре электрона, так как связь в молекуле CO тройная. Молекула CO неполярная, и поэтому оставшиеся два электрона должны находиться на несвязывающей орбитали атома C (5σ_n), чтобы скомпенсировать избыточный отрицательный заряд у атома кислорода, который возникает за счет орбиталей 1σ_n и 3σ_n и смещения орбиталей 1π_y = 1π_z и 4σ_n к кислороду из-за

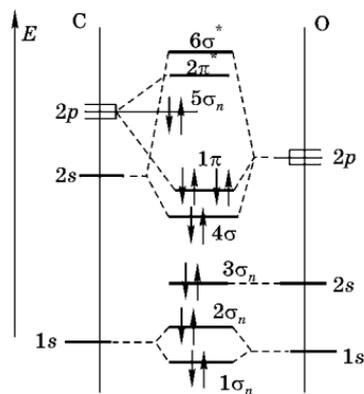


Рис. 1.16
Схема заполнения МО
в молекуле CO

Из 2p-орбиталей атомов углерода и кислорода образуются две связывающие π-орбитали, на которых находятся четыре электрона, так как связь в молекуле CO тройная. Молекула CO неполярная, и поэтому оставшиеся два электрона должны находиться на несвязывающей орбитали атома C (5σ_n), чтобы скомпенсировать избыточный отрицательный заряд у атома кислорода, который возникает за счет орбиталей 1σ_n и 3σ_n и смещения орбиталей 1π_y = 1π_z и 4σ_n к кислороду из-за

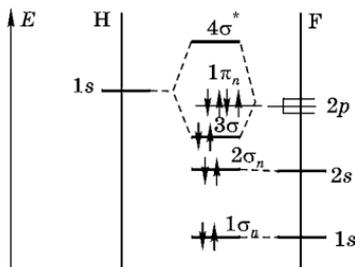


Рис. 1.17
Схема образования МО
в молекуле HF

его большего сродства к электрону, чем у атома углерода. Наличие несвязывающей $5\sigma_n$ -орбитали и обуславливает способность молекулы CO вступать во взаимодействие с металлами, образуя карбонилы.

Рассмотрим молекулу HF. Электронные конфигурации атомов: H[1s] и F[$1s^2 2s^2 2p^5$]. Можно считать, что все элект-

роны фтора, кроме $2p_x$, сохраняют свой атомный характер, т. е. $1s$ и $2s$ орбитали не комбинируют с $1s$ орбиталью атома H вследствие большого отличия от нее по энергии, а орбитали $2p_y$ и $2p_z$ — вследствие отличия от нее по симметрии. Следовательно, $1\sigma_n$, $2\sigma_n$, $1\pi_{yn} = 1\pi_{zn}$ — несвязывающие орбитали (рис. 1.17). Основной вклад в химическую связь вносит пара электронов, расположенных на связывающей орбитали 3σ . Состояние электронов на этой орбитали по методу МО ЛКАО описывается волновой функцией:

$$\varphi = c_1\psi_{\text{H}}(1s) + c_2\psi_{\text{F}}(2p_x),$$

причем $c_2 > c_1$, так как связь в молекуле HF полярная.

1.8. СТРОЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В РАМКАХ МЕТОДОВ МО ЛКАО И ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС). ГИБРИДИЗАЦИЯ

При составлении молекулярных орбиталей многоатомных молекул используются те же принципы, что и для двухатомных молекул: орбитали должны несильно отличаться по энергиям и обладать одинаковой симметрией, т. е. $S \neq 0$. Чтобы построить молекулярные орбитали в случае многоатомной молекулы, необходимо:

- знать структуру молекулы (линейная, октаэдр и т. д.). Ее определяют на основе экспериментальных данных или теоретических расчетов;

- знать (выбрать) высшие занятые и свободные близкие по энергиям атомные орбитали у центрального атома. Обычно используют валентное приближение, т. е. учитывают только валентные электроны;
- учитывать симметрию атомных орбиталей центрального атома и атомных орбиталей лигандов. На практике составляют групповые орбитали из АО лигандов той же симметрии, что и АО центрального атома;
- составить МО как алгебраическую сумму из АО центрального атома и соответствующей групповой орбитали.

Рассмотрим вопрос об образовании МО на примере простейшей молекулы BeH_2 . Известно, что молекула BeH_2 линейна.

Атом бериллия имеет следующую электронную структуру: $\text{Be}[1s^2 2s^2]$. При образовании молекулы атом бериллия находится в электронно-возбужденном состоянии: $\text{Be}^*[1s^2 2s 2p]$. Тогда в образовании связи могут участвовать два электрона центрального атома: $2s$ и $2p$.

Составляем групповые орбитали из АО лигандов, т. е. атомов водорода. Атомы водорода, которые обозначим как $\text{H}_{(1)}$ и $\text{H}_{(2)}$, имеют атомные орбитали $\psi'(1s)$ и $\psi''(1s)$. У атома Be одна орбиталь $\psi(2s)$ — сферически симметрична и поэтому групповая орбиталь двух атомов водорода, обладающая той же симметрией, что $\psi(2s)$, будет $\psi'(1s) + \psi''(1s)$. Вторая орбиталь у атома Be — $\psi(2p_x)$. Групповая водородная орбиталь, обладающая такой же симметрией, что и $\psi(2p_x)$, будет представлять разность орбиталей $\psi'(1s) - \psi''(1s)$ (см. рис. 1.18).

Составляем связывающие МО как алгебраическую сумму АО центрального атома Be и соответствующей групповой орбитали:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \psi(2s) + c_1[\psi'(1s) + \psi''(1s)]; \\ \varphi_2 &= \psi(2p_x) + c_2[\psi'(1s) - \psi''(1s)].\end{aligned}\tag{1.71}$$

Аналогичным образом составляем разрыхляющие орбитали:

$$\begin{aligned}\varphi_1^* &= \psi(2s) - c_1[\psi'(1s) + \psi''(1s)]; \\ \varphi_2^* &= \psi(2p_x) - c_2[\psi'(1s) - \psi''(1s)].\end{aligned}\tag{1.72}$$

Формы граничных поверхностей связывающих орбиталей (рис. 1.19) легко получить, складывая соответствующие АО, представленные на рисунке 1.18.

Полученные МО позволяют сделать некоторые выводы о свойствах молекулы BeH_2 :

- всего в молекуле четыре валентных электрона, которые располагаются на связывающих орбиталях φ_1 и φ_2 , поэтому молекула должна быть устойчива;
- форма граничных поверхностей орбиталей φ_1 и φ_2 различна, и поэтому различны и энергии электронов на орбиталях φ_1 и φ_2 . Прочность связи зависит от перекрывания электронных облаков, а перекрывание зависит от формы МО. Отсюда следует вывод, что такая молекула должна иметь два потенциала ионизации, что и было обнаружено экспериментально.

Можно показать, что метод валентных связей является частным случаем метода МО. Если функции φ_1 и φ_2 являются решениями уравнения Шредингера, то и их алгебраическая сумма тоже будет решением этого уравнения. Предположим, что

$$c_1 = c_2 = c. \quad (1.73)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= \varphi_1 + \varphi_2 = [\psi(2s) + \psi(2p_x)] + 2c\psi'(1s); \\ \varphi_4 &= \varphi_1 - \varphi_2 = [\psi(2s) - \psi(2p_x)] + 2c\psi''(1s). \end{aligned} \quad (1.74)$$

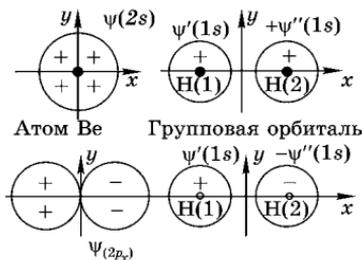


Рис. 1.18

Атомные орбитали атома бериллия $\psi(2s)$ и $\psi(2p_x)$ и групповые орбитали двух атомов водорода $\psi'(1s) \pm \psi''(1s)$

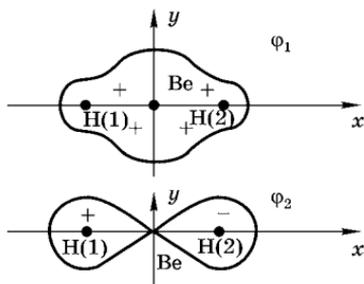


Рис. 1.19

Граничные поверхности МО для молекулы BeH_2 , составленные в рамках метода МО ЛКАО

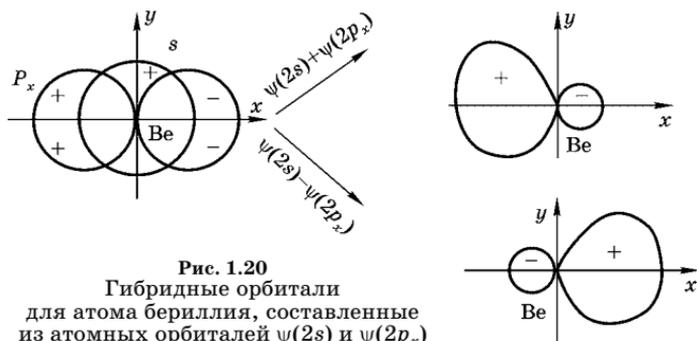


Рис. 1.20
Гибридные орбитали
для атома бериллия, составленные
из атомных орбиталей $\psi(2s)$ и $\psi(2p_x)$

Орбитали $\psi(2s) + \psi(2p_x)$ и $\psi(2s) - \psi(2p_x)$ — гибридные орбитали атома Ве (рис. 1.20).

Следовательно, МО ϕ_3 и ϕ_4 составлены из одной гибридной орбитали атома бериллия и соответствующей атомной орбитали атома водорода. Каждая связь образована двумя электронами и локализована между двумя атомами Ве и Н. Обе связи строго эквивалентны. Все эти положения и составляют основу метода ВС. Следовательно, в рамках метода МО ЛКАО мы пришли к тому же выводу, что и в рамках метода ВС. Поэтому можно считать, что метод ВС является частным случаем МО ЛКАО. Он выполняется, когда $c_1 = c_2 = c$. Однако, в отличие от метода валентных связей, в методе МО ЛКАО каждый электрон на связывающей орбитали может находиться вблизи любого атома, входящего в состав молекулы. Так, в молекуле ВеН_2 электроны, находящиеся на орбиталях ϕ_1 и ϕ_2 (рис. 1.19), находятся вблизи атома Ве и атомов водорода $\text{Н}_{(1)}$ и $\text{Н}_{(2)}$. Так как в рамках метода ВС гибридные орбитали строго эквивалентны, то энергия диссоциации связи должна быть одна и та же. Колебательные характеристики каждой связи должны быть тоже одинаковы. Все это подтверждается экспериментально. Следовательно, метод ВС удобно использовать для описания многоэлектронных свойств молекул. Но метод ВС нельзя использовать для описания одноэлектронных свойств молекул, так как в этом случае получается, что потенциалы ионизации обеих связей должны быть одинаковы, а это не соответствует эксперименту.

1.9. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При определении пространственного строения молекул используются три подхода:

- количественные расчетные методы по МО ЛКАО;
- методы ВС с использованием понятия гибридизации;
- метод Гиллеспи.

Количественные расчеты по методу МО ЛКАО — наиболее строгий подход. При расчетах задают молекулы с произвольной конфигурацией и рассчитывают полные энергии для таких структур. Затем выбирают структуру с минимальным значением энергии. Такая структура и будет соответствовать действительности.

Такой метод очень сложен и его можно использовать только для простых молекул.

Основная идея метода ВС: связь локализована в пределах двух атомов. При образовании гибридных орбиталей форма их изменяется (см. рис. 1.20), что и приводит к изменению валентного угла. С понятием гибридных орбиталей подробно знакомятся в курсах общей и органической химии.

Метод гибридных орбиталей может описать известные экспериментальные данные, но не позволяет предсказать структуру новой молекулы, для которой такие данные отсутствуют.

Метод Гиллеспи — чисто качественный, но единственный метод, позволяющий, не проводя трудоемких расчетов, получить представления о структуре молекул. Метод основан на фундаментальных представлениях квантовой химии. Рассматривается валентное приближение, т. е. только валентные электроны. При описании пространственной структуры молекулы по методу Гиллеспи используется геометрический принцип. Имеется число точек, которое определяется числом связей и неподеленных пар электронов и их нужно расположить в пространстве таким образом, чтобы они были максимально удаленными друг от друга. Предполагается, что неподеленные пары электронов отталкиваются друг от друга больше, чем не-

Таблица 1.2

Структура молекул, определенная по методу Гиллеспи

Значения n и m	Структура молекулы	Пример
$n = 2, m = 0$	Линейная	BeH_2
$n = 2, m = 1$	Угловая с углом, меньшим 120°	SnCl_2
$n = 2, m = 2$	Угловая с углом, меньшим 109°	H_2O
$n = 2, m = 3$	Линейная	Xe_2O
$n = 3, m = 0$	Плоский треугольник	$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3$
$n = 3, m = 1$	Искаженная треугольная пирамида	NH_3
$n = 4, m = 0$	Тетраэдр, $\alpha = 109^\circ$	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
$n = 4, m = 1$	Искаженная треугольная пирамида	SF_4
$n = 4, m = 2$	Плоский квадрат	XeF_4
$n = 5, m = 0$	Треугольная бипирамида	PCl_5
$n = 5, m = 1$	Четырехугольная пирамида	IF_5
$n = 6, m = 0$	Правильный октаэдр	$\text{Cr}(\text{CO})_6$

поделенная пара и связь, а неподеленная пара и связь отталкиваются больше, чем две связи. Эта идея базируется на принципе Паули, согласно которому электроны с одинаковыми спинами должны быть пространственно разделены. Метод используется для описания молекул с ковалентными или полярными связями, но если связь ионная, то структура может быть другой, чем предсказано в рамках метода Гиллеспи.

Рассмотрим молекулу AX_nE_m , где A — центральный атом, X — лиганд, E — неподеленная пара электронов, m — число неподеленных пар, n — число лигандов связей. Структура молекул, определенная по методу Гиллеспи, представлена в таблице 1.2.

В качестве лигандов могут выступать группы атомов, например CH_3 , и таким образом удастся рассмотреть структуру сложных молекул. Метод Гиллеспи — единственный метод в квантовой химии, который позволяет без сложных расчетов качественно предсказать структуру молекул.

1.10. МЕТОД ХЮККЕЛЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К СОПРЯЖЕННЫМ СИСТЕМАМ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИАГРАММЫ

Метод Хюккеля — качественный метод, наиболее упрощенный вариант метода МО ЛКАО. Рассмотрим этот метод на примере молекулы бутадиена. При его применении делаются следующие допущения:

1. Условно электронную плотность разделяют на электронную плотность локализованных σ -орбиталей и делокализованных π -орбиталей, причем

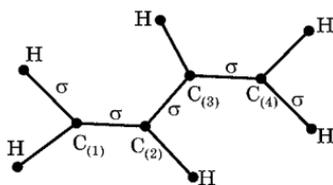


Рис. 1.21
Структура молекулы бутадиена. π -электроны расположены перпендикулярно плоскости рисунка

σ - и π -орбитали рассматриваются независимо друг от друга. Структура молекулы бутадиена определяется σ -связями, а π -электроны образуют единую сопряженную систему, расположенную перпендикулярно плоскости молекулярного остова (рис. 1.21).

Это приближение является достаточно обоснованным, так

как σ - и π -электроны имеют различную симметрию, и поэтому комбинация их не может быть эффективна. Но это справедливо только в первом приближении, так как реальная молекула находится в колебательном движении, вследствие которого происходит изменение структуры молекулы и возможно перекрывание σ - и π -орбиталей.

2. Связь π -электронов делокализована, любой π -электрон может находиться у любого атома углерода. Молекулярная орбиталь — одноэлектронная волновая функция — составляется в виде линейной комбинации АО:

$$\varphi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4, \quad (1.75)$$

где $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ — АО атомов углерода. Коэффициенты c_1, c_2, c_3, c_4 находятся по вариационному принципу:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_3} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_4} = 0. \quad (1.76)$$

Для упрощения дальнейших расчетов делают следующие допущения:

- все интегралы перекрывания малы, т. е. $S \ll 1$;
- все кулоновские интегралы равны между собой, т. е. все потенциалы ионизации одинаковы:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4. \quad (1.77)$$

Это допущение не является строгим. При более точных расчетах необходимо было бы считать, что

$$\alpha_1 = \alpha_4 \text{ и } \alpha_2 = \alpha_3; \quad (1.78)$$

- резонансные интегралы между соседними атомами равны $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34}$, а между несоседними атомами равны нулю, т. е. $\beta_{23} = \beta_{14} = \beta_{24} = 0$.

В итоге находят коэффициенты c_1, c_2, c_3, c_4 и значения энергии. Для молекулы бутадиена получают две связывающие орбитали:

$$\varphi_1 = 0,372\psi_1 + 0,602\psi_2 + 0,602\psi_3 + 0,372\psi_4$$

с энергией

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,618\beta \quad (1.79)$$

и

$$\varphi_2 = 0,602\psi_1 + 0,372\psi_2 - 0,372\psi_3 + 0,602\psi_4$$

с энергией

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0,618\beta. \quad (1.80)$$

Аналогично получают разрыхляющие орбитали φ_3^* и φ_4^* . В молекуле бутадиена четыре электрона, и они будут находиться на связывающих орбиталях φ_1 и φ_2 .

Возникает вопрос: как использовать эти МО для определения физико-химических свойств молекул?

В квантовой химии вводятся понятия: π -электронная плотность, порядок π -связи, индекс свободной валентности.

π -электронная плотность (q) характеризует эффективный отрицательный заряд у атома, иначе говоря, это доля заряда электрона, которая находится у данного атома.

Функция ϕ нормирована и, следовательно,

$$\int_{(V)} \phi^2 dV = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 + \sum c_i c_j \int_{(V)} \psi_i \psi_j dV = 1.$$

Так как ранее мы предположили, что $S \ll 1$, то значения функции $\sum c_i c_j \int_{(V)} \psi_i \psi_j dV$ мало и им можно пренебречь. Тогда получим, что

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1. \quad (1.81)$$

Отсюда следует, что c^2 характеризует вероятность нахождения электрона у данного атома. Если $c_1^2 \gg c_2^2, \dots, c_n^2$, то электрон находится у первого атома углерода, а если коэффициенты одинаковы, то электроны распределены равномерно. Заряд каждого электрона равен e . Тогда заряд, находящийся у атома r , равен ec_r^2 . Если считать, что на каждой орбитали находятся два электрона, то π -электронная плотность у атома $r - 2ec_r^2$.

Если рассматривается не одна, а несколько МО, охватывающих те же самые атомы, то суммарная электронная плотность у атома r :

$$q_r = \sum v c_{ir}^2, \quad (1.82)$$

где v — заселенность орбитали; $v = 0$; $v = 1$ или $v = 2$; r — номер атома; i — номер МО.

Для бутадиена электронная плотность у первого атома равна $q_1 = 2e(0,372^2 + 0,602^2) = e$. Заряд на всех атомах углерода в молекуле бутадиена одинаковый и равен единице. Этого и следовало ожидать, потому что мы ранее приняли, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$. Если в молекуле есть гетероатомы, то α будут иметь разные значения и π -электронная плотность у различных атомов будет различна. Чем больше значение q_r , тем легче взаимодействует данный атом с положительно заряженными ионами или отрицательно заряженными молекулами. π -электронная плотность изобра-

жается в виде цифры у атома на молекулярной диаграмме, если ее значение отличается от 1. π -электронная плотность используется для расчета дипольных моментов.

Порядок π -связи. Прочность связи между атомами 1 и 2 определяется интегралом перекрывания.

$$S_{12} = c_1 c_2 \int \psi_1 \psi_2 dV.$$

Чем больше произведение коэффициентов c_1 и c_2 , тем больше интеграл перекрывания и тем прочнее связь. Это произведение $c_1 c_2$ называют парциальным порядком связи.

Если $c_1 \approx 1$, то $c_2 \rightarrow 0$, так как

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots = 1 \text{ и } c_1 c_2 \rightarrow 0.$$

Порядок связи между атомами r и s :

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^m \nu c_{ir} c_{is}, \quad (1.83)$$

где $\nu = 1$ или $\nu = 2$ — число электронов на орбитали; i — номер орбитали.

Например,

$$p_{12} = 2(c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22} + c_{31}c_{32} + \dots + c_{m1}c_{m2}).$$

В бутадиене порядок связи между первым и вторым атомами углерода:

$$p_{12} = 2(0,372 \cdot 0,602 + 0,602 \cdot 0,372) = 0,896,$$

между вторым и третьим атомами:

$$p_{23} = 2(0,602 \cdot 0,602 - 0,372 \cdot 0,372) = 0,448.$$

Порядок σ -связи равен единице. Полный порядок связи:

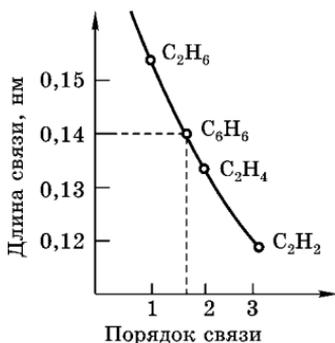
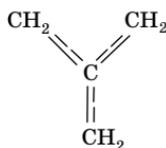


Рис. 1.22
Зависимость длины связи от порядка связи

$$P_{rs} = p_{rs} + 1. \quad (1.84)$$

Чем прочнее связь, тем больше интеграл перекрывания, тем меньше расстояние между атомами, т. е. тем короче связь. Существует корреляция между порядком связи и ее длиной (см. рис. 1.22). По такому калибровочному графику можно найти длину связи, рассчитав величину p_{rs} . Порядок π -связи характеризует длину связи, ее прочность и реакционную способность. Порядок связи изображается на молекулярных диаграммах цифрой над связью.

Индекс свободной валентности. При объяснении реакционной способности используют понятие индекса свободной валентности. Принимается, что максимальное число σ - и π -связей, вернее, сумма порядков связей, в которых может участвовать атом углерода, $N_{\max} = 4,732$. Такая возможность реализуется в гипотетическом радикале триметиленметана у центрального атома C:



Он участвует в образовании трех σ - и трех π -связей.

Порядок каждой из π -связей согласно расчету равен $\frac{\sqrt{3}}{3}$.

Тогда $N_{\max} = 3 + 3(\sqrt{3}/3) = 4,732$.

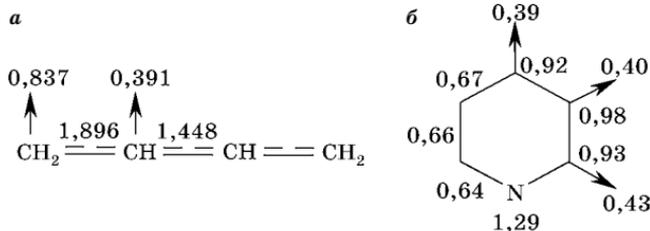


Рис. 1.23
Молекулярные диаграммы:
а — бутадиена; б — пиридина.

Индекс свободной валентности равняется разнице между максимально возможным количеством связей атома углерода и осуществленным количеством связей.

Если атом r в молекуле имеет N_r -связей, то у него имеется свободная валентность:

$$F_r = N_{\max} - \left(\sum p_{rs} + \sum \sigma \right). \quad (1.85)$$

Понятие индекса свободной валентности неприменимо для атомов, участвующих в образовании только σ -связей, как, например, в молекуле этана. Индекс свободной валентности указывает на реакционную активность атомов углерода в реакциях присоединения к ним радикалов. Чем выше индекс свободной валентности, тем более высока химическая активность атома углерода. На молекулярных диаграммах F указывается у конца стрелки, проведенной от атома углерода (рис. 1.23).

ГЛАВА ВТОРАЯ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

2.1. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ

В отсутствие внешнего электрического поля центры тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов в молекуле могут не совпадать друг с другом. Такие молекулы обладают постоянным электрическим дипольным моментом и называются полярными.

По определению диполь — это система двух разноименных одинаковых зарядов q и $-q$, находящихся друг от друга на расстоянии l .

Дипольный момент молекулы:

$$\mu = q \cdot l. \quad (2.1)$$

Если в отсутствие внешнего электрического поля молекула не обладает постоянным дипольным моментом ($\mu = 0$), то такая молекула называется неполярной.

При помещении молекулы в электрическое поле происходит изменение электронного распределения в молекуле и возникает индуцированный (наведенный) дипольный момент. Когда накладывается не очень сильное внешнее поле, индуцированный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$ пропорционален напряженности электрического поля E . В этом случае

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \varepsilon_0 E, \quad (2.2)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; α — коэффициент пропорциональности, который называется поляризуемостью молекулы.

Используя систему СИ, находим размерность α :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\mu}{\varepsilon_0 E} = \text{Кл} \cdot \text{м} / (\text{Ф/м}) \cdot (\text{В/м}) = \\ &= \text{м}^3 \cdot \text{Кл} / (\text{Кл/В}) \cdot \text{В} = \text{м}^3.\end{aligned}$$

Отметим, что поляризуемость молекулы в первом приближении характеризует ее размер. Чем слабее электрон связан с ядром, тем больше электронное облако и тем сильнее оно деформируется при наложении внешнего электрического поля.

Поэтому для ориентировочной оценки радиуса молекулы, которая рассматривается как вращающийся шар, используют соотношение

$$\alpha = 4\pi r^3, \quad (2.3)$$

где r — радиус молекулы, м.

Поляризуемость неполярной молекулы складывается из поляризуемости электронных облаков $\alpha_{\text{эл}}$ и поляризуемости (смещения) атомных ядер $\alpha_{\text{ат}}$, т. е.

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}. \quad (2.4)$$

Так как масса ядер в несколько тысяч раз больше массы электрона, то смещение ядер под действием внешнего электрического поля значительно меньше, чем деформация электронных облаков, поэтому

$$\alpha_{\text{ат}} \ll \alpha_{\text{эл}}. \quad (2.5)$$

Дипольные моменты многоатомных молекул определяются природой всех атомов и связей, в них имеющих ся, и их относительным расположением.

Дипольный момент — величина векторная, и поэтому суммарный дипольный момент определяется по правилу сложения векторов. Например, если в молекуле имеются две связи, которые характеризуются дипольными моментами μ_1 и μ_2 , то суммарный дипольный момент:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta, \quad (2.6)$$

где θ — угол между связями.

2.2. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ. РЕФРАКЦИЯ

Если поместить диэлектрик в электрическое поле, то напряженность электрического поля в диэлектрике уменьшится вследствие поляризуемости молекул и их ориентации вдоль линий электрического поля. Уменьшение напряженности электрического поля характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью ε . Эту безразмерную величину легко определить, измеряя емкость конденсатора при отсутствии и в присутствии диэлектрика. Очевидно, что относительная диэлектрическая проницаемость, поляризуемость и дипольный момент молекулы должны быть связаны между собой определенным уравнением. Такое уравнение имеет вид

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \right), \quad (2.7)$$

где M и ρ — молярная масса и плотность вещества; k и N_A — постоянные Больцмана и Авогадро; T — абсолютная температура. Величину $P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$, которая имеет размерность молярного объема, часто называют **молярной поляризуемостью молекулы**, а соотношение (2.7) называют уравнением Дебая. Это уравнение можно записать как

$$P_m = A + \frac{B}{T}, \quad (2.8)$$

где A и B — константы, не зависящие от температуры.

Если молекула неполярная, то уравнение (2.7) перейдет в соотношение

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \alpha, \quad (2.9)$$

называемое уравнением Клаузиуса — Мосотти.

Уравнение (2.7) получено для случая, когда молекула находится в статическом поле. При достаточно высоких, например оптических, частотах поля только электроны успевают реагировать на быстро меняющееся направление приложенного поля, и в этом случае имеет место только электронная поляризуемость. При оптических частотах имеется простое соотношение между относительной диэлектрической проницаемостью ε при частоте ν и показателем преломления диэлектрика n при той же частоте:

$$\varepsilon_\nu = n^2(\nu). \quad (2.10)$$

Из уравнений (2.4), (2.7) и (2.10) следует, что

$$P_m(\nu) = R = \frac{n^2(\nu) - 1}{n^2(\nu) + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \alpha_{\text{эл}}. \quad (2.11)$$

Молярную поляризуемость молекулы $P_T(\nu)$ при оптических частотах обычно называют **рефракцией** и обозначают символом R . Известно, что в первом приближении рефракция многоатомных молекул обладает свойствами аддитивности, так что

$$R = \sum R_{\text{ат}} + \sum R_{\text{св}}, \quad (2.12)$$

где $R_{\text{ат}}$ — рефракция отдельных атомов, входящих в состав молекулы; $R_{\text{св}}$ — рефракция, соответствующая двойным, тройным связям.

Иногда рефракция используется для определения структурной формулы органической молекулы. Задаются структурные формулы изомеров, которые могут соответствовать данному элементному составу, и вычисляются значения рефракций по уравнению (2.12). Например, химическое соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ может быть ацетоном $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ или алиловым спиртом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Для ацетона рефракция:

$$\begin{aligned} R &= 3R_{\text{C}} + 6R_{\text{H}} + R_{\text{O=}} \\ &= 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 + 2,211 = 16,065 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Для аллилового спирта:

$$R = 3R_C + 6R_H + R_{O-} + R_- = \\ = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 + 1,525 + 1,733 = 17,112 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Затем по уравнению (2.11) вычисляется экспериментальное значение рефракции. Если рассчитанные по уравнениям (2.11) и (2.12) величины совпадают, это свидетельствует о том, что выбранная структурная формула правильная.

Для практических расчетов часто пользуются удельной рефракцией r , т. е. рефракцией единицы массы вещества,

$$r = \frac{n^2(\nu) - 1}{n^2(\nu) + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (2.13)$$

Удельная рефракция смесей также обладает свойством аддитивности. Для бинарной смеси

$$r_{1,2} = \omega \cdot r_1 + (1 - \omega) \cdot r_2, \quad (2.14)$$

где $r_1, r_2, r_{1,2}$ — соответственно удельные рефракции чистых веществ и смеси; ω — массовая доля первого вещества.

Уравнение (2.14) используется в аналитической химии для определения состава бинарных растворов.

Уравнения (2.7)...(2.11) на основании экспериментальных данных позволяют определить дипольный момент μ и поляризуемость α молекулы.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ПО УРАВНЕНИЮ ДЕБАЯ

Рассмотрим два метода определения дипольных моментов молекул, основанные на использовании уравнения Дебая.

1. Из опытной зависимости молярной поляризуемости молекул P_m от температуры определяют коэффициенты A и B в уравнении (2.8). Если молярная поляризуемость P_m выражается в $\text{м}^3/\text{моль}$, то из уравнений (2.7) и (2.8) следует, что

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{B}, \quad (2.15)$$

где μ имеет размерность Кл·м.

Во внесистемных единицах молярная поляризуемость и коэффициент B выражаются в см³/моль (уравнение (2.8)), а электрический дипольный момент μ выражается в деба-ях (D):

$$\mu = 0,01281 \sqrt{B}. \quad (2.16)$$

2. Из уравнений (2.5), (2.7), (2.8) и (2.11) следует, что

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \approx R + \frac{B}{T} = \frac{n^2(\nu) - 1}{n^2(\nu) + 2} \cdot \frac{M}{\rho} + \frac{B}{T}. \quad (2.17)$$

Используя известные значения ε , $n(\nu)$, M , ρ и T , по формуле (2.17) рассчитывают коэффициент B , а затем по уравнениям (2.15) или (2.16) вычисляют электрический дипольный момент μ . Уравнения (2.7) и (2.17) строго применимы для веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Примеры

1. По экспериментальным данным и по правилу аддитивности определить молярную рефракцию, электронную поляризуемость и дипольный момент молекулы нитробензола, если молярная поляризуемость нитробензола $P_m = 354,43 \cdot 10^{-6}$ м³/моль ($T = 291$ К), показатель преломления $n = 1,5522$, $\rho = 1,2082 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение. Молярная масса нитробензола равна $123 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Рефракцию рассчитываем по уравнению (2.11):

$$\begin{aligned} R &= \frac{1,5522^2 - 1}{1,5522^2 + 2} \cdot \frac{123 \cdot 10^{-3}}{1,2082 \cdot 10^3} = \\ &= 32,8 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Определяем рефракцию по правилу аддитивности (2.12). В молекулу нитробензола входит шесть атомов углерода, пять атомов водорода, группа $-\text{NO}_2$ и три двойные связи. Тогда

$$\begin{aligned}
 R &= 6R_C + 5R_H + R_{\text{-NO}_2} + 3R_{\text{-}} = \\
 &= (6 \cdot 2,418 + 5 \cdot 1,1 + 7,3 + 3 \cdot 1,733) \cdot 10^{-6} = \\
 &= 32,4 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3/\text{моль}.
 \end{aligned}$$

По уравнению (2.11) находим электронную поляризуемость молекулы нитробензола:

$$\alpha_{\text{эл}} = \frac{3R}{N_A} = \frac{3 \cdot 32,8 \cdot 10^{-6}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,63 \cdot 10^{-28}, \text{ м}^3.$$

По уравнениям (2.15) или (2.17) рассчитываем дипольный момент:

$$\begin{aligned}
 \mu &= 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(P_m - R)T} = \\
 &= 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(354,4 - 32,8) \cdot 10^{-6} \cdot 291} = 132,1 \cdot 10^{-31}, \text{ Кл} \cdot \text{м},
 \end{aligned}$$

или в единицах Дебая:

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(354,4 - 32,8) \cdot 291} = 3,96, \text{ Д}.$$

2. Молярная поляризуемость этилового спирта составляет $72,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ при $T = 283 \text{ К}$ и $64,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ при $T = 323 \text{ К}$. Найти дипольный момент молекулы, поляризуемость молекулы α и эффективный радиус молекулы.

Решение. Используя формулу (2.8), составляем систему двух уравнений и, решая ее, находим коэффициент B :

$$\begin{aligned}
 P_{m1} - P_{m2} &= B \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \\
 B &= \frac{(72,2 - 64,8) \cdot 10^{-6} \cdot 283 \cdot 323}{323 - 283} = 1,69 \cdot 10^{-2}, \frac{\text{м}^3 \text{К}}{\text{моль}}.
 \end{aligned}$$

Затем по уравнению (2.15) определяем μ :

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{1,69 \cdot 10^{-2}} = 5,55 \cdot 10^{-30}, \text{ Кл} \cdot \text{м},$$

или в единицах Дебая:

$$B = \frac{(72,2 - 64,8) \cdot 283 \cdot 323}{323 - 283} = 1,69 \cdot 10^4, \frac{\text{см}^3 \text{К}}{\text{моль}},$$

и в соответствии с уравнением (2.15):

$$\mu = 0,0128\sqrt{1,69 \cdot 10^4} = 1,67, \text{ D.}$$

Подставляя в уравнение (2.8) коэффициент B при данном значении температуры, находим коэффициент A :

$$\begin{aligned} A &= P_{m1} - \frac{B}{T} = 72,2 \cdot 10^{-6} - \frac{1,69 \cdot 10^{-2}}{283} = \\ &= 72,2 \cdot 10^{-6} - 5,96 \cdot 10^{-5} = 12,4 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Электронную поляризуемость одной молекулы этилового спирта рассчитываем по формуле

$$\alpha_{\text{эл}} = \frac{3A}{N_A} = \frac{3 \cdot 12,4 \cdot 10^{-6}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 6,18 \cdot 10^{-29}, \text{ м}^3.$$

Наконец, определяем радиус молекулы по соотношению (2.3):

$$r \approx \sqrt[3]{\frac{\alpha}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6,18 \cdot 10^{-29}}{3,14}} = 1,7 \cdot 10^{-10}, \text{ м.}$$

Если исследуемое вещество нелетучее или молекулы неустойчивы в газообразном состоянии, то использовать вышеописанные методы определения дипольного момента нельзя. В отличие от газовой фазы, в жидкости между молекулами существует диполь — дипольное взаимодействие, в результате которого могут образовываться димеры или более сложные ассоциаты, т. е. наблюдается определенная упорядоченная ориентация молекул и без приложенного поля. В основе же теории Дебая лежит предположение о хаотическом распределении частиц. Для определения дипольного момента исследуемое жидкое вещество растворяется в неполярном растворителе (бензол, гексан, CCl_4). Вокруг молекулы, обладающей постоянным дипольным моментом, образуется электростатическое поле, которое индуцирует наведенные дипольные моменты в молекулах растворителя. Происходит взаимодействие диполь — индуцированный диполь (глава 4). Измеряемая молярная поляризуемость раствора P_m отражает этот эффект. При бесконечном разведении эффектом, связанным со взаимодействием молекул между собой,

можно пренебречь. Вследствие аддитивности молярной поляризуемости раствора можно записать, что

$$P_m = P_{m,1}X_1 + P_{m,2}X_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1X_1 + M_2X_2}{\rho}, \quad (2.18)$$

где $P_{m,1}$ и $P_{m,2}$ — поляризуемости; X_1 и X_2 — молярные доли; M_1 и M_2 — молярные массы растворителя и растворенного вещества соответственно.

Если измерить диэлектрическую проницаемость раствора данной концентрации X_2 , то по формуле (2.18) легко рассчитать P_m . Поляризуемость растворителя $P_{m,1}$ и молярная доля известны. Так как $X_1 = 1 - X_2$, то поляризуемость растворенного вещества $P_{m,2}$ можно вычислить по уравнению

$$P_{m,2} = \frac{P_m - P_{m,1}}{X_2} + P_{m,1}. \quad (2.19)$$

Полученные экспериментальные значения $P_{m,2}$ при различных концентрациях X_2 экстраполируют к бесконечному разведению ($X_2 \rightarrow 0$) и находят поляризуемость $P_{m,2}^\infty$, свободную от погрешностей, возникающих вследствие взаимодействия молекул между собой. Далее, используя уравнения (2.15)...(2.17), можно вычислить дипольный момент.

Дипольный момент характеризует свойства жидкости (растворителя). Если жидкость состоит из молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, то такая жидкость называется полярным растворителем. Примером является вода. Жидкость неполярная, когда $M = 0$. Хорошо известно, что одно и то же вещество в зависимости от растворителя (полярного или неполярного) может быть сильным или слабым электролитом. Чем больше постоянный дипольный момент молекулы, тем сильнее ее взаимодействие с ионами и другими диполями (глава 4). Кроме того, по величине дипольного момента можно судить о строении молекулы.



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

**ОПТИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ.
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ**

3.1.
**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ**

Для успешного решения фундаментальных проблем химии, физики, биологии и других наук, а также многочисленных задач повседневной практики необходимо располагать методами исследования, позволяющими определять качественный и количественный составы вещества, его строение, свойства и другие параметры. Универсальным методом, который удовлетворяет всем этим условиям, является спектроскопия.

Спектроскопия — раздел физики, занимающийся изучением качественного и количественного составов электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, рассеянного или отраженного веществом. Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр.

Спектр — набор линий или пиков, соответствующих определенным частотам, каждая из которых характеризует квант энергии электромагнитных колебаний, поглощенный, выделившийся или рассеянный при многочисленных переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие. Основная причина появления спектральных линий в случае молекул та же, что и в атомной спектроскопии: когда молекула переходит с одного энергетического уровня на другой, избыток энергии испускается в виде кванта.

Экспериментально спектры можно получить при помощи трех основных методов:

1) спектроскопии испускания (эмиссионной спектроскопии);

2) спектроскопии поглощения (абсорбционной спектроскопии);

3) спектроскопии комбинационного рассеяния (раман-спектроскопии).

В **эмиссионной спектроскопии** молекула переходит с высокого энергетического уровня на более низкий уровень. Избыток энергии испускается в виде фотона, и наблюдается частота, соответствующая энергии перехода.

Если происходит переход из состояния с энергией E'' в состояние с энергией E' (рис. 3.1а), то в спектре наблюдается линия при частоте ν , которая определяется соотношением

$$h\nu = E'' - E', \quad (3.1)$$

где $h\nu$ — энергия кванта.

Иногда это соотношение выражается через длину волны $\lambda = c/\nu$, где c — скорость света, или через волновое число

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, которое обычно измеряется в см^{-1} . Волновое число

показывает число длин волн, которые укладываются в единице длины.

В **абсорбционной спектроскопии** наблюдают, какие частоты поглощаются при прохождении излучения через образец. Если поглощается свет с частотой ν , то молекула может быть возбуждена фотоном с энергией $h\nu$. Это возможно, когда молекула из начального состояния с энергией E' может быть переведена в состояние E'' (рис. 3.1б). При этом также выполняется соотношение (3.1).

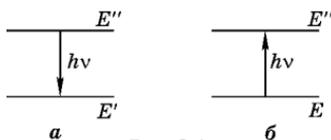


Рис. 3.1
Схема, иллюстрирующая
появление спектров
испускания (а)
и поглощения (б)

Спектры поглощения и испускания дают информацию об энергетических уровнях молекул. Выбор между этими двумя методами определяется практическими соображениями.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) — метод, в котором энергетические уровни молекул определяются по рассеянию ими света. Когда падающий пучок света определенной частоты сталкивается с молекулами образца, в рассеянном излучении появляются новые частоты, поскольку при столкновении фотоны могут приобретать или терять энергию. Если при столкновении происходит возбуждение молекул светом, они отбирают часть энергии у фотонов, и поэтому рассеянное излучение имеет более низкую частоту, чем частота падающего света. Если молекулы уже возбуждены перед столкновением, они могут отдавать избыточную энергию, что проявляется в увеличении частоты рассеянного излучения.

Различие между молекулярной и атомной спектроскопией состоит в большем разнообразии путей, по которым может изменяться энергия молекулы: она меняется не только при электронных переходах, но и при изменении колебательных и вращательных состояний молекулы. Поэтому информация, полученная из молекулярных спектров, более богатая. Из молекулярных спектров можно получить информацию о силе связи в молекуле (энергии диссоциации), о длине связи, моменте инерции молекулы, собственной частоте колебаний атомов в молекуле. Однако молекулярные спектры имеют значительно более сложную структуру, чем атомные, их труднее интерпретировать.

Полную энергию молекулы E можно представить как сумму отдельных видов энергии:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}, \quad (3.2)$$

где $E_{\text{пост}}$, $E_{\text{вр}}$, $E_{\text{кол}}$, $E_{\text{эл}}$ — энергии, соответствующие поступательному, вращательному, колебательному и электронному движению.

Из квантовой механики известно, что при поступательном движении разница между соседними энергетическими уровнями настолько мала, что это не находит отражения в спектрах.

Наиболее легко возбудить вращательное движение частиц. Для этого достаточно энергия $E_{\text{вр}} < 1$ кДж/моль. Следовательно, в микроволновой области можно получать

Таблица 3.1

Возбуждение переходов в молекулах в различных областях поглощения электромагнитных излучений

Область поглощения	Волновое число, м ⁻¹	Вид спектра
Микроволновая	3,33...1,66·10 ³	Вращательный
Инфракрасная (ИК):		
далекая	1,66·10 ³ ...3,33·10 ⁴	Колебательно-вращательный
близкая	3,33·10 ⁴ ...1,25·10 ⁶	
Видимая	1,25·10 ⁶ ...2,5·10 ⁶	Электронно-колебательно-вращательный
Ультрафиолетовая	2,5·10 ⁶ ...2·10 ⁸	

чисто вращательные спектры, которые связаны с переходом из одного вращательного состояния молекулы в другое (табл. 3.1). Чисто вращательные спектры позволяют получить информацию о длине связи.

Если увеличить энергию возбуждающего кванта до значений, соответствующих ИК-области, то, помимо вращательного движения, произойдет возбуждение колебательного движения. Колебательный молекулярный спектр состоит не только из линий, обусловленных изменением колебательной энергии $E_{\text{кол}}$, он также содержит линии, соответствующие изменениям вращательной энергии. Колебательно-вращательные спектры позволяют получить информацию как о длине связи, так и об энергии связи.

В области видимого света и ультрафиолета энергия настолько велика, что ее достаточно для электронных переходов. Одновременно с электронным переходом возбуждаются вращательное и колебательное движения. Поэтому электронный спектр молекулы имеет структуру, обусловленную как колебательными, так и вращательными изменениями. Главная ценность электронных спектров заключается в том, что они позволяют изучать электронные переходы в молекуле, содержат сведения об ионизационных потенциалах и энергиях разрыва связей. С помощью электронных спектров удается идентифицировать исследуемые вещества и устанавливать их структуру.

3.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Чисто вращательные спектры получают в микроволновой области. Для получения этих спектров используют спектрофотометры, которые включают:

- источник микроволнового излучения, в качестве которого можно использовать тепловое излучение карбида кремния, нагретого до 1000°C ;
- оптическое устройство, т. е. систему призм и зеркал, изготовленных из специального материала, которое позволяет пропускать через исследуемый образец излучение с определенными длинами волн;
- исследуемый образец;
- приемник, преобразующий тепловое излучение в электрический импульс.

Спектр представляет собой набор пиков (рис. 3.2), соответствующих определенным длинам волн или частотам. Высота пика характеризует пропускание

$$T = I/I_0, \quad (3.3)$$

где I_0 — интенсивность падающего на вещество излучения; I — интенсивность прошедшего излучения.

Высота пика в спектре зависит от заселенности энергетического уровня, т. е. от числа молекул, находящихся на данном уровне и способных поглощать квант света.

Атомы в молекуле, находящейся в газообразном состоянии, вращаются вокруг центра масс молекулы. Рас-

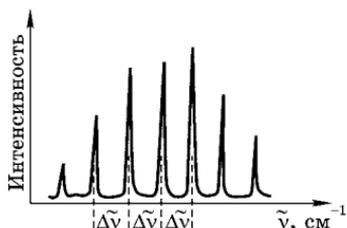


Рис. 3.2
Вращательный спектр
поглощения
хлористого водорода

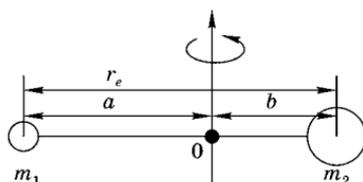


Рис. 3.3
Схема
вращающейся двухатомной
молекулы (ротатора)

смотрим двухатомную молекулу как жесткий ротатор с массами ядер атомов m_1 и m_2 и неизменным равновесным межъядерным расстоянием r_e (см. рис. 3.3).

Координаты центра масс такой молекулы (точка 0) можно найти совместным решением системы уравнений

$$\begin{cases} m_1 a = m_2 b; \\ a + b = r_e. \end{cases} \quad (3.4)$$

Из системы (3.4) следует, что

$$\begin{aligned} a &= \frac{m_2 r_e}{m_1 + m_2}; \\ b &= \frac{m_1 r_e}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Момент инерции любого тела определяется по уравнению

$$I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2, \quad (3.6)$$

где r_i — расстояние от массы m_i до оси вращения.

Для случая двухатомной молекулы

$$I = m_1 a^2 + m_2 b^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 = \mu r_e^2, \quad (3.7)$$

где μ — приведенная масса.

Вращение жесткого ротатора можно рассматривать как вращение частицы с массой μ по кругу радиуса r_e . Приведенную массу рассчитывают по атомным массам A_1 и A_2 :

$$\mu = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_C}{12}, \quad (3.8)$$

где m_C — масса изотопа атома углерода ^{12}C ,

$$\frac{m_C}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

У такой системы будут две вращательные степени свободы. Согласно законам классической физики эта система характеризуется энергией вращения $E_{\text{вр}} = (I\omega^2)/2$, где ω — угловая скорость. Однако молекулы не могут вращать-

ся с произвольными скоростями или энергиями. Вращательное движение молекулы может быть описано волновым уравнением Шредингера, решение которого приводит к квантовому уравнению:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (3.9)$$

где j — вращательное квантовое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots$

Из уравнения (3.9) видно, что молекула может вращаться только с энергиями, пропорциональными произведению $j(j+1)$. Так как $r_e = \text{const}$, то $I = \text{const}$, и тогда (3.9) можно представить в виде

$$E_{\text{вр}} = B j(j+1), \quad (3.10)$$

где $B = h^2/8\pi^2 I$ (Дж).

При образовании вращательных спектров жесткого ротатора переходы между уровнями определяются правилом отбора

$$\Delta j = \pm 1. \quad (3.11)$$

При поглощении кванта света вращательное квантовое число увеличивается на единицу. Если же $\Delta j = -1$, то это соответствует испусканию кванта света. Поглощаться молекулой могут только те кванты, энергия которых равна разности энергий соседних энергетических вращательных уровней. Рассмотрим изменение энергии при переходе с энергетического уровня с вращательным квантовым числом j на уровень $(j+1)$. Используя формулу (3.10), получим

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{j+1} - E_j &= B(j+1)(j+2) - B j(j+1) = \\ &= 2B(j+1) = hc\tilde{\nu}_{\text{вр},1}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

где $\tilde{\nu}_{\text{вр},1}$ — волновое число поглощенного кванта.

Рассмотрим изменение энергии при переходе с уровня $(j-1)$ на j :

$$\Delta E = B j(j+1) - B(j-1)j = 2Bj = hc\tilde{\nu}_{\text{вр},2}. \quad (3.13)$$

Из уравнений (3.12) и (3.13) следует, что

$$\tilde{\nu}_{\text{вр.1}} = \frac{2B(j+1)}{hc} = 2B_e(j+1); \quad (3.14)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{вр.2}} = \frac{2Bj}{hc} = 2B_e j; \quad (3.15)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{вр}} = \tilde{\nu}_{\text{вр.1}} - \tilde{\nu}_{\text{вр.2}} = 2B_e, \quad (3.16)$$

где $B_e = B/hc$ — вращательная постоянная, выраженная в м^{-1} или см^{-1} .

Из формулы (3.16) видно, что расстояние между линиями в чисто вращательных спектрах не зависит от квантового числа. Иначе говоря, полосы в спектре будут отстоять друг от друга на одно и то же расстояние, равное $2B_e$. Изменяя разность между линиями в экспериментально полученном спектре (см. рис. 3.2), по уравнению (3.16) легко вычислить постоянную B_e , а затем и момент инерции:

$$2B_e = \frac{5,598 \cdot 10^{-44}}{I}, \text{ м}^{-1}. \quad (3.17)$$

Зная момент инерции, вычисляют межъядерное расстояние в молекуле, т. е. последовательность действий при вычислении r_e следующая:

$$\Delta\tilde{\nu} \rightarrow B_e \rightarrow I \rightarrow r_e.$$

Пример. В дальней ИК-области спектр $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ содержит пики с волновыми числами:

Номер линии	1	2	3	4
$\tilde{\nu}, \text{м}^{-1}$	8538	10 673	12 807	14 942

Определить межатомное расстояние в молекуле.

Решение. На основании опытных данных определим разность между соседними волновыми числами. Среднее значение $\Delta\tilde{\nu} = 2134,6 \text{ м}^{-1}$. По формулам (3.16) и (3.17) рассчитываем момент инерции молекулы:

$$I = \frac{5,598 \cdot 10^{-44}}{2,1346 \cdot 10^3} = 2,623 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

По уравнению (3.8) вычисляем приведенную массу:

$$\mu = \frac{1 \cdot 35 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{36} = 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Затем по формуле (3.7) определяем межъядерное расстояние:

$$r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2,628 \cdot 10^{-47}}{1,614 \cdot 10^{-27}}} = 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

До сих пор мы рассматривали вращение жесткого ротатора, когда $r_e = \text{const}$. Такая картина справедлива лишь в первом приближении, так как B не зависит от скорости вращения молекул. На самом деле на вращающуюся молекулу действуют центробежные силы, и чем больше энергия вращения, тем больше центробежная сила, которая увеличивает межъядерное расстояние и, следовательно, момент инерции. Соответственно увеличение момента инерции приводит к уменьшению величины B . С учетом влияния центробежных сил получены уравнения:

$$E_{\text{вр}} = B_j(j+1) + D_v j^2(j+1)^2; \quad (3.18)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = B_e(j+1) + 4D_v(j+1)^3, \quad (3.19)$$

где D_v — постоянная центробежного растяжения.

Поправка на центробежное растяжение сказывается только при больших j или для легких молекул. Уравнение (3.19) можно записать в виде

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = K_1 M + K_2 M^3, \quad M = j + 1. \quad (3.20)$$

Экспериментальные данные обрабатываются таким образом, чтобы получить уравнение (3.20). Например, для HCl получили

$$\tilde{\nu}_{\text{HCl}} = 20,793M + 0,00164M^3 \quad (M = 1, 2, 3).$$

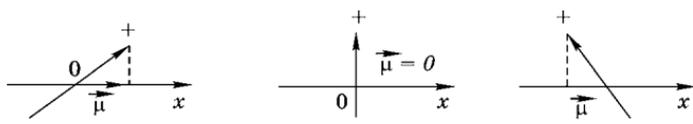


Рис. 3.4

Схема вращения диполя вокруг его центра тяжести, расположенного на оси координат X

Чисто вращательные спектры поглощения получаются только для газообразных веществ, обладающих собственным дипольным моментом, т. е. для полярных молекул. Основная идея состоит в том, что электромагнитная волна с частотой ν генерируется электрическим диполем, осциллирующим с частотой ν . Если молекула полярная, то при вращении проекция ее дипольного момента будет осциллировать с определенной частотой, зависящей от скорости вращения, т. е. $\partial\mu/\partial x \neq 0$ (рис. 3.4). При скачкообразном изменении скорости вращения происходит изменение электромагнитного поля и поглощается квант света.

Это положение относится и к многоатомным молекулам. Экспериментально установлено, что можно получить чисто вращательный спектр поглощения молекулы H_2O и нельзя получить такой спектр для молекулы CO_2 . Это показывает, что молекула H_2O нелинейная и обладает дипольным моментом, а молекула CO_2 линейна и для нее дипольный момент равен нулю. Если молекулы многоатомны, то необходимо учитывать три степени свободы вращательного движения. При этом при наличии или отсутствии элементов симметрии моменты инерции могут быть равны или не равны между собой.

У линейных многоатомных молекул один момент инерции, и его спектр не отличается от спектра двухатомных молекул. Определив расстояние между пиками, находят суммарный момент инерции. Чтобы найти расстояния между атомами, нужно исследовать молекулы, содержащие изотопы какого-либо элемента, входящего в состав молекулы. Считается, что при изменении массы атома межъядерное расстояние не изменяется.

Нелинейные молекулы подразделяются на несколько типов.

1. Сферические волчки типа CH_4 , CCl_4 , когда $I_A = I_B = I_C$, I_A, I_B, I_C — моменты инерции относительно трех осей, обозначенных соответствующими индексами.

2. Симметричные волчки типа NH_3 , BF_3 , CHCl_3 , когда $I_A = I_B \neq I_C$. Получены формулы для расчета моментов инерции таких молекул. Их можно найти в справочных таблицах.

3. Несимметричные волчки типа H_2O , H_2S , SO_2 , когда $I_A \neq I_B \neq I_C$.

3.3. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ

При увеличении энергии электромагнитного излучения, т. е. переходе в ближнюю ИК-область, одновременно с вращательным движением будет возбуждаться и колебательное движение. Чтобы математически описать колебательное движение, надо предположить, что его можно свести к растяжению связи и изменению валентных углов. Чем больше масса атомов и прочнее связь, тем, очевидно, труднее возбудить колебательное движение. Чисто колебательные спектры получить невозможно.

Идеализируем картину и рассмотрим колебательное движение без учета изменения вращательного движения. В двухатомных молекулах единственным типом колебаний (осцилляций) является растягивание и сжатие связи. Колебательное движение называется гармоничным, если справедливо соотношение

$$F = -k(r - r_e), \quad (3.21)$$

где F — сила, возвращающая систему в равновесное состояние; $(r - r_e)$ — смещение от состояния равновесия; k — силовая константа.

Потенциальная энергия такого гармонического осциллятора:

$$V = \frac{k(r - r_e)^2}{2}. \quad (3.22)$$

Кривая зависимости потенциальной энергии молекулы AB от изменения расстояния между ядрами в этом случае будет иметь вид параболы (рис. 3.5). Считаем, что центр атома A фиксирован в центре осей координат, а колеблется атом B . Минимум на кривой соответствует равновесной длине связи r_e в молекуле. Слева от минимума энергия увеличивается, что соответствует сжатию молекулы, кривая справа соответствует растяжению связи.

При решении уравнения Шредингера для гармонического осциллятора с использованием уравнения (3.22) получим квантовое уравнение для полной энергии колебательного движения:

$$E_{\text{кол}} = h\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.23)$$

где ω_e — собственная частота колебаний молекулы; ν — колебательное квантовое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots$

Из формулы (3.23) следует, что энергия колебательного движения атомов в молекуле принимает лишь дискретные значения, пропорциональные колебательному квантовому числу ν . При $\nu = 0$

$$E_{\text{кол}} = \frac{h\omega_e}{2} \neq 0, \quad (3.24)$$

т. е. в устойчивом состоянии молекула находится в колебательном движении.

Из уравнения (3.23) также следует, что молекула может приобретать неограниченно большую энергию колебательного движения, что должно выражаться в неограниченно больших значениях амплитуды колебаний. Для гармонического колебания существует правило отбора $\Delta\nu = \pm 1$, т. е. разрешены переходы только на соседние энергетические уровни. Рассмотрим, как меняется энергия колебательного движения при переходе с любого уровня ν на соседний $\nu + 1$. Используя уравнение (3.23), получим

$$\Delta E_{\text{кол}} = E_{\text{кол}}^{\nu+1} - E_{\text{кол}}^{\nu} = h\omega_e = h\nu = \text{const}. \quad (3.25)$$

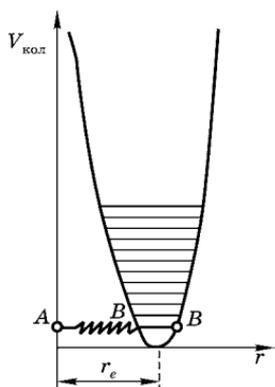


Рис. 3.5
Кривая потенциальной энергии и квантовые уровни гармонического осциллятора

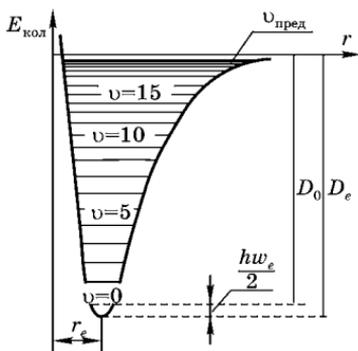


Рис. 3.6
Кривая потенциальной энергии и квантовые уровни ангармонического осциллятора

Следовательно, если колебания атомов в молекуле описываются уравнением, соответствующим гармоническому осциллятору, в колебательном спектре будет наблюдаться только одна частота. Но это не соответствует экспериментальным данным. Кроме того, когда атомы значительно смещаются от равновесного положения, потенциальная энергия значительно отличается от энергии гармонического осциллятора, что приводит к диссоциации молекулы. Более удачное описание этой зависимости было сделано Морзе. Если колебательное движение не описывается уравнениями (3.21) и (3.22), то такие колебания называются ангармоничными. При решении уравнения Шредингера с использованием уравнения Морзе (1.4) было получено выражение для полной энергии колебательного движения:

$$E_{\text{кол}} = h\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\omega_e x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (3.26)$$

где x — коэффициент ангармоничности.

$$x = (h\omega_e)/4D_e, \quad (3.27)$$

где D_e — энергия связи (рис. 3.6).

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЧАСТОТЫ, КОЭФФИЦИЕНТА АНГАРМОНИЧНОСТИ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Поглощение электромагнитного излучения возможно только в том случае, если производная дипольного момента по колебательной координате не равна нулю, $\partial\mu/\partial x \neq 0$, т. е. колебательные спектры поглощения также наблюдаются только для полярных двухатомных молекул.

В колебательном спектре реальной молекулы наблюдается целый ряд полос, что свидетельствует о том, что колебания атомов в молекуле ангармонические. Следствие ангармоничности проявится в том, что правило отбора нарушится и будут разрешены любые переходы. Рассмотрим изменение энергии при переходе с нулевого колебательного уровня на любой уровень ν , используя уравнения (3.26) для ангармонического осциллятора. Тогда получим

$$\Delta E_{\text{кол}}^{0 \rightarrow \nu} = E_{\text{кол}}^{\nu} - E_{\text{кол}}^{\nu=0} = \nu \cdot h\omega_e [1 - (\nu + 1)x] = h\nu\nu_e. \quad (3.28)$$

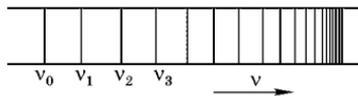
Из уравнения (3.28) нетрудно получить конкретные выражения, соответствующие переходам с нулевого уровня на первый, второй, третий и т. д.:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \omega_e(1 - 2x); \\ \nu_1 &= 2\omega_e(1 - 3x); \\ \nu_2 &= 3\omega_e(1 - 4x), \end{aligned} \quad (3.29)$$

где ν_0 — основная частота (основной тон); ν_1 — частота первого обертона; ν_2 — частота второго обертона и т. д.

В принципе разрешены переходы не только с нулевого, но и с первого и второго уровней. Однако в соответствии с распределением Больцмана заселенность первого, а тем более второго энергетического уровня будет ничтожно мала по сравнению с заселенностью нулевого уровня. Интенсивность линий, соответствующих этим переходам, незначительна, поэтому не наблюдаются данные линии в спектре.

Рис. 3.7
Уменьшение расстояния между линиями в колебательном спектре молекул по мере увеличения частоты поглощаемого света



Таким образом, для нахождения ω_e и x нужно совместно решить любые два уравнения системы (3.29). Интенсивность основной частоты в спектре будет наибольшей.

Определим разность между соседними линиями в спектре:

$$v_1 - v_0 = 2\omega_e(1 - 3x) - \omega_e(1 - 2x) = \omega_e(1 - 4x); \quad (3.30)$$

$$v_2 - v_1 = 3\omega_e(1 - 4x) - 2\omega_e(1 - 3x) = \omega_e(1 - 6x). \quad (3.31)$$

Так как $x > 0$, то из сравнения (3.30) и (3.31) следует, что

$$v_1 - v_0 > v_2 - v_1. \quad (3.32)$$

Это означает, что расстояние между линиями в спектре уменьшается с увеличением частоты (рис. 3.7).

Следовательно, должно существовать какое-то предельное значение колебательного квантового числа $\nu_{\text{пр}}$ (рис. 3.6), когда разность энергии между соседними уровнями будет практически равна нулю, т. е. ниже разрешающей способности прибора.

Найдем разность энергий между соседними колебательными уровнями $E^{\nu_{\text{пр}}}$ и $E^{\nu_{\text{пр}}+1}$. Для этого воспользуемся уравнением (3.26):

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кол}} &= E^{\nu_{\text{пр}}+1} - E^{\nu_{\text{пр}}} = \left(\nu_{\text{пр}} + \frac{3}{2}\right)h\omega_e - \\ &\quad - h\omega_e x \left(\nu_{\text{пр}} + \frac{3}{2}\right)^2 - \left(\nu_{\text{пр}} + \frac{1}{2}\right)h\omega_e + \\ &\quad + h\omega_e x \left(\nu_{\text{пр}} + \frac{1}{2}\right)^2 = h\omega_e [1 - 2x(\nu_{\text{пр}} + 1)] \approx 0. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Так как $h\omega_e \neq 0$, то $1 - 2x(\nu_{\text{пр}} + 1) = 0$ и

$$\nu_{\text{пр}} = \frac{1 - 2x}{2x}. \quad (3.34)$$

Уравнение (3.34) позволяет вычислить предельное колебательное квантовое число $\nu_{\text{пр}}$, если известно численное значение коэффициента ангармоничности x .

Из уравнений (3.27), (3.28) и (3.34) следует, что изменение энергии при переходе из основного состояния в состояние с колебательным квантовым числом $\nu_{\text{пр}}$ равно энергии диссоциации двухатомной молекулы (см. рис. 3.6):

$$\Delta E_{\text{кол}}^{0 \rightarrow \nu_{\text{пр}}} = \frac{h\omega_e}{4x} - \frac{h\omega_e}{2} = D_e - \frac{h\omega_e}{2} = D_0 = h\nu_{\text{пр}}, \quad (3.35)$$

где $\nu_{\text{пр}}$ — предельная (граничная) частота, соответствующая переходу линейчатого спектра в сплошной (см. рис. 3.7).

Определив граничную частоту в спектре, можно было бы найти энергию диссоциации молекулы. Но интенсивность полос, соответствующих переходам $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, $0 \rightarrow 4$, с ростом колебательного квантового числа ν снижается очень быстро, и поэтому определить границу сгущения полос чаще всего не удастся. Кроме того, диссоциация молекул обычно происходит в области частот, соответствующих электронно-колебательно-вращательным спектрам (раздел 3.9).

Другой способ определения энергии диссоциации заключается в расчете величин ω_e и x из экспериментальных данных по уравнениям (3.29). Затем по формуле (3.27) можно найти значение D_e , по (3.35) — величину энергии диссоциации D_0 .

Пример. В колебательном спектре поглощения молекулы $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ обнаружены две линии поглощения: основная, с волновым числом, равным $663,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, и первый обертоп с $\tilde{\nu}_1 = 1318,2 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Определить собственную частоту колебаний атомов в этой молекуле, коэффициент ангармоничности, энергию связи и энергию диссоциации, максимальное значение колебательного квантового числа, при котором линейчатый спектр переходит в сплошной, и значение максимального волнового числа $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, при котором происходит диссоциация молекулы.

Решение. Для нахождения $\tilde{\omega}_e$ и x используем систему уравнений (3.29). Поделив обе части этих уравнений

на скорость света (c), перейдем от частот к волновым числам ($\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$):

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_0 &= \tilde{\omega}_e(1-2x); \quad \tilde{\nu}_1 = 2\tilde{\omega}_e(1-3x); \\ \frac{\nu_0}{\nu_1} &= \frac{1318,2 \cdot 10^2}{663,6 \cdot 10^2} = \frac{2(1-3x)}{1-2x}.\end{aligned}$$

Решая это уравнение, находим $x = 6,7 \cdot 10^{-3}$. Затем определим

$$\tilde{\omega}_e = \frac{663,6 \cdot 10^2}{1-2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3}} = 673 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}.$$

Собственная частота колебаний:

$$\omega_e = \tilde{\omega}_e \cdot c = 673 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 = 2,019 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

По уравнению (3.27) рассчитываем энергию связи для одного моля молекул:

$$\begin{aligned}D_e &= \frac{N_A hc \tilde{\omega}^2}{4x} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,73 \cdot 10^4}{4 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 3 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 300 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Энергию диссоциации одного моля молекул находим по уравнению (3.35):

$$\begin{aligned}D_0 &= 3 \cdot 10^5 - \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 6,73 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^8}{2} = \\ &= 2,96 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 296 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Максимальное значение колебательного квантового числа рассчитываем по формуле (3.34):

$$\nu_{\text{пр}} = \frac{1-2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3}} = 74.$$

Максимальное волновое число находим по уравнению (3.35). Величина энергии диссоциации одной молекулы:

$$\begin{aligned}D_0 &= \frac{2,96 \cdot 10^5}{6,02 \cdot 10^{23}} = 49,23 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \\ \tilde{\nu}_{\text{max}} = \tilde{\nu}_{\text{пр}} &= \frac{49,23 \cdot 10^{-20}}{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 2,46 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}.\end{aligned}$$

3.5. ЧИСЛО И ТИПЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В двухатомных молекулах лишь один способ колебания: растяжение и сжатие связи. В многоатомных молекулах могут растягиваться и сжиматься все связи, а также изменяться углы между направлениями связей (валентные углы).

Упрощенно молекулу можно представить системой шариков (атомы), связанных пружинками. Шарики совершают около положения равновесия (минимума потенциальной энергии) сложное колебательное движение с малыми амплитудами колебаний. Одновременно вся эта система вращается в пространстве вокруг центра тяжести. Любое сложное колебательное движение можно представить в виде суммы колебаний, связанных с растяжением и сжатием связи и изменением валентных углов. Такие колебания называются нормальными. Тогда число возможных нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы. Рассчитаем число колебательных степеней свободы. Если в молекуле n атомов, то общее число степеней свободы или координат, которые нужно знать, чтобы описать движение всех атомов, равно $3n$. Условно движение можно разбить на поступательное, вращательное и колебательное. Для описания поступательного движения центра тяжести молекулы необходимо три степени свободы (три координаты). Если молекула линейна, то она имеет две степени свободы вращательного движения, а если нелинейна, то три. Тогда число степеней свободы колебательного движения для линейной молекулы равно $3n - 5$, для нелинейной — $3n - 6$.

Колебания, связанные с растяжением или сжатием связи, называются валентными. Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла.

В первом приближении рассматриваются только основные переходы, связанные с переходом из состояния с $\nu = 0$ в состояние с $\nu = 1$, которые характеризуются максимальной интенсивностью.

Молекула в основном состоянии находится на нулевом колебательном уровне. При возникновении основного тона согласно уравнению (3.29) можно считать, что $\nu_0 \approx \omega_e$, так как x мало.

Казалось бы, число основных полос в колебательном спектре поглощения должно соответствовать числу колебательных движений. Эксперимент же показывает, что очень часто число основных полос меньше, чем число колебаний (табл. 3.2).

Несовпадение числа полос в спектре поглощения с числом колебательных степеней свободы возможно по двум причинам. Во-первых, в ИК-спектре проявляются только те колебания, которые приводят к изменениям дипольного момента, т. е. частная производная от собственного дипольного момента μ по координате колебаний не должна быть равна нулю, $\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$. Во-вторых, некоторые колебания в многоатомной молекуле могут быть вырожденными, т. е. иметь одинаковую частоту колебаний. Чем выше симметрия молекулы, тем больше степень вырождения.

Рассмотрим на конкретных примерах колебательное движение в трехатомных молекулах.

Молекула H_2O . Из экспериментальных данных следует, что для этой молекулы наблюдается чисто вращательный спектр. Поэтому молекула H_2O нелинейная, и общее число нормальных колебаний равно трем. Для такой молекулы будут характерны следующие типы колебаний (см. рис. 3.8):

Таблица 3.2

Число колебательных степеней свободы и число основных полос в ИК-спектре поглощения некоторых молекул

Молекула	Число колебательных степеней свободы	Число основных полос в ИК-спектре поглощения
H_2O	$3 \cdot 3 - 6 = 3$	3
CO_2	$3 \cdot 3 - 5 = 4$	2
NH_3	$3 \cdot 4 - 6 = 6$	4
CH_4	$3 \cdot 5 - 6 = 9$	2
CHCl_3	$3 \cdot 5 - 6 = 9$	6

валентное симметричное колебание с волновым числом $\tilde{\nu}_{(s)} = 3652 \text{ см}^{-1}$; валентное несимметричное с $\tilde{\nu}_{(as)} = 3736 \text{ см}^{-1}$ деформационное колебание с $\tilde{\nu}_{(\delta)} = 1595 \text{ см}^{-1}$.

Молекула CO_2 . Чисто вращательный спектр для молекулы CO_2 отсутствует, следовательно, это линейная молекула. Общее число колебаний равно четырем. Для молекулы CO_2 характерны: валентное симметричное колебание, которое не будет активно в ИК-спектре поглощения, так как $\partial\mu/\partial x = 0$; валентное несимметричное колебание с $\tilde{\nu}_{(as)} = 2352 \text{ см}^{-1}$ и два деформационных колебания в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Оба эти колебания имеют одинаковую частоту $\tilde{\nu}_{(\delta)} = 672 \text{ см}^{-1}$, т. е. являются вырожденными (рис. 3.9).

Молекула HCN . Молекула линейная и тоже имеет четыре типа колебаний (рис. 3.10). Валентное колебание, связанное в основном с растяжением и сжатием очень прочной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, характеризуется $\tilde{\nu}_1 = 2089 \text{ см}^{-1}$. Валентное колебание, связанное с колебанием легкого атома водорода относительно тяжелой группы $-\text{C}\equiv\text{N}$, характеризуется волновым числом $\tilde{\nu}_4 = 3312 \text{ см}^{-1}$. Имеются также два деформационных колебания в двух взаимно перпендикулярных плоскостях с $\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_4 = 712 \text{ см}^{-1}$. Частоты этих колебаний одинаковы, колебания дважды вырожденные.

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты. Колебательный спектр является как бы паспортом химических соединений. Однако, несмотря на такие различия в спектрах, в них имеются и некоторые общие черты. Если рассматривать колебательные спектры родственных соединений, содержащих в своей структуре одинаковые структурные элементы, то в них появляются частоты, которые характерны только для той или иной группировки атомов. Такие колебательные частоты называются характеристическими. Характеристические частоты — это частоты, характеризующие данную связь в молекуле независимо от структуры строения остальной части молекулы. Так, $\tilde{\nu}_1$ является характеристической частотой для связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Некоторые характеристические волновые числа приведены в таблице 3.3. Характеристические частоты

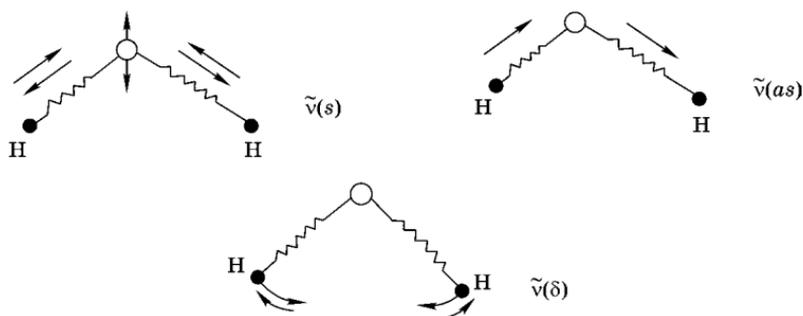


Рис. 3.8
Типы нормальных колебаний в молекуле воды

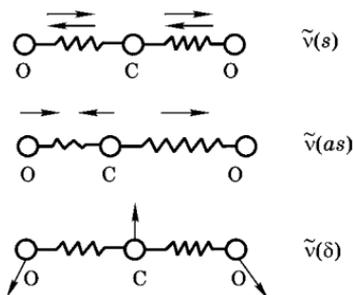


Рис. 3.9
Типы нормальных колебаний в молекуле CO₂

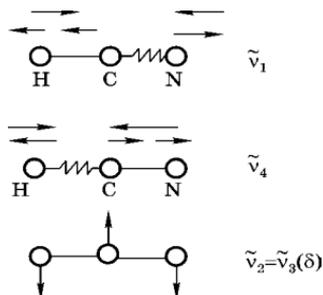


Рис. 3.10
Типы нормальных колебаний в молекуле HCN

Таблица 3.3

Характеристические волновые числа (см⁻¹)
для некоторых групп атомов

Группа атомов	Тип колебания	Волновое число $\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)
C-H	Валентное	2850...2960
C-H	Деформационное	1320...1465
C=C	Валентное	2100...2260
O-H		3000...3600
C=O		1700...1780
C≡N		2100...2270
N-H		3200...3500
C-Cl		600...800

поглощения в неорганической и органической химии широко используются для определения строения молекул. Следует отметить, что бывают случаи, когда простое расположение полос в ИК-спектрах приводит к неверным выводам относительно характера связи.

Характеристические частоты являются надежными в двух случаях:

- когда смещается легкий атом относительно тяжелой группы атомов;
- когда связь между атомами очень прочная, колеблются тяжелые атомы, поэтому влияние колебаний других атомов мало сказывается.

3.6. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ. P-, R-ВЕТВИ И ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЕ

На практике нельзя получить чисто колебательные спектры, так как если энергия кванта достаточна, чтобы возбудить колебательное движение, то ее хватит с избытком и для возбуждения вращательного движения. Если считать колебательное и вращательное движения независимыми друг от друга, то энергию колеблющейся и вращающейся молекулы можно выразить так:

$$E_{\text{кол-вр}} = E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} = E_{\text{кол}} + B_v j(j+1). \quad (3.36)$$

Тогда частота поглощенного кванта в колебательно-вращательном спектре:

$$\nu_{\text{кол-вр}} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{\text{кол-вр}}^{(2)} - E_{\text{кол-вр}}^{(1)}}{h}$$

или

$$\nu_{\text{кол-вр}} = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + \tilde{\nu}_{\text{вр}}. \quad (3.37)$$

Но расстояние между атомами не остается постоянным при колебаниях, поэтому параметр B будет зависеть от колебательного квантового числа (рис. 3.6). Чем выше колебательный уровень, т. е. чем больше амплитуда ангармонических колебаний, тем больше межъядерное расстояние, тем меньше B . Предполагается, что зависимость

параметра B от колебательного квантового числа описывается уравнением

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.38)$$

где α — постоянная величина.

При возникновении колебательно-вращательного спектра нет никаких формальных ограничений по Δv , однако при увеличении как v , так и Δv , общая интенсивность полос резко падает. При комнатных температурах в спектрах обычно проявляются всего 2...3 перехода, и при этом полосы обертонов получаются только при высоких концентрациях.

Самая интенсивная полоса — основной тон, т. е. переход с уровня $v = 0$ на уровень $v = 1$. Правило отбора по j : $\Delta j = \pm 1$. Поэтому существуют две серии переходов между вращательными состояниями разных колебательных уровней. Соответственно и в спектре наблюдаются две серии линий, которые называются ветвями полос.

Набор частот, соответствующих переходам, для которых $\Delta j = 1$, называется R -ветвью. Возможны также переходы, для которых $\Delta j = -1$. Частоты, соответствующие этим переходам, называются P -ветвью (рис. 3.11). Переходы с $\Delta j = 0$ (Q -ветвь) запрещены, т. е. линии, соответствующей чисто колебательному переходу, в спектре нет.

Отсчет P -линий начинается с линии, соответствующей переходу с $j = 1$ на $j = 0$. R -ветвь располагается в области больших частот, первая наблюдаемая линия соответствует переходу с $j = 0$ на $j = 1$. Интенсивность линий зависит от заселенности уровней.

Рассмотрим, как располагаются линии в P - и R -ветвях. Предположим, что произошел переход с колебатель-

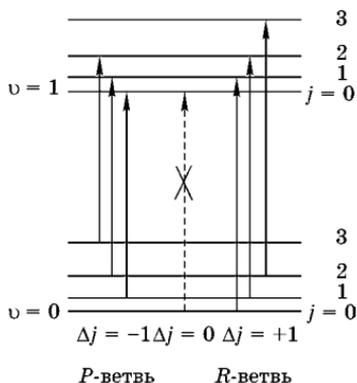


Рис. 3.11
Схема образования колебательно-вращательного спектра поглощения

ного уровня ν на уровень $\nu + 1$, при этом $\Delta j = 1$, т. е. переход с уровня j на уровень $j + 1$. Согласно уравнению (3.37) $\tilde{\nu}_{\text{кол-вр}} = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + \tilde{\nu}_{\text{вр}}$. Для вращательного движения

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = \frac{\Delta E}{hc} = B_{\nu+1}(j+1)(j+2) - B_{\nu}j(j+1). \quad (3.39)$$

Проводя математические преобразования, можно получить выражения:

$$\tilde{\nu}_{\text{вр}} = (B_{\nu+1} + B_{\nu})(j+1) + (B_{\nu+1} - B_{\nu})(j+1)^2; \quad (3.40)$$

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + (B_{\nu+1} + B_{\nu})(j+1) + (B_{\nu+1} - B_{\nu})(j+1)^2. \quad (3.41)$$

Величина $(B_{\nu+1} - B_{\nu})$ всегда имеет отрицательное значение, так как $B_{\nu+1} < B_{\nu}$, значит, линии в R -ветви с ростом j постепенно сходятся.

При переходе с уровня ν на уровень $\nu + 1$ для P -ветви, когда осуществляется переход с уровня j на уровень $j - 1$, получим уравнение

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{\text{кол}} - j(B_{\nu+1} + B_{\nu}) + j^2(B_{\nu+1} - B_{\nu}). \quad (3.42)$$

Из выражения (3.42) следует, что линии в P -ветви расходятся с ростом j . Иногда для удобства уравнения (3.41) и (3.42) записывают общей формулой:

$$\tilde{\nu}_{\text{кол-вр}} = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + (B_{\nu+1} + B_{\nu})M + (B_{\nu+1} - B_{\nu})M^2, \quad (3.43)$$

где $M = j + 1 = 1, 2, 3, \dots$ для R -ветви и $M = -j = -1, -2, -3, \dots$ для P -ветви.

3.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТАНТ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Из колебательно-вращательных спектров можно получить информацию о значениях ω_e , x и межъядерного расстояния в молекуле. Если в первом приближении считать, что для небольших значений j $B_{\nu+1} \approx B_{\nu}$, то из уравнений (3.41) и (3.42) следует, что в первом приближении рассто-

яние между соседними линиями вращательной структуры равно $2B_e$, как и в чисто вращательных спектрах. Рассчитанные таким образом моменты инерции и межъядерные расстояния являются менее точными, чем найденные из чисто вращательных спектров. Для более строгого определения параметров спектральные данные обрабатываются так, чтобы они были представлены в виде уравнения (3.43). Например, для линий основного тона молекулы HCl получили уравнение

$$\tilde{\nu} = 2886 + 20,562M - 0,303M^2. \quad (3.44)$$

Эти линии в спектре описываются уравнением

$$\tilde{\nu}_{\text{кол-вр}} = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + (B_{v+1} + B_v)M + (B_{v+1} - B_v)M^2, \quad (3.45)$$

Тогда из уравнений (2.44) и (2.45) следует, что

$$\left. \begin{aligned} B_{v=1} + B_{v=0} &= 20,562; \\ B_{v=1} - B_{v=0} &= -0,303. \end{aligned} \right\} \quad (3.46)$$

Решая систему этих двух уравнений, можно найти $B_{v=1}$ и $B_{v=0}$, а затем по формуле (3.38) определить параметры B_e и α . Зная величину B_e , рассчитывают момент инерции и межъядерное расстояние.

Для определения собственной частоты и коэффициента ангармоничности колебаний недостаточно уравнения (3.44). Необходимо еще иметь уравнение для перехода с уровня $v = 0$ на уровень $v = 2$. Далее по формулам (3.29) легко вычислить значения параметров ω_e и x .

3.8.

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ. ПРИНЦИП ФРАНКА — КОНДОНА

Если энергия кванта достаточно велика, то одновременно с вращательным и колебательным движением может возбуждаться и электронное движение, которое связано с переходом электрона с более низкой молекулярной орбитали на молекулярную орбиталь с более высоким значением энергии.

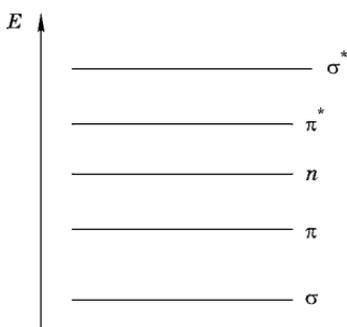


Рис. 3.12
Схема расположения энергетических уровней молекулярных орбиталей

При образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей и образование связывающих и разрыхляющих, σ - и π -молекулярных орбиталей. Как известно, существуют и несвязывающие орбитали, которые описывают состояние неподделенных электронных пар, не принимающих участие в образовании связи. Если сравнить по энергиям эти орбитали, то можно получить энергетическую диаграмму, представленную на рисунке 3.12. В невозбужденном состоянии в какой-то молекуле могут быть заняты σ -, π - и n -орбитали, а σ^* - и π^* - — свободны.

Энергетические уровни σ и σ^* больше всего отличаются энергией, для такого перехода нужна большая энергия кванта, поэтому соответствующие полосы появятся в далекой УФ-области спектра. Такие переходы характерны для насыщенных углеводородов.

Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ требует меньше энергии. Поглощение будет происходить в видимой и близкой УФ-области. Эти полосы характерны для молекул с двойными связями. Поглощение в видимой и близкой УФ-области соответствует также переходам $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, характерным для органических молекул с гетероатомами.

В ряде молекул поглощение кванта можно связать с возбуждением электронов небольшой группы атомов. Например, когда в молекуле содержится карбонильная группа, обычно наблюдается поглощение при $\lambda = 290$ нм, хотя его точное положение зависит от природы остальной части молекулы.

Такие группы называются хромофорами, и их присутствием часто объясняется окраска вещества.

При переходе электрона с одной молекулярной орбитали на другую существуют правила запрета:

- при переходе спин электрона не должен меняться;

- переход возможен только между орбиталями, обладающими одинаковыми свойствами симметрии.

Если n - и π^* -орбитали имеют разную симметрию, лежат в различных плоскостях, то переход $n \rightarrow \pi^*$ в принципе запрещен. Однако он наблюдается, так как вследствие колебательного движения происходит перекрывание n - и π^* -орбиталей. Но интенсивность такого перехода мала.

Электронный переход в молекуле сопровождается большим изменением энергии. Перераспределение электронов изменяет электростатические силы, действующие на ядра. Молекула отвечает на это изменение сил интенсификацией колебаний. Другими словами, электронный переход сопровождается колебательными переходами. Колебательные переходы, происходящие одновременно с электронными, сами сопровождаются вращательными переходами. Образуется сложный полосатый спектр.

Для упрощения рассмотрим только колебательную структуру электронных спектров. Никаких правил отбора на переходы с различными значениями колебательного квантового числа ν не накладывается. Однако в спектре проявляется довольно ограниченное число таких переходов. Это связано с тем, что существует принцип Франка — Кондона, который формулируется следующим образом: при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое перераспределение электронной плотности происходит настолько быстро, что расстояние между более тяжелыми ядрами не успевает измениться. По существу этот принцип эквивалентен адиабатическому принципу в квантовой химии.

Рассмотрим кривые потенциальной энергии молекулы, относящиеся к различным электронным состояниям одной и той же молекулы. Потенциальные кривые различных электронных состояний могут быть смещены друг относительно друга. Колебательная структура спектра зависит от смещения двух кривых потенциальной энергии молекулы.

Возьмем случай, когда $r_e^* > r_e$ и $D_0^* < D_0$, т. е. у молекулы в возбужденном состоянии связь становится более слабой (см. рис. 3.13). При объяснении интенсивностей пере-

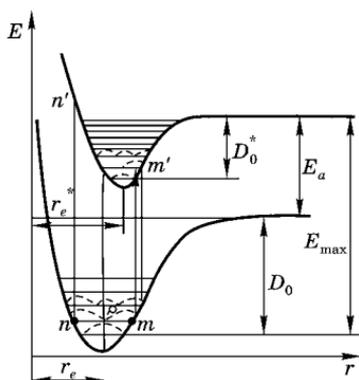


Рис. 3.13

Схема, поясняющая образование структуры электронно-колебательного спектра

ходов, подчиняющихся принципу Франка — Кондона, необходимо проанализировать распределение ядерной плотности для различных колебательных состояний, т. е. вероятность застать два ядра на каком-то определенном расстоянии. Вероятность нахождения ядра указана на рисунке 3.13 пунктирными кривыми линиями. Видно, что с увеличением колебательного квантового числа ν ядерная плотность сосредоточивается на расстояниях, соответствующих максимумам амплитуд колебания. Перед тем как происходит поглощение, молекула, вероятнее всего, находится на низшем колебательном уровне. Наиболее вероятное расстояние между ядрами соответствует их равновесному расстоянию r_e . Когда происходит электронный переход, молекула возбуждается в состояние, представленное верхней кривой.

Согласно принципу Франка — Кондона энергия молекулы возрастает по вертикальной линии. При переходе с нулевого колебательного уровня наиболее вероятный переход будет по вертикальной линии на первый уровень. Линии $0 \rightarrow 2$ и $0 \rightarrow 3$ будут слабее. Если молекула находится на первом колебательном уровне, то наибольшее время она проводит в точках n или m . Если молекула находилась в сжатом состоянии (точка n) и при этом получила квант света, то ее энергия изменится до точки n' , которая соответствует энергии большей, чем энергия диссоциации, и тогда произойдет разрыв связи. Если молекула находится в точке m и получает квант света, значение ее энергии возрастет до точки m' , в этом случае молекула не диссоциирует.

Таким образом, для каждого разрешенного правила отбора электронного перехода может наблюдаться си-

стема полос, интенсивность которых, а следовательно, и их число ограничиваются принципом Франка — Кондона.

Если при электронном переходе межъядерное расстояние в возбужденной молекуле не изменяется, т. е. $r_e^* = r_e$, то наиболее интенсивным будет так называемый диагональный переход: $0 \rightarrow 0$.

Если при электронном переходе потенциальная кривая возбужденного состояния очень сильно смещена, т. е. $r_e^* \gg r_e$, то в спектре наблюдается непрерывное поглощение, и электронно-колебательно-вращательный спектр в видимой и УФ-области такие молекулы не дает. Примерами служат молекулы Cl_2 , HCl , HBr .

3.9. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ

На рисунке 3.14 представлены две кривые потенциальной энергии, соответствующие невозбужденному состоянию молекулы (нижняя кривая) и электронно-возбужденному состоянию (верхняя кривая). Величина D_0 соответствует энергии диссоциации невозбужденной молекулы, а D_0^* — энергии диссоциации электронно-возбужденной молекулы. При диссоциации возбужденной молекулы один из атомов также должен находиться в электронно-возбужденном состоянии. Таким образом, E_a — энергия возбуждения электрона в атоме.

В основном состоянии молекула находится на нулевом колебательном уровне и наиболее вероятное расстояние между ядрами соответствует равновесному расстоянию r_e . Поэтому интенсивность линий, соответствующих переходу из

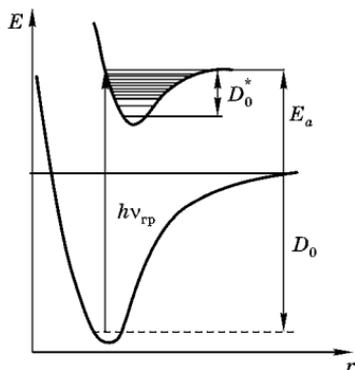


Рис. 3.14
Схема, иллюстрирующая изменение энергии при диссоциации молекулы, находящейся в основном и в электронно-возбужденном состоянии

этого состояния, будет максимальной. При увеличении или уменьшении расстояния r по сравнению с равновесным значением r_e вероятность перехода уменьшается, что сказывается на интенсивности соответствующих линий спектра.

Как видно из рисунка 3.14, в электронно-возбужденном состоянии по мере увеличения колебательного квантового числа расстояние между колебательными уровнями энергии уменьшается и в конце концов становится столь малым, что полосатый спектр переходит в сплошной. При переходе $0 \rightarrow \nu_{\text{пр}}$ происходит диссоциация молекулы. Следовательно, энергия кванта света $h\nu_{\text{гр}}$ расходуется на диссоциацию молекулы в основном состоянии D_0 и электронное возбуждение атома E_a , т. е.

$$h\nu_{\text{гр}} = D_0 + E_a, \quad (3.47)$$

где $\nu_{\text{гр}}$ — частота, соответствующая переходу полосатого спектра в сплошное поглощение.

Величина E_a находится из атомных электронных спектров и обычно принимается равной кванту света $h\nu_{\text{ат}}$, соответствующему переходу из невозбужденного состояния на первый возбужденный уровень.

Как было отмечено ранее, для неполярных молекул колебательных и вращательных спектров поглощения получить нельзя. Электронно-колебательно-вращательный спектр могут иметь и неполярные молекулы, так как при возбуждении электрона гомоядерные молекулы приобретают дипольный момент, который может меняться при колебаниях и вращениях.

3.10. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ. ЗАКОН БУТЕРА — ЛАМБЕРТА — БЕРА

Спектры жидких и твердых веществ не имеют такой тонкой структуры, как спектры газообразных веществ. За счет столкновения молекул и их взаимного влияния тонкие детали спектра размываются в широкие полосы (рис. 3.15). Причиной этого является сильное межмолекулярное взаимодействие в конденсированной фазе. В газе при

невысоких давлениях силы межмолекулярного взаимодействия практически отсутствуют. В конденсированной же фазе, находясь в окружении соседних молекул, данная молекула претерпевает изменения, приводящие к изменению колебательных уровней и подавлению вращательного движения. И хотя каждая молекула сохраняет дискретный характер энергетических уровней, для совокупности молекул, находящихся в тепловом движении, характерен некоторый непрерывный диапазон состояний, приводящий к уширению и сглаживанию молекулярных полос поглощения. Электронные спектры поглощения менее характеристичны, чем колебательные, но они выгодно отличаются от колебательных тем, что интенсивность их больше, и поэтому они чаще используются для количественных определений в аналитической химии.

В основе количественного анализа по спектрам поглощения лежит закон Бугера — Ламберта — Бера. При прохождении света через слой жидкости толщиной dx с поглощающим веществом произойдет уменьшение интенсивности падающего света dI , которое пропорционально толщине dx , концентрации вещества c и интенсивности падающего света I :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha c dx, \quad (3.48)$$

где α — const, называемая коэффициентом поглощения, которая зависит от природы вещества и от частоты света.

Проинтегрируем уравнение (3.48) по всей длине кюветы от 0 до l , при этом интенсивность света будет изменяться от I_0 до I .

Получим, что

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha c l$$

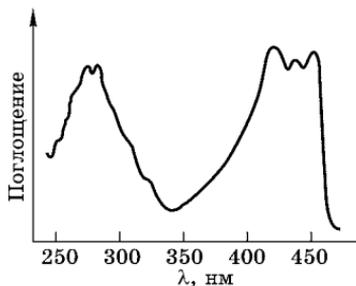


Рис. 3.15
Слабовыраженная колебательная структура электронного спектра молекулы диацетила $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$

или

$$\lg \frac{I_0}{I} \equiv D = \varepsilon cl, \quad (3.49)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего света и выходящего из кюветы соответственно; $\varepsilon = 0,4343\alpha$ — коэффициент погашения, или экстинция. Произведение εcl называется оптической плотностью D или поглощаемостью образца. Отношение $I/I_0 = T$ называется пропусканием и выражается в %.

Уравнение (3.49) соответствует закону Бугера — Ламберта — Бера: оптическая плотность вещества прямо пропорциональна концентрации вещества, толщине поглощающего слоя и коэффициенту погашения.

Во многих случаях поглощение распространяется на определенный интервал частот (см. рис. 3.15), и поэтому часто определяется максимальная величина коэффициента экстинции ε_{\max} , соответствующая λ_{\max} . Как уже упоминалось ранее, структурный элемент, ответственный за появление полосы в электронном спектре поглощения, называют **хромофором**. Поглощение света данным изолированным хромофором характерно, т. е. характеризуется определенными значениями λ_{\max} и ε_{\max} полосы поглощения (табл. 3.4).

Низкие значения ε_{\max} соответствуют запрещенным по симметрии $n \rightarrow \pi^*$ переходам. Параметры λ_{\max} и ε_{\max} часто используются для идентификации различных соединений по их электронным спектрам поглощения.

В сложных молекулах близко расположенные хромофоры влияют друг на друга, что сказывается на характере

Таблица 3.4

**Характеристики поглощения
некоторых хромофоров**

Хромофор	λ_{\max} , нм	ε_{\max} , л/моль·см	Переход
C=C	170	16 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	295	10	$n \rightarrow \pi^*$
C=C-C=O	220	20 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
-NO ₂	280	10	$n \rightarrow \pi^*$
-N=N-	350	100	$n \rightarrow \pi^*$

поглощения. При сопряжении хромофоров образуются новые молекулярные орбитали. Такая картина наблюдается, например, в молекуле бутадиена-1,3.

Различные вещества будут поглощать свет различных длин волн. Максимум поглощения будет лежать в различных областях спектра. Закон Бугера — Ламберта — Бера может быть использован для нахождения концентраций вещества. Он позволяет следить за изменением концентрации во времени, т. е. исследовать кинетику химических реакций.

3.11. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ. СРАВНЕНИЕ ИХ С ИК-СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

При прохождении луча белого света через чистую прозрачную среду со всех сторон становится заметным слабое голубоватое свечение, что связано с рассеянием части падающего света. Известно, что свет коротких длин волн рассеивается легче, чем более длинных. Этим объясняется, согласно Рэлею, голубой цвет неба. Если вместо белого света пропускать через вещество луч монохроматического излучения, то рассеянный свет, распространяющийся в различных направлениях по отношению к падающему лучу, будет содержать наряду с исходным излучением также свет с другими частотами, число и интенсивность которых зависят от рассеивающей среды. Такое явление получило название комбинационного рассеяния, или эффекта Рамана.

На рисунке 3.16 представлена схема прибора для получения спектров комбинационного рассеяния.

Прибор состоит из:

- источника света, представляющего собой лазер или газоразрядную ртутную лампу, которая дает интенсивное излучение определенных длин волн;

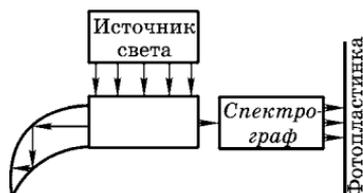


Рис. 3.16
Схема прибора для получения спектра комбинационного рассеяния

- изогнутой кюветы с плоским окном с одной стороны и зачерненным рогом (рог Вуда) с другой, который поглощает излучение, отраженное от внутренних стенок и окон кюветы;
- спектрографа;
- фотопластинки.

Монохроматическое излучение пропускается через кювету с веществом. Чтобы излучение от источника возбуждения не мешало наблюдению малоинтенсивного спектра комбинационного рассеяния (КР-спектра), рассеянный свет фотографируется под углом 90° . Рассеянный свет от кюветы собирается и направляется на щель спектрографа. После разложения в призме спектрографа излучаемый свет регистрируется на фотопластинке. Так как интенсивность смещенных линий много слабее линии исходного света, требуется очень длительная экспозиция для определения точного положения этих линий и их интенсивности.

КР-спектр удобен для работы тем, что имеется полная свобода выбора применяемого монохроматического источника света, так как молекулы среды способны рассеивать свет почти любой длины волны. В настоящее время широко используются лазеры (монохроматическое излучение с большой энергией).

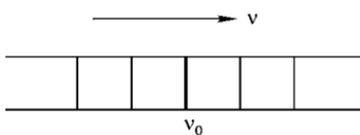


Рис. 3.17
Вид спектра комбинационного
рассеяния

В КР-спектре (рис 3.17) наблюдается излучение с частотой ν_0 , используемое для облучения, а также с частотами, большими, чем ν_0 (антистоксовские линии), и меньшими, чем ν_0 (стоксовские линии).

Выясним причину образования линий с различной частотой. Для этого рассмотрим центральное соударение кванта падающего света $h\nu_0$ с молекулой, обладающей массой m , которая движется со скоростью \bar{v} . Молекула в исходном положении обладает кинетической энергией $m\bar{v}_1^2/2$ и внутренней энергией E_1 . При столкновении с квантом света молекула переходит во второе состояние с кинетической энергией $m\bar{v}_2^2/2$, внутренней энергией E_2 и испускает квант света $h\nu_1$.

В соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$E_1 + \frac{m\bar{v}_1^2}{2} + h\nu_0 = E_2 + \frac{m\bar{v}_2^2}{2} + h\nu_1, \quad (3.50)$$

а в соответствии с законом сохранения импульса:

$$\frac{h\nu_0}{c} + m\bar{v}_1 = \frac{h\nu_1}{c} + m\bar{v}_2. \quad (3.51)$$

Выясним, какая доля энергии падающего кванта переходит в кинетическую энергию молекулы. Для этого выберем наиболее благоприятные условия, которые соответствуют $\bar{v}_1 = 0$ и $\nu_1 = 0$. Тогда уравнение (3.51) будет иметь вид

$$\frac{h\nu_0}{c} = m\bar{v}_2. \quad (3.52)$$

Возведем обе части уравнения (3.52) в квадрат и, разделив на 2, получим

$$h\nu_0 \left(\frac{h\nu_0}{2c^2} \right) = m \left(\frac{m\bar{v}_2^2}{2} \right). \quad (3.53)$$

Из уравнения (3.53) видно, что отношение кинетической энергии к энергии падающего кванта составляет

$$\frac{m\bar{v}_2^2/2}{h\nu_0} = \frac{h\nu_0}{2mc^2}. \quad (3.54)$$

Если ν_0 соответствует частотам видимого света, то величина равна

$$\frac{h\nu_0}{2mc^2} = 10^{-10} \dots 10^{-11}. \quad (3.55)$$

Отсюда следует, что любое заметное изменение частоты света при прохождении его через среду не вызывает изменения кинетической энергии и должно быть связано только с изменением внутренней энергии рассеивающей молекулы.

Тогда выражение (3.50) упрощается:

$$E_1 + h\nu_0 = E_2 + h\nu_1$$

или

$$\nu_0 - \nu_1 = \frac{(E_2 - E_1)}{h}. \quad (3.56)$$

Разность между частотами падающего и возникающего излучений называется **частотой Рамана**: $\nu_R = \nu_0 - \nu_1$, ее можно назвать **частотой комбинационного рассеяния**. $\nu_R > 0$, тогда линии рассеянного света смещены в сторону красной области спектра (стоксовские линии); $\nu_R = 0$, тогда $\nu_0 = \nu_1$, т. е. линии останутся неизменными; $\nu_R < 0$, тогда линии сместятся в сторону фиолетовой области (антистоксовские линии). Величины смещений в обоих направлениях одинаковы, так что линии появляются парами, они находятся на одинаковом расстоянии от несмещенной линии, но интенсивности их различны.

Если энергия кванта, сообщенного молекуле, не очень велика, то она расходуется на возбуждение колебательно-вращательного движения. Правило отбора по j отличается от ИК-спектра поглощения: $\Delta j = 0, \pm 2$. В отличие от ИК-спектров, в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается линия с $\Delta j = 0$ (Q-ветвь).

Пренебрегая тонкой структурой спектра, связанной с изменением вращательного движения, рассмотрим только колебательные переходы. В невозбужденном состоянии основная масса молекул находится на нулевом колебательном уровне. Допустим, что при взаимодействии с

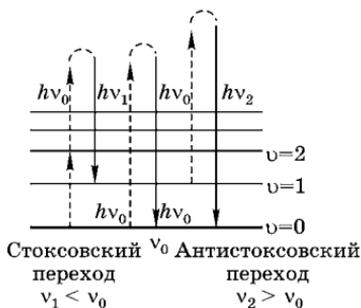


Рис. 3.18

Схема, поясняющая возникновение линий в колебательном спектре комбинационного рассеяния

квантом света молекула перешла на какой-то колебательный уровень ν (рис. 3.18). Далее молекула может вернуться на исходный уровень с $\nu = 0$ (что более вероятно) или на уровень с $\nu = 1$. В последнем случае получим линию в спектре, сдвинутую в область более низких частот, так как энергия выделяющегося при этом кванта света будет меньше, чем энергия сообщенного кванта света (стоксовские линии).

В соответствии с распределением Больцмана по энергиям какая-то часть молекул будет находиться на более высоких энергетических уровнях. Рассмотрим молекулу на уровне $\nu = 1$. При взаимодействии с квантом света она переходит на более высокий уровень. Далее молекула может вернуться на более низкий уровень, чем исходный. При этом выделяется энергия большая, чем энергия падающего кванта, и появляющиеся линии смещаются в УФ-область (антистоксовские линии).

Стоксовские линии значительно интенсивнее, чем антистоксовские, так как основная масса молекул находится на нулевом колебательном уровне.

КР-спектры, так же как и ИК-спектры, могут быть использованы для изучения строения молекул, так как в обоих случаях причиной появления линий в спектре является переход из невозбужденного состояния в возбужденное и обратно. В КР-спектрах также существуют характеристические частоты.

Следует отметить, что каждая связь оставляет как бы свою подпись в спектре.

Вспомним, что в ИК-спектрах поглощения условием возникновения спектра является $\partial\mu/\partial x \neq 0$, т. е. ИК-спектры можно получить только для полярных двухатомных молекул, а для многоатомных молекул активны те колебания, которые удовлетворяют этому условию.

Спектры комбинационного рассеяния можно получить и для неполярных молекул, т. е. для молекул O_2 , H_2 , N_2 и т. д. Основное правило отбора для КР-спектра — изменение поляризуемости молекулы, т. е. $\partial\alpha/\partial x \neq 0$. Когда молекула помещена в электромагнитное поле, она искажается под действием сил, которые действуют на электроны и ядра. Степень искажения определяется поляризуемостью α . Молекула приобретает наведенный дипольный момент $\mu = \epsilon_0\alpha E$, где E — напряженность электрической составляющей электромагнитного поля. Этот дипольный момент и должен меняться при получении спектра. Очевидно, он будет меняться при изменении поляризуемости α .

Двухатомные полярные молекулы дают и ИК-спектры поглощения, и КР-спектры. Для неполярных двух-

атомных молекул можно получить только спектры комбинационного рассеяния.

Если частота падающего света ν_0 лежит в далекой ИК-области спектра, то возбуждается только вращательное движение молекулы. Поляризуемость молекул зависит от направления приложенного поля. Например, электронное облако, существующее в молекуле водорода, легче исказить, когда поле приложено вдоль направления связи, чем когда оно приложено перпендикулярно связи. В этих случаях говорят, что молекулярная поляризуемость анизотропна. Поэтому если вращается неполярная молекула (H_2 , N_2 , O_2 и т. д.), то $\partial\alpha/\partial x \neq 0$ и мы получим в спектре линии (частоты), которые можно использовать для определения межъядерного расстояния. То же самое относится и к неполярным линейным многоатомным молекулам (например, CO_2).

Если молекулы многоатомные, то колебания, неактивные в ИК-спектрах, бывают активными в КР-спектрах и наоборот.

Существует правило исключения: если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в ИК-спектре, не активны в КР-спектре и наоборот. Рассмотрим это правило на примере молекулы CO_2 (см. рис. 3.9). Валентные симметричные колебания будут активны в КР-спектрах и не активны в ИК-спектрах, так как в этом случае $\partial\alpha/\partial x \neq 0$, а $\partial\mu/\partial x = 0$. Валентное несимметричное колебание неактивно в КР-спектре и наоборот, активно в ИК-спектре. Деформационные колебания также не проявляются в КР-спектрах.

К молекуле H_2O это правило неприменимо, так как она не имеет центра симметрии.

Вывод. Для получения более полной информации о строении молекулы необходимо одновременно использовать ИК- и КР-спектры. КР-спектры могут быть использованы для изучения строения вещества в газообразном, жидком, твердом состояниях и в растворах. Их используют для изучения кинетики реакций, например полимеризации, при этом линия, свойственная молекуле мономера, постепенно исчезает.

3.12. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронная спектроскопия позволяет выяснить картину расположения молекулярных орбиталей. Такая же информация может быть получена путем определения потенциалов ионизации электронов. Сильно связанные электроны в атоме или молекуле имеют высокие потенциалы ионизации, слабо связанные электроны — низкие. Определив потенциалы ионизации электронов, находящихся на различных молекулярных орбиталях, можно получить картину, отражающую последовательное возрастание энергий молекулярных орбиталей.

Если вещество в газообразной фазе облучается монохроматическим светом с частотой ν , то энергия кванта по закону сохранения энергии расходуется на выбивание электрона из атома или молекулы и на сообщение кинетической энергии электрону $E_e^{\text{кин}}$ и атому (молекуле) $E^{\text{кин}}$:

$$h\nu = I + E_e^{\text{кин}} + E^{\text{кин}}. \quad (3.57)$$

Так как масса атома (молекулы) во много раз больше массы электрона, то

$$E^{\text{кин}} \ll E_e^{\text{кин}}, \quad (3.58)$$

и в первом приближении можно записать, что

$$h\nu = I + E_e^{\text{кин}}. \quad (3.59)$$

Энергия кванта известна, и поэтому задача определения потенциала ионизации I сводится к определению кинетической энергии электрона.

Обычно в качестве монохроматического излучения используется свет, который генерируется в результате электрического разряда в трубке, содержащей гелий. Этот свет соответствует энергии фотона, равной 21...22 эВ ($1 \text{ эВ} = 96,485 \text{ кДж/моль}$).

Схема прибора для определения потенциала ионизации представлена на рисунке 3.19.

Исследуемое вещество, находящееся в камере в газообразном состоянии, облучается квантами света с энергией более высокой, чем соответствующий потенциал иони-

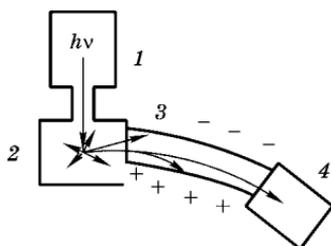


Рис. 3.19

Схема прибора для определения потенциалов ионизации атомов или молекул:

1 — источник света; 2 — камера с образцом; 3 — отклоняющий анализатор; 4 — детектор.

можно измерить поток электронов в детекторе и определить их кинетическую энергию. Затем по уравнению (3.59) легко рассчитать потенциал ионизации.

Потенциалы ионизации широко используются:

- для расчета энергии дисперсионного взаимодействия;
- для определения сродства к электрону при рассмотрении цикла Габера — Борна;
- для определения электроотрицательности молекул;
- в квантовой химии потенциал ионизации отождествляется с энергией высшей атомной или молекулярной орбитали (теорема Купманса).

зации. Образовавшиеся электроны с кинетической энергией $E_e^{\text{кин}}$ попадают в трубу, на стены которой накладывается соответствующее значение электрического заряда. При некоторой напряженности электрического поля в трубе электроны, имеющие определенную скорость и, следовательно, соответствующее значение кинетической энергии, будут попадать в детектор. При каждой напряженности поля

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

4.1. СВЯЗЬ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ЖИДКОСТИ

Взаимодействие между молекулами отсутствует только в идеальных газах, когда молекулы сильно удалены друг от друга. При увеличении давления частицы сближаются, и начинается взаимодействие между ними. Силы притяжения, действующие между молекулами, называют силами Ван-дер-Ваальса. Они возникают на расстояниях порядка 10^{-8} см. То, что плотность жидкостей и кристаллов имеет вполне определенную величину, указывает на существование отталкивания между молекулами. Если бы не было сил отталкивания, то молекулы при их сближении сливались бы в одно целое и плотность возрастала бы неограниченно. В жидкости или кристалле, построенном из молекул, притяжение сближает частицы до определенного расстояния, на котором силы притяжения и отталкивания равны по величине и направлены навстречу друг другу.

Потенциальная кривая взаимодействия двух молекул отличается от потенциальной кривой двухатомной молекулы лишь количественно: глубина потенциальной ямы — энергия взаимодействия — значительно меньше, а равновесное расстояние между молекулами — больше.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота испарения жидкостей $\Delta_{vap}H$ или теплота возгонки кристаллов $\Delta_{sub}H$. Это количество энтальпии расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. Для большей точности из $\Delta_{vap}H$ надо вычесть величину энергии,

Таблица 4.1

Теплоты испарения различных веществ

Вещество	$\Delta_{\text{вар}}H - RT$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_{\text{вар}}H - RT$, кДж/моль
Ar	6,88	C ₅ H ₁₂	23,22
Xe	14,60	H ₂ O	37,56
CH ₄	7,27	C ₂ H ₅ OH	35,66
C ₂ H ₆	13,09		

затраченной на работу расширения 1 моля газа при атмосферном давлении:

$$P(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}) \approx PV_{\text{г}} = RT,$$

где $V_{\text{г}}$ и $V_{\text{ж}}$ — мольные объемы жидкости и газа, P — давление. Сравнение теплот испарения для различных веществ показывает, что энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется от жидкости к жидкости иногда весьма значительно (табл. 4.1).

Особенно велики теплоты испарения у так называемых ассоциированных жидкостей: воды, спиртов и т. п. Это указывает на существование различных типов взаимодействия между молекулами.

4.2. ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

Межчастичные взаимодействия в рамках электростатической теории можно разделить на шесть классов: ион — ион; ион — диполь; ион — индуцированный диполь; диполь — диполь; индуцированный диполь — диполь; индуцированный диполь — индуцированный диполь.

Рассмотрим энергию притягательного взаимодействия для всех вышеуказанных типов.

Взаимодействие ион — ион. Такой тип взаимодействия реализуется между ионами с зарядами z_A и z_B в растворах электролитов и при образовании ионных кристаллов. Как было показано ранее, для энергии притягательного взаимодействия

$$V_{и-и} = \frac{|z_A||z_B|l^2}{\mu 4\pi\epsilon_0 r}$$

Энергия притягательного взаимодействия ион — ион увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшается по мере увеличения расстояния между ними. Энергия $V_{и-и}$ может составлять величину порядка 400...800 кДж/моль.

Взаимодействие ион — диполь. Этот тип взаимодействия наблюдается в растворах электролитов, когда в качестве растворителя выступает жидкость, состоящая из полярных молекул, например вода. Пусть δe — заряд полюса диполя, r — расстояние между центрами диполя и иона. Если диполь находится на небольшом расстоянии от иона, то силы взаимодействия ион — диполь будут во много раз больше, чем энергия теплового движения, и заряды иона и диполя будут располагаться на одной линии, как показано на рисунке 4.1.

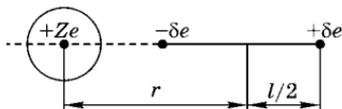


Рис. 4.1
Схема расположения иона и взаимодействующего с ним диполя

Тогда полная энергия складывается из потенциальной энергии притягательного взаимодействия между зарядами ze и $-\delta e$ и потенциальной энергии отталкивательного взаимодействия между зарядами, находящимися на расстоянии,

равном $\left(r + \frac{l}{2}\right)$, друг от друга. Для расчета энергии взаимодействия ион — диполь можно воспользоваться уравнением (1.8). Очевидно, что

$$\begin{aligned} V_{и-д} &= -\frac{(ze)(\delta e)}{4\pi\epsilon_0(r-l/2)} + \frac{(ze)(\delta e)}{4\pi\epsilon_0(r+l/2)} = \\ &= -\frac{(ze)\mu}{4\pi\epsilon_0(r^2-l^2/4)}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где дипольный момент молекулы $\mu = (\delta e)l$.

Если расстояние между центрами иона и диполя будет во много раз больше длины диполя ($r \gg l$), то уравнение (4.1) упрощается и

$$V_{\text{и-д}} \approx -\frac{(ze)\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) иногда используется для расчета энергии взаимодействия ион — диполь в комплексных ионах, например $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Отметим, что в этом случае условие $r \gg l$ выполняется лишь в первом приближении и это, несомненно, влияет на величину $V_{\text{и-д}}$, рассчитанную по уравнению (4.2). Взаимодействие ион — диполь относится к сильным взаимодействиям.

Взаимодействие ион — индуцированный диполь. Такой тип взаимодействия реализуется при растворении ионных кристаллов в неполярных растворителях. Если молекула неполярная или полярная, то под действием электрического поля, создаваемого ионом, в ней возникает индуцированный дипольный момент (глава 3):

$$\mu^{\text{инд}} = \epsilon_0 \alpha E, \quad (4.3)$$

где α — поляризуемость молекулы; E — напряженность электрического поля.

$$E = \frac{(ze)(+1)}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (4.4)$$

Если молекула полярная, то ее дипольный момент равен сумме постоянного и индуцированного дипольного моментов.

Энергия взаимодействия иона с индуцированным дипольным моментом будет складываться из взаимодействия заряда ze с дипольным моментом $\mu^{\text{инд}}$ (см. уравнение (4.2)) и работы образования этого диполя (W):

$$V_{\text{и-д}} = -\frac{(ze)\mu^{\text{инд}}}{4\pi\epsilon_0 r^2} + W; \quad (4.5)$$

$$W = \int_0^l f dl = \int_0^l (\delta e) E dl, \quad (4.6)$$

где f — сила, связанная с перемещением заряда δe от нуля до расстояния l ; l — длина образовавшегося диполя.

Из уравнений (4.3), (4.4) и (4.6) получим

$$W = \int_0^l \frac{(\delta e)\mu_{\text{инд}}}{\epsilon_0 \alpha} dl = \frac{(\delta e)^2}{\epsilon_0 \alpha} \int_0^l l dl = \frac{\alpha (ze)^2}{2(4\pi)^2 \epsilon_0 r^4}. \quad (4.7)$$

Из соотношений (4.5), (4.7), (4.3) и (4.4) следует, что

$$V_{\text{и-и.д}} = -\frac{(ze)^2 \alpha}{2(4\pi)^2 \epsilon_0 r^4}. \quad (4.8)$$

Энергия взаимодействия зависит от поляризуемости молекулы α . Если поляризуемость молекулы достаточно велика, то энергия взаимодействия ион — индуцированный диполь соизмерима с энергией взаимодействия ион — диполь. Так, величина $V_{\text{и-д}}$ для иона Ca^{2+} и молекулы воды, находящихся друг от друга на расстоянии, равном сумме радиусов иона и молекулы, равна -197 кДж/моль, а энергия $V_{\text{и-и.д}} = -137$ кДж/моль.

Взаимодействие диполь — диполь. Для полярных молекул наиболее важным типом взаимодействия является взаимодействие постоянных дипольных моментов, так называемое ориентационное взаимодействие. Сначала рассмотрим взаимодействие двух полярных молекул с одинаковыми достаточно большими дипольными моментами, которые находятся на близком расстоянии друг от друга. При их сближении диполи ориентируются таким образом, чтобы энергия их была минимальной. В этом случае диполи располагаются на одной прямой (рис. 4.2), и можно говорить об их сильном взаимодействии. Энергию ориентационного взаимодействия можно представить как сумму кулоновского притяжения и отталкивания четырех зарядов δe :

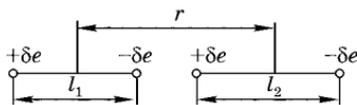


Рис. 4.2

Схема расположения двух диполей, когда энергия теплового движения во много раз меньше энергии взаимодействия диполь — диполь

$$V_{\text{оп}} = \frac{2(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 (r+l)} - \frac{(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 (r-l)}. \quad (4.9)$$

Если уравнение (4.9) привести к общему знаменателю и упростить, то

$$V_{\text{оп}} = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r(r^2 - l^2)}. \quad (4.10)$$

В случае, когда $r \gg l$ и взаимодействуют два диполя с разными дипольными моментами:

$$V_{\text{оп}} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (4.11)$$

Иногда диполи располагаются под определенными углами друг относительно друга. Так, в правильном октаэдре $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ диполи молекул воды располагаются под углом, равным 45° . В общем случае энергия взаимодействия двух диполей, расположенных под углами θ_A и θ_B относительно выбранной оси x , будет

$$V_{\text{оп}} = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B]. \quad (4.12)$$

Формулы (4.9)...(4.12) справедливы, когда влияние соседних молекул (тепловое движение) не нарушает ориентацию молекул, т. е. когда $V_{\text{оп}} \gg kT$. Энергия ориентационного взаимодействия не аддитивна. В газах и жидкостях, в растворах и при адсорбции молекул на поверхности твердой фазы тепловое движение существенно влияет на ориентацию молекул. Если энергия взаимодействия диполь — диполь соизмерима с энергией теплового движения, то необходимо усреднить энергию взаимодействия по всем возможным ориентациям молекул. Используя представления о слабом поле и методы статистической физики, можно получить выражение

$$V_{\text{оп}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}. \quad (4.13)$$

Из уравнения (1.14) видно, что с увеличением температуры хаотическое движение молекул возрастает и ориентационное взаимодействие уменьшается.

Взаимодействие диполь — индуцированный диполь. Молекула, обладающая постоянным дипольным моментом, так же как и ион, наводит в соседней молекуле полярной или неполярной индуцированный дипольный мо-

мент. Такое взаимодействие называется индукционным. В этом случае

$$V_{\text{инд}} = -\frac{2\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi)^2\epsilon_0 r^6}, \quad (4.14)$$

где μ_1 — постоянный дипольный момент молекулы; α_2 — поляризуемость неполярной молекулы; r — расстояние между центрами молекул.

Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры. Последнее связано с тем, что ориентация наведенного диполя не может быть произвольной, она определяется ориентацией постоянного диполя. Энергия $V_{\text{инд}}$ возрастает с увеличением поляризуемости неполярной молекулы. Индукционное взаимодействие наблюдается в растворах полярных и неполярных молекул, например ацетона в CCl_4 . Индукционное взаимодействие неаддитивно.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона). Все вышеперечисленные силы притягательного взаимодействия не действуют, если имеем дело с неполярными молекулами или инертными газами. Однако хорошо известно, что вещество, состоящее из неполярных молекул или атомов инертных газов (кроме гелия), при очень низких температурах можно перевести в жидкое или твердое состояние. Эти экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о том, что между неполярными молекулами и атомами инертных газов действуют притягательные силы взаимодействия. Энергия этого взаимодействия мала, так как оно проявляет себя только в области низких температур. Природа сил, характеризующих этот тип взаимодействия, была рассмотрена Лондоном. Согласно модели Лондона, электронная оболочка находится в колебательном движении относительно положительно заряженного ядра. В результате такого движения возникает мгновенный диполь. Смещение электрона на расстояние x_1 требует затраты потенциальной энергии:

$$V_{\text{кол}} = \frac{1}{2}kx_1^2, \quad (4.15)$$

где k — силовая постоянная.

Энергия взаимодействия двух мгновенных диполей описывается уравнением (4.11), в котором $l_1 = x_1$ и $l_2 = x_2$. Если выражения (4.11) и (4.15) подставить в уравнение Шредингера и решить его, то после алгебраических преобразований и упрощений можно получить уравнение

$$V_{\text{дисп}} = -\frac{1}{(4\pi)^2} \frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (4.16)$$

где I_1 и I_2 — потенциалы ионизации молекул или атомов; α_1 и α_2 — поляризуемость частиц.

Энергия дисперсионного взаимодействия увеличивается с ростом поляризуемости молекул или атомов. Важной особенностью дисперсионного взаимодействия является его аддитивность. Например, если имеются три частицы, то общая энергия взаимодействия V_{123} складывается из энергий парного взаимодействия, V_{12} , V_{23} и V_{31} :

$$V_{123} = V_{12} + V_{23} + V_{31}. \quad (4.17)$$

Наглядно аддитивность можно объяснить как результат согласованного в такт движения электронных осцилляторов. Энергия дисперсионного взаимодействия составляет несколько кДж/моль. Дисперсионное взаимодействие является универсальным, т. е. этот тип взаимодействия реализуется между любыми частицами, ионами, молекулами, атомами.

4.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Сравнение теплот испарения таких жидкостей, как вода, спирты, карбоновые кислоты и т. п., с теплотами испарения углеводородов ряда метана (см. табл. 4.1) показывает, что в первых межмолекулярное взаимодействие значительно сильнее. При исследовании свойств таких жидкостей обнаруживается объединение их молекул в димеры, тримеры и более сложные ассоциаты. В этих так называемых ассоциированных жидкостях, помимо ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами, существует специфическое взаимодействие, называемое **водородной связью**. Водородная связь осуществляется меж-

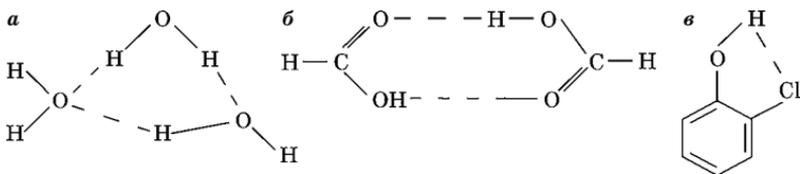


Рис. 4.3

Водородная связь (пунктир) между молекулами воды (а), молекулами муравьиной кислоты (б) и внутримолекулярная связь (в)

ду атомом Н, входящим в состав молекулы, и любым другим атомом, который является донором электронов. Существуют четыре типа водородных связей.

1. Межмолекулярная связь в воде. Неподеленные пары электронов у атома кислорода могут взаимодействовать с протоном с образованием водородной связи (рис. 4.3а).

2. Межмолекулярная связь, приводящая к образованию димеров (рис. 4.3б).

3. Внутримолекулярная связь (рис. 4.3в). Наличие внутреннего взаимодействия ослабляет внешнее межчастичное взаимодействие. Такие вещества плавятся и кипят при более низких температурах, имеют более низкие теплоты испарения, хуже растворимы в воде и спиртах.

4. Водородная связь в ионе (FHF)⁻ — связь очень сильная, ее энергия составляет около 170...250 кДж/моль.

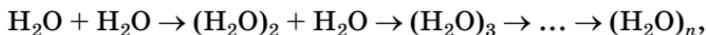
Водородная связь рассматривается в рамках метода МО ЛКАО. Точные квантово-механические расчеты показывают, что в соединениях с водородной связью энергия МО, локализованной на атоме, являющемся донором электронов, понижается, а энергия МО, локализованной на акцепторе, несколько повышается по сравнению со значениями энергий МО в свободных молекулах.

4.4. СТРУКТУРА ВОДЫ

Сложность структуры воды обусловлена наличием водородных связей. Существует несколько подходов к описанию структуры воды. В первой модели предполагается, что за счет наличия водородной связи в воде существуют ассоциаты H₂O, (H₂O)₂, ..., (H₂O)₅, ..., (H₂O)₈. Вторая модель

предполагает, что структура воды подобна структуре льда, которая частично размывается тепловым движением. В кристаллах льда каждая молекула воды связана с четырьмя соседями водородными связями: через две неподеленные пары атома кислорода молекула образует две донорные Н-связи и через два атома водорода образует две акцепторные связи. Эти четыре связи направлены к вершинам тетраэдра. Образующаяся гексагональная решетка — рыхлая, в ней большой объем занимают пустоты. Поэтому плотность льда меньше плотности жидкой воды. При плавлении порядок нарушается, часть молекул заполняет пустоты, и плотность жидкости становится более высокой. Но и в жидкости частично сохраняется льдообразная структура.

Существует также теория мерцающих кластеров. В воде происходят реакции



в результате которых образуется ассоциат (кластер) $(\text{H}_2\text{O})_n$. При столкновении кластеры разрушаются и реакция идет в обратном направлении.

В настоящее время ни одна из вышерассмотренных теорий полностью количественно не описывает все свойства воды.

ГЛАВА ПЯТАЯ

**ПЕРВОЕ НАЧАЛО
ТЕРМОДИНАМИКИ.
ТЕРМОХИМИЯ**

5.1.
**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, ТЕПЛОТА,
РАБОТА. ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ
И ФУНКЦИЯ ПРОЦЕССА**

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Для вывода закономерностей химической термодинамики нужно знать начальное и конечное состояния системы, а также внешние условия, при которых протекает процесс (температура, давление и т. д.). Она не позволяет делать какие-либо выводы о внутреннем строении вещества и механизмах протекания процессов, а ставит и решает следующие задачи:

- составление теплового баланса химического процесса;
- расчет химического равновесия с определением выхода химического продукта в заданных условиях;
- анализ фазовых равновесий.

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

Термодинамическая система — тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).

Изолированная система — система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

В открытой системе происходит обмен с окружающей средой и веществом, и энергией. Системы, обменивающиеся только энергией, называются **закрытыми**.

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

В химической термодинамике важное значение имеет понятие внутренней энергии. **Внутренней энергией системы** называют сумму потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения. Внутренняя энергия системы складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, энергии вращения электронов в атомах, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия (исключая кинетическую и потенциальную энергии системы в целом). Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Тепло — передача энергии за счет хаотического движения молекул от одной системы к другой.

Работа — передача энергии за счет направленного движения молекул от системы к системе.

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе I начала термодинамики. I начало — постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Из I начала термодинамики следует, что полученная системой извне теплота расходуется на приращение внутренней энергии и работу, совершенную системой. Для бесконечно малого изменения этих величин имеем

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (5.1)$$

Внутренняя энергия зависит только от параметров состояния, поэтому ее изменение в процессе, протекающем через любые промежуточные состояния, полностью определяется исходным и конечным состояниями. Внутрен-

ная энергия — **функция состояния**, дифференциал такой функции является полным дифференциалом.

Теплота и работа не являются функциями состояния, они зависят от пути проведения процесса. Для различия функций состояния и процесса элементарные изменения теплоты и работы обозначены буквой δ .

5.2. РАБОТА РАСШИРЕНИЯ (СЖАТИЯ) ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССАХ. ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ И ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Существуют различные виды работ: механическая $W_{\text{мех}}$, электрическая $W_{\text{эл}}$, поверхностная $W_{\text{поверх}}$, связанная с увеличением (уменьшением) поверхности системы и т. д.

Суммарная работа складывается из различных видов работ:

$$W = W_{\text{мех}} + W_{\text{эл}} + W_{\text{поверх}} + \dots \quad (5.2)$$

В химической термодинамике обычно рассматривается только один вид работы, а именно механическая работа, связанная с расширением или сжатием газа, который может находиться в цилиндре. Пусть на цилиндр, площадь которого равна S , действует сила F , под влиянием которой поршень перемещается на расстояние dl . Тогда элементарная механическая работа равна

$$\delta W_{\text{мех}} = Fdl = \frac{FSdl}{S} = PdV. \quad (5.3)$$

Конкретный вид уравнения для механической работы зависит от способа проведения процесса.

Для идеального газа справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$PV = nRT, \quad (5.4)$$

где n — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К).

Рассмотрим изотермический процесс. Из уравнений (5.3) и (5.4) следует, что

$$\delta W = nRT \frac{dV}{V} = nRT d \ln V.$$

При $n = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$W = \int_{V_2}^{V_1} nRT d \ln V = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.5)$$

Если $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, то единственной переменной является параметр n и из (5.4) видно, что

$$\delta W = PdV = RTdn$$

или

$$W = RT(n_2 - n_1) = \Delta nRT. \quad (5.6)$$

Из уравнений (5.5) и (5.6) следует, что если задать путь проведения процесса, то численное значение работы определяется значениями объемов или чисел молей в начальном и конечном состояниях, т. е. W в этом случае является функцией состояния.

Выясним теперь, в каком случае тепловой эффект становится функцией состояния. Пусть, например, термодинамический процесс происходит при $V = \text{const}$. Так как $dV = 0$, то из I начала термодинамики и уравнения (5.3) вытекает, что

$$\delta Q = dU$$

или

$$Q_V = \Delta U. \quad (5.7)$$

Следовательно, при $V = \text{const}$ тепловой эффект связан с изменением внутренней энергии, и так как U — функция состояния, то и Q_V зависит только от исходного и конечного состояний системы.

Рассмотрим процесс, протекающий при $P = \text{const}$. Учитывая уравнения (5.1) и (5.3), получим

$$\delta Q_P = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH, \quad (5.8)$$

где $H = U + PV$.

Функция H называется **энтальпией** системы. Очевидно, что энтальпия является функцией состояния, так как при $P = \text{const}$ ее численное значение зависит от величины внутренней энергии и объема, которые являются функциями состояния.

Вывод. Численные значения теплоты и работы зависят от способа проведения процесса. Однако если задать условия, в которых происходит процесс, то и теплота, и работа становятся функциями состояния, т. е. их численные значения (см. уравнения (5.5)...(5.8)) зависят только от значений параметров системы в исходном и конечном состояниях.

5.3. СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ. ЗАКОН ГЕССА

Тепловой эффект зависит от температуры и давления. Поэтому сравнивать между собой различные тепловые эффекты следует при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. В качестве стандартного выбрано состояние при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Стандартная теплота сгорания $\Delta_c H^0(298)$ — тепловой эффект сгорания одного моля вещества при стандартных условиях с образованием продуктов полного сгорания: CO_2 (г), жидкой H_2O и т. д. Теплоты сгорания определяются опытным путем. Для этого вещество помещают в металлическую бомбу, которая заполняется кислородом. Бомбу погружают в большой резервуар с водой. Пропуская электрическую искру через электроды, расположенные внутри бомбы, добиваются полного сгорания вещества и о величине теплоты сгорания судят по изменению температуры воды в резервуаре.

Стандартная теплота образования $\Delta_f H^0(298)$ — тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях. Простым называют вещество, устойчивое в стандартном состоянии, состоящее из атомов или молекул одного типа, которое не может быть получено из других простых веществ. Стандартная теплота

образования простых веществ (O_2 (г), H_2 (г), I_2 (тв), Mg (тв)) условно принята равной нулю. Величины стандартных теплот образования и сгорания приведены в справочных термодинамических таблицах. Очевидно, что теплоты сгорания и образования являются функциями состояния, так как реакции протекают при $P = \text{const}$.

Закон Гесса гласит: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути проведения процесса, а зависит только от исходного и конечного состояний системы*. Закон Гесса является следствием из I начала термодинамики. Он справедлив, если все реакции цикла проводятся при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$ (см. (5.7) и (5.8)). Тепловой эффект реакции, происходящей при $T = \text{const}$, обозначим $\Delta_r H_T$.

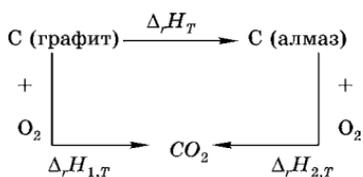


Рис. 5.1
Иллюстрация закона Гесса

Рассмотрим реакцию перехода графита в алмаз (рис. 5.1). Долгое время эту реакцию не могли осуществить на практике. Но для определения теплового эффекта этой реакции ее не обязательно проводить. Пусть графит является исходным состоянием системы, а газообразный CO_2 — конечное состояние. Из исходного состояния в конечное состояние можно перейти двумя способами. Первый путь связан непосредственно со сгоранием графита, а второй предполагает, что сначала превращают графит в алмаз, а затем последний сжигают. Тогда по закону Гесса

$$\Delta_r H_{1,T} = \Delta_r H_T + \Delta_r H_{2,T}. \quad (5.9)$$

Таким образом, закон Гесса позволяет определить интересующий тепловой эффект, если все остальные тепловые эффекты, входящие в цикл, известны.

На практике чаще используют следствия из закона Гесса. Тепловой эффект любой химической реакции при $T = 298 \text{ K}$ может быть вычислен по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298)_{\text{исх}}, \quad (5.10)$$

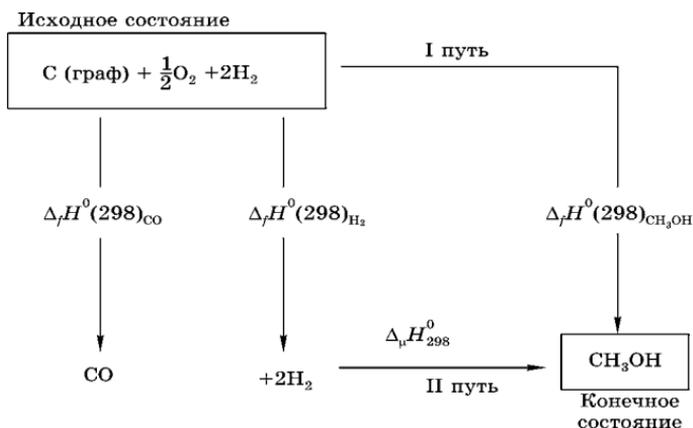


Рис. 5.2
Иллюстрация следствия из закона Гесса
на примере реакции синтеза метанола

где v_i — стехиометрические коэффициенты; $\Delta_f H^0(298)_{\text{кон}}$ и $\Delta_f H^0(298)_{\text{исх}}$ — теплоты образования продуктов химической реакции и исходных веществ.

Справедливость уравнения (5.10) легко показать на конкретном примере (рис. 5.2).

Предположим, что необходимо определить тепловой эффект $\Delta_r H^0_{298}$ реакции образования метилового спирта из оксида углерода и водорода. На рисунке 5.2 показано, что метиловый спирт можно получить двумя способами: непосредственно из простых веществ или через промежуточную стадию, связанную с образованием CO. Из закона Гесса следует, что

$$\Delta_f H^0(298)_{CH_3OH} = \Delta_f H^0(298)_{CO} + 2\Delta_f H^0(298)_{H_2} + \Delta_r H^0_{298}$$

или

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0(298)_{CH_3OH} - [\Delta_f H^0(298)_{CO} + 2\Delta_f H^0(298)_{H_2}],$$

что соответствует уравнению (5.10).

Тепловой эффект реакции может быть вычислен по известным значениям тепловых эффектов сгорания по уравнению

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_i v_i \Delta_c H^0(298)_{\text{исх}} - \sum_i v_i \Delta_c H^0(298)_{\text{кон}}. \quad (5.11)$$

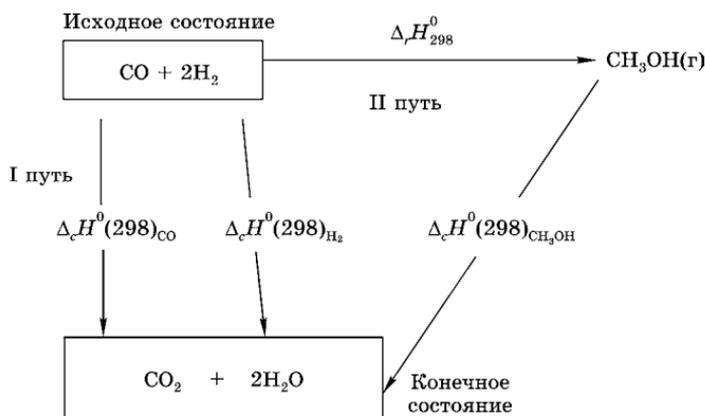


Рис. 5.3
Иллюстрация следствия из закона Гесса
на примере реакции синтеза метанола

Справедливость уравнения (5.11) также можно показать на конкретном примере образования метилового спирта (рис. 5.3).

Проводят реакции сгорания CO, H₂ и CH₃OH. Исходное состояние — CO и H₂, конечное — CO₂ и H₂O. По закону Гесса тепловой эффект не зависит от пути проведения процесса, и можно записать

$$\Delta_r H_{298}^0 + \Delta_c H^0(298)_{\text{CH}_3\text{OH}} = \Delta_c H^0(298)_{\text{CO}} + 2\Delta_c H^0(298)_{\text{H}_2}$$

или

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\Delta_c H^0(298)_{\text{CO}} + 2\Delta_c H^0(298)_{\text{H}_2}] - \Delta_c H^0(298)_{\text{CH}_3\text{OH}},$$

что соответствует уравнению (5.11).

Очевидно, что теплота образования жидкой воды тождественна теплоте сгорания водорода. Теплоты сгорания и образования находятся опытным путем.

Если отсутствуют экспериментальные данные по теплотам образования и сгорания, то тепловой эффект можно приближенно оценить по значениям энергий связей:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i (v_i \varepsilon_{\text{св}})_{\text{исх}} - \sum_i (v_i \varepsilon_{\text{св}})_{\text{кон}}, \quad (5.12)$$

где $\varepsilon_{\text{св}}$ — энергия, необходимая для разрыва какой-либо связи в молекуле.

Этот метод является приближенным, так как энергия связи при строгом подходе должна зависеть от структуры молекулы, куда входит эта связь.

Вывод. Закон Гесса позволяет рассчитать тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях.

5.4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИСТИННАЯ И СРЕДНЯЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Почти все реальные процессы протекают при температурах, отличающихся от стандартных. Для того чтобы получить уравнение, позволяющее рассчитать тепловой эффект при любой температуре, введем понятие теплоемкости. **Теплоемкостью** называют количество теплоты, поглощаемое единицей массы вещества при нагревании на один градус. За единицу массы принимают 1 г (кг) или 1 моль. Соответственно теплоемкости разделяют на **удельные** и **молярные**.

Различают **истинные** и **средние** теплоемкости. Истинная теплоемкость соответствует бесконечно малому изменению температуры вещества:

$$C_T = \frac{dQ}{dT}, \quad (5.13)$$

а средняя теплоемкость — конечному изменению температуры:

$$\bar{C}_{T_1 \dots T_2} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (5.14)$$

Средняя теплоемкость — по определению величина постоянная в данном интервале температур $T_1 \dots T_2$.

Если из (5.13) выразить dQ и проинтегрировать, то получим

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_T dT.$$

Подставляя это выражение в (5.14), получим уравнение, связывающее среднюю теплоемкость и истинную:

$$\bar{C}_{T_1 \dots T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_T dT}{T_2 - T_1}. \quad (5.15)$$

В зависимости от условий нагревания различают **изохорную** C_V и **изобарную** C_P теплоемкости. Если $V = \text{const}$, то $\delta Q_V = dU$ и $C_V = dU/dT$. Если же $P = \text{const}$, то $\delta Q_P = dH$ и

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{d(U + RT)}{dT} = C_V + R, \quad (5.16)$$

так как для 1 моля идеального газа $PV = RT$.

Уравнение (5.16) справедливо только для идеального газа. Если взять смесь веществ в количествах ν_1, ν_2 и т. д., то количество теплоты, необходимое для нагревания этой смеси на dT , можно рассчитать по уравнению

$$dH = \nu_1 C_{P_1} dT + \nu_2 C_{P_2} dT + \dots = \sum_i \nu_i C_{P_i} dT$$

или

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{P_i} dT. \quad (5.17)$$

Предположим, что необходимо определить тепловой эффект модельной реакции: $A \rightarrow B$ при температуре T_2 . Этот процесс можно провести двумя способами.

1-й способ. Реакцию проводят при температуре T_1 , при этом тепловой эффект этой реакции будет $\Delta_r H_{T_1}$. Затем нагревают полученный продукт B до температуры T_2 . На это необходимо затратить тепло

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{P,B} dT.$$

2-й способ. Можно нагреть сначала вещество A от T_1

до T_2 , затратив теплоту $\int_{T_1}^{T_2} C_{P,A} dT$, а затем провести химическую реакцию при T_2 . Тепловой эффект этой реакции равен $\Delta_r H_{T_2}$. В итоге разными путями приходим к одному

результату.

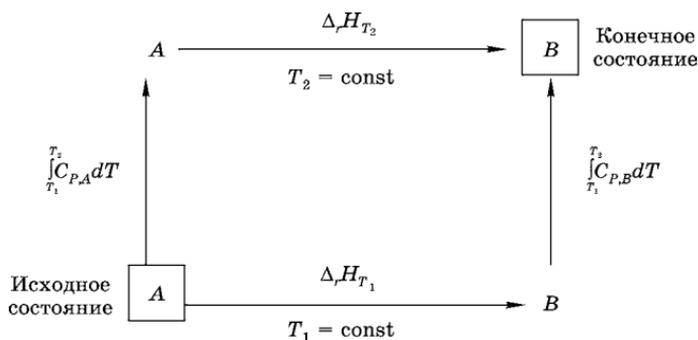


Рис. 5.4
Иллюстрация закона Кирхгофа

и тому же конечному состоянию, а именно к продукту реакции при температуре T_2 (рис. 5.4). По закону Гесса имеем

$$\Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{P,B} dT = \Delta_r H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} C_{P,A} dT$$

или

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{P,B} - C_{P,A}) dT = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) соответствует интегральной форме уравнения Кирхгофа. В общем виде

$$\Delta C_P = \sum_i (\nu_i C_{P_i})_{\text{кон}} - \sum_i (\nu_i C_{P_i})_{\text{исх}}. \quad (5.19)$$

Как правило, $T_1 = 298 \text{ К}$.

Если использовать средние теплоемкости, которые не зависят от температуры в данном температурном интервале, то ΔC_P можно вынести за знак интеграла. Тогда при стандартных условиях ($P = 1 \text{ атм}$) будем иметь

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_{P(T...298)} \cdot (T - 298). \quad (5.20)$$

Таким образом, для расчета стандартного теплового эффекта реакции при любой температуре необходимо определить стандартный тепловой эффект при 298 К по закону Гесса и знать средние теплоемкости всех веществ, участвующих в реакции.

Истинная теплоемкость не является величиной постоянной, а зависит от температуры. Поэтому, чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре, нужно знать зависимость теплоемкости от температуры. На практике эта зависимость выражается интерполяционными уравнениями, справедливыми в определенном температурном интервале:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{или} \quad C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (5.21)$$

где a , b , c и c' — постоянные.

С учетом интерполяционных уравнений (5.21) для любой химической реакции справедливо уравнение

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (5.22)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum_i (v_i a_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}}; \\ \Delta b &= \sum_i (v_i b_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i b_i)_{\text{исх}}; \\ \Delta c &= \sum_i (v_i c_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i c_i)_{\text{исх}}; \\ \Delta c' &= \sum_i (v_i c'_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i c'_i)_{\text{исх}}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Тогда

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT. \quad (5.24)$$

Проинтегрируем это уравнение от $T_1 = 298$ К до температуры T :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

или

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 + \frac{\Delta c'}{T}, \quad (5.25)$$

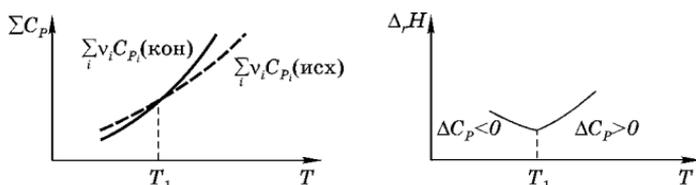


Рис. 5.5

Зависимость суммы теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, и теплового эффекта реакции от температуры

где

$$\Delta H_0^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a 298 + \frac{\Delta b}{2} 298^2 + \frac{\Delta c}{3} 298^3 + \frac{\Delta c'}{298}$$

— константа интегрирования.

Следует, однако, отметить, что уравнение (5.25) справедливо только в том температурном интервале, в котором соотношение (5.22) описывает экспериментальные данные. При $T \rightarrow 0$ уравнение (5.22) может и не выполняться.

Уравнение (5.25) иногда представляют в другом виде:

$$\Delta_r H_T^0 = AT + BT^2 + CT^3 + \frac{D}{T} + E. \quad (5.26)$$

В заключение проведем анализ уравнения Кирхгофа. В дифференциальной форме уравнение Кирхгофа имеет вид

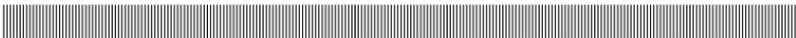
$$\frac{d(\Delta_r H)}{dT} = \Delta C_p. \quad (5.27)$$

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры будет определяться знаком ΔC_p (см. (5.19)). Если $\Delta C_p > 0$, то $\Delta_r H$ с ростом температуры увеличивается, если же $\Delta C_p < 0$, то $\Delta_r H$ с ростом температуры уменьшается.

Из-за разных соотношений $\sum_i (v_i C_{p,i})_{\text{кон}}$ и $\sum_i (v_i C_{p,i})_{\text{исх}}$ можно получить различные зависимости теплового эффекта от температуры (рис. 5.5).

Знание теплового эффекта необходимо не только для расчета теплового баланса, но и для расчета константы равновесия химической реакции.

Вывод. Уравнение Кирхгофа позволяет рассчитать тепловой эффект химической реакции при любой температуре. Для этого необходимо знать тепловой эффект при $T = 298 \text{ K}$ и зависимость теплоемкости веществ, участвующих в реакции, от температуры.



ГЛАВА ШЕСТАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

6.1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Одна из важнейших задач химической термодинамики заключается в том, чтобы, используя II начало термодинамики и тепловую теорему Нернста, получить уравнения, позволяющие вычислять состав равновесной смеси, полученной в результате химической реакции, а также описывать равновесия в гетерогенных системах. Для проведения термодинамических расчетов, конечно, необходимы экспериментальные термохимические данные: тепловые эффекты и значения теплоемкостей индивидуальных веществ при различных температурах. Проанализируем схему на рисунке 6.1, на которой представлено решение поставленной задачи, т. е. алгоритм действий.

В химической термодинамике вводится понятие термодинамически обратимого (квазистационарного) процесса. Введение этой физической абстракции необходимо, чтобы показать, что каждая система обладает определенным свойством — энтропией, являющейся мерой неупорядоченности (хаотичности) системы. Анализируя I и II начала термодинамики, можно получить формулы для расчета энергий Гиббса и Гельмгольца, характеризующих все виды работы, которые может совершить система, кроме механической, при условии, что процесс проводится при $P, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$. Эти функции широко используются при анализе равновесий химических реакций и гетерогенных систем. Применяя понятие энергии Гиббса, можно показать, что процессы переноса вещества

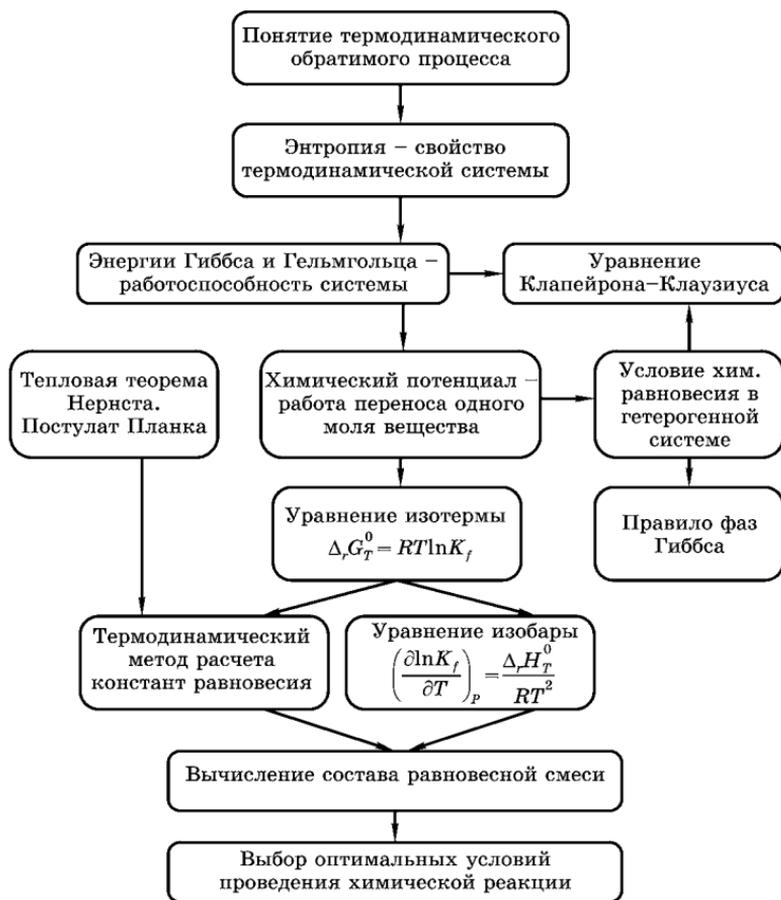


Рис. 6.1

Иллюстрация решения задач химической термодинамики

всегда связаны с изменением химического потенциала системы, что позволяет получить уравнение изотермы, характеризующее равновесный состав химической реакции. Однако для расчета константы равновесия химической реакции по термохимическим данным недостаточно I и II начала термодинамики. Необходимо показать, что можно вычислить абсолютное значение энтропии для любого индивидуального вещества, если известны величины тепловых эффектов фазовых переходов и теплоемкостей при

любых температурах. Для этого используют тепловую теорему Нернста и постулат Планка. Уравнение изобары химической реакции позволяет проследить, как зависит константа равновесия химической реакции от температуры. Численные величины констант равновесия необходимы для вычисления состава равновесной смеси.

Правило фаз Гиббса находит широкое применение при анализе гетерогенных систем, а уравнение Клапейрона — Клаузиуса дает возможность рассчитать давление пара в однокомпонентной системе при любой температуре. Задача, стоящая в курсе физической химии, заключается в обосновании алгоритма, представленного на рисунке 6.1.

6.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ОБРАТИМЫЕ (КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ) ПРОЦЕССЫ

В термодинамике вводится понятие обратимых (квазистатических) процессов. Это определение не имеет ничего общего с такими понятиями, как прямая и обратная реакции, указывающими на направление процесса. Термодинамическое понятие обратимого процесса связано не с направлением реакции, а с определенным способом проведения этой реакции. По существу это физическая абстракция, такая же как математические абстракции: плоскость, линия, точка, не имеющие геометрических размеров.

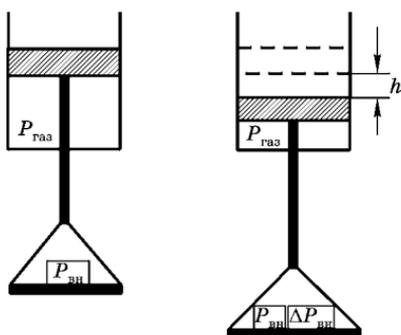


Рис. 6.2

Иллюстрация процесса сжатия и расширения под действием внешнего давления

Чтобы определить, каким способом проводится процесс (обратно или необратно), нужно провести круговой процесс, т. е. вернуть систему в исходное состояние. Если в результате проведения кругового процесса в окружающей среде и в самой системе не происходит никаких стойких изменений, это означает, что процесс проведен **термодинамически обратимо**.

Рассмотрим конкретные случаи, связанные с совершением механической работы, передачей тепла и протеканием химической реакции. На рисунке 6.2 представлен цилиндр с газом, который находится под давлением, равным $P_{\text{вн}}$.

Предположим, что поверхность поршня равна единице, и тогда при равновесии давление газа $P_{\text{газ}} = P_{\text{вн}}$. Представим, что мы увеличили внешнее давление до величины $P_{\text{вн}} + \Delta P_{\text{вн}}$. Тогда поршень будет сжимать газ до тех пор, пока не установится равновесие, т. е. $P_{\text{газ}} = P_{\text{вн}} + \Delta P_{\text{вн}}$. Работа, которую совершают внешние силы над системой (газом), в этом случае составит

$$W_{\text{вн}} = (P_{\text{вн}} + \Delta P_{\text{вн}})h = P_{\text{вн}}h + \Delta P_{\text{вн}}h. \quad (6.1)$$

Если хотим вернуть систему в исходное состояние, т. е. совершить круговой процесс, то необходимо уменьшить внешнее давление до величины $P_{\text{вн}}$. При этом поршень начнет подниматься до тех пор, пока $P_{\text{газ}} = P_{\text{вн}}$, и система (газ) совершит работу

$$W_{\text{сист}} = P_{\text{вн}}h. \quad (6.2)$$

Очевидно, что работа, совершенная системой, будет меньше работы, совершенной над системой внешними силами, на величину, равную $\Delta P_{\text{вн}}h$. Такой процесс будет **термодинамически необратим**. Чем меньше величина $\Delta P_{\text{вн}}$, тем меньше различаются величины $W_{\text{вн}}$ и $W_{\text{сист}}$. В пределе, когда $dP_{\text{вн}}$ — бесконечно малая величина,

$$P_{\text{вн}} \approx P_{\text{газ}} \quad (6.3)$$

и

$$W_{\text{вн}} = W_{\text{сист}}, \quad (6.4)$$

т. е. по определению такой процесс можно считать термодинамически обратимым. В этом случае **работу, совершенную системой, можно считать максимальной** в том смысле, что она равна работе, совершенной над системой в круговом процессе. Если выполняется условие (6.3), то очевидно, что в любой измеряемый промежуток времени система практически находится в равновесном состоянии и термодинамически обратимый процесс протекает беско-

нечно медленно, т. е. является **квазистатическим** процессом. Ясно, что реальные процессы всегда протекают необратимо. Но любой реальный процесс, связанный с расширением или сжатием газа, можно провести в условиях, приближающихся к равновесным. Для этого необходимо, чтобы $P_{\text{вн}}$ как можно меньше отличалось от $P_{\text{газ}}$.

По аналогии с вышесказанным процесс, связанный с нагреванием или охлаждением системы, можно считать протекающим обратимо, если температура источника тепла отличается от температуры термодинамической системы на бесконечно малую величину, т. е. когда справедливо

$$T_{\text{ист}} \approx T_{\text{сист}}. \quad (6.5)$$

Рассмотрим, можно ли в принципе провести химическую реакцию термодинамически обратимо. В этом случае исходные вещества должны превращаться в продукты химической реакции, но концентрации исходных и конечных веществ в ходе реакции все время должны оставаться постоянными и равными равновесным концентрациям. Вант-Гоффом было показано, что химический процесс можно провести термодинамически обратимо, если использовать полупроницаемые мембраны (молекулярные сита), которые пропускают молекулы только определенного сорта.

Для наглядности рассмотрим какую-либо реакцию, например



Химический процесс проводят в реакторе (рис. 6.3), который получил название ящика Вант-Гоффа. Если поместить в реактор исходные вещества $\text{Cl}_2 (\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ при $T, P = \text{const}$ и подождать достаточно долго, то в реакторе установится химическое равновесие.

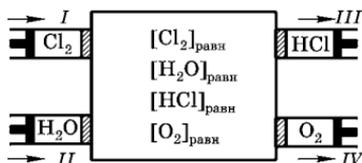


Рис. 6.3
Схема ящика Вант-Гоффа, в котором протекает реакция образования кислорода и хлористого водорода из хлора и воды

Тогда концентрации всех веществ будут равны равновесным концентрациям. После этого химическую реакцию (6.6) проводят следующим образом. Очень медленно, сдвигая поршни цилиндров *I* и *II*, вводят в реактор молекулы хлора и воды. Эти молекулы, попав в реактор, реагируют между собой и образуют продукты (хлористый водород и кислород), которые сразу же втягивают в цилиндры *III* и *IV*. При этом концентрации всех веществ внутри реактора практически не изменяются. Таким образом, можно превратить в хлористый водород и кислород сколь угодно большое количество молекул Cl_2 и H_2O . Все зависит от размеров ящика Вант-Гоффа.

Вывод. Реальные процессы (сжатие или расширение газа, нагревание или охлаждение, химическую реакцию) в принципе можно провести в определенных условиях (см. уравнения (6.3) и (6.5)), когда эти процессы будут приближаться к термодинамически обратимым. В этом случае система в исходном, конечном и любом промежуточном состоянии в любой измеряемый промежуток времени практически находится в равновесном состоянии. Таким образом, химическая термодинамика рассматривает переходы из одного равновесного состояния в другое через очень большой ряд промежуточных равновесных состояний. Если система в исходном состоянии не находится в состоянии равновесия (стекло, переохлажденный пар), то к ней уже нельзя применять II и III начала термодинамики и, следовательно, все те уравнения, которые в дальнейшем будут получены.

6.3. ЭНТРОПИЯ, ЕЕ ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ РАСШИРЕНИЯ (СЖАТИЯ) ГАЗА, НАГРЕВАНИЯ И ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Рассмотрим систему, которая состоит из 1 моля идеального газа, заключенного, например, в цилиндр (см. рис. 6.2). Для процесса расширения или сжатия газа, как бы он ни протекал, справедливо I начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + P_{\text{вн}} dV. \quad (6.7)$$

Предположим, что процесс сжатия (расширения) газа проводим термодинамически обратимо, т. е. справедливо уравнение (6.3). Так как система — 1 моль идеального газа, то она описывается уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$P_{\text{вн}} = P_{\text{газ}} = \frac{RT}{V}. \quad (6.8)$$

Из формул (6.7) и (6.8) с учетом понятия изохорной теплоемкости следует, что

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \frac{RTdV}{V} = C_V dT + RT d \ln V. \quad (6.9)$$

Разделим обе части соотношения (6.9) на значение температуры T , при которой происходит процесс

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{обр}} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RT d \ln V}{T} = C_V d \ln T + R \ln V. \quad (6.10)$$

Если изменение какой-либо функции $z = f(x, y)$ определяется значениями параметров x и y в исходном и конечном состояниях, то такая функция является функцией состояния, а ее изменение обладает свойствами полного дифференциала. Из математики известно, что если в выражении $dz = Mdx + Ndy$ величина dz является полным дифференциалом от переменных x и y , то между коэффициентами M и N выполняется соотношение

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Покажем, что величина $\delta Q/T$ обладает свойством полного дифференциала. Действительно, из (6.10) следует, что

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_V = 0, \quad (6.11)$$

так как теплоемкость C_V , измеряемая при постоянном объеме, по определению не зависит от объема. Тогда можно записать, что

$$dS = C_V d \ln T + R d \ln V, \quad (6.12)$$

где

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (6.13)$$

Уравнение (6.13) является аналитическим выражением II начала термодинамики. Поскольку изменение функции dS является полным дифференциалом, то S — функция состояния, т. е. свойство системы. Следовательно, можно сделать вывод, что идеальный газ характеризуется не только такими параметрами, как P , T и V , но и еще одним параметром (свойством), изменение которого можно вычислить по формуле (6.13). Это свойство системы получило название **энтропии**.

Докажем, что энтропия присуща не только идеальному газу, но и любой другой термодинамической системе. Пусть в адиабатической оболочке находятся идеальный газ и любая произвольная система (рис. 6.4). Адиабатическая оболочка не позволяет обмениваться теплотой с окружающей средой. Предположим, что от реальной системы к идеальному газу передается тепло δQ и этот процесс передачи тепла осуществляется обратимо, т. е. выполняется уравнение (6.5): $T_{\text{ид. газ}} = T_{\text{сист}} = T$. Если процесс передачи тепла происходит, например, при $P = \text{const}$, то насколько увеличится энтальпия идеального газа, настолько уменьшится энтальпия системы:

$$\delta Q_p = dH_{\text{ид. газ}} = -dH_{\text{сист}}, \quad (6.14)$$

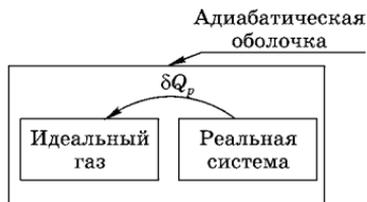
так как тепло не может передаваться в окружающую среду.

Разделим уравнение (6.14) на значение температуры T , при которой происходит процесс передачи тепла.

Тогда

$$dS_{\text{ид. газ}} = \frac{dH_{\text{ид. газ}}}{T} = -\frac{dH_{\text{сист}}}{T} = -dS_{\text{сист}}. \quad (6.15)$$

Рис. 6.4
Иллюстрация процесса передачи тепла в адиабатической оболочке, доказывающая существование свойства энтропии у любой термодинамической системы



Поскольку левая часть уравнения (6.15) является функцией состояния и характеризует изменение свойства системы $dS_{\text{ид. газ}}$, то и правая часть уравнения $\frac{dH_{\text{сист}}}{T}$ тоже является функцией состояния, которая характеризует изменение энтропии системы, т. е.

$$dS_{\text{сист}} = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH_{\text{сист}}}{T}. \quad (6.16)$$

Следовательно, не только идеальный газ, но и любая другая термодинамическая система обладает свойством, которое называется энтропией. Соотношения (6.12) и (6.13) позволяют вычислить изменение энтропии при протекании различных процессов.

Если процесс протекает при $V = \text{const}$, то $d \ln V = 0$:

$$dS = C_V d \ln T. \quad (6.17)$$

Интегрируя уравнение (6.17) от T_1 до T_2 , получим

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V d \ln T.$$

Если использовать значения средних теплоемкостей в интервале температуры от T_1 до T_2 ($\bar{C}_{VT_1 \dots T_2}$), то постоянную величину можно вынести за знак интеграла, и тогда

$$\Delta S = \bar{C}_{VT_1 \dots T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.18)$$

Если процесс нагревания (охлаждения) происходит при $P = \text{const}$, то получим уравнения, аналогичные (6.17) и (6.18), только в них вместо изохорной теплоемкости войдет изобарная теплоемкость:

$$dS = C_p d \ln T;$$

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T = \bar{C}_{pT_1 \dots T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.18a)$$

Из уравнений (6.18) и (6.18a) следует, что с ростом температуры энтропия увеличивается. Одновременно увели-

чение температуры приводит к возрастанию скорости движения молекул (атомов) и, следовательно, к росту хаоса в системе.

Пусть процесс расширения (сжатия) идеального газа происходит при $T = \text{const}$, тогда из уравнения (6.12) следует, что для идеального газа

$$dS = R d \ln V. \quad (6.19)$$

Интегрируя уравнение (6.19) от значения объема V_1 до значения V_2 , получим, что

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (6.20)$$

так как для идеального газа справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона (см. (6.8)). Из уравнения (6.20) видно, что увеличение объема приводит к росту энтропии. Одновременно увеличивается свобода передвижения молекул.

Фазовые переходы происходят при $T = \text{const}$, тогда из (6.13) следует, что при процессах плавления, испарения, возгонки

$$\begin{aligned} \Delta_m S &= \frac{\Delta_m H}{T_m}; & \Delta_{vap} S &= \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap}}; \\ \Delta_{sub} S &= \frac{\Delta_{sub} H}{T_{sub}}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

где $\Delta_m H$, $\Delta_{vap} H$, $\Delta_{sub} H$ — теплоты плавления, испарения и возгонки.

Поскольку для осуществления фазовых переходов необходимо подвести к системе тепло, то из (6.21) следует, что при этих процессах энтропия возрастает. В твердом теле каждая частица (молекула или атом) колеблется около своего равновесного состояния. В жидком или газообразном состояниях частицы способны перемещаться по всему объему. Следовательно, при процессах плавления и испарения происходит увеличение хаоса (неупорядоченности) системы, что характеризуется увеличением энтропии.

Таким образом, рассмотрение процессов нагревания (охлаждения), расширения (сжатия) и фазовых переходов позволяет сделать вывод, что энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Выводы. Каждая термодинамическая система характеризуется не только параметрами P, V, T, H, U , но и особым свойством, которое было названо энтропией. Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Чем больше хаоса в системе (свободы движения), тем больше энтропия. Уравнения (6.13), (6.18), (6.20) и (6.21) позволяют вычислить изменение энтропии в обратимых процессах. Поскольку энтропия является свойством системы (функцией состояния), то ее изменение, такое как, например, изменение объема системы, не зависит от способа проведения процесса, а зависит только от исходного и конечного равновесных состояний. Следовательно, уравнения (6.13), (6.18), (6.20) и (6.21) позволяют рассчитать изменение энтропии в любом реальном необратимом процессе, конечно, при условии, что этот процесс хотя бы в принципе (в теории) может быть проведен обратимо.

6.4.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭНЕРГИИ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

В предыдущем разделе показано, что каждая реальная система обладает энтропией. Изменение энтропии может быть вычислено по уравнению (6.13). Введение понятия энтропии позволяет показать, что каждой системе можно приписать другие свойства, изменение которых характеризует работу, которую способна совершить система.

Пусть совершается любой обратимый процесс. Тогда из уравнений (5.1), (5.3) и (6.16) следует, что

$$\delta Q = TdS = dU + PdV + \delta W', \quad (6.22)$$

где W' — все виды работы, которые может совершить система, кроме механической работы.

Уравнение (6.22) отвечает I и II началам термодинамики.

Запишем формулу (6.22) в виде

$$-\delta W' = dU + PdV - TdS. \quad (6.23)$$

Проанализируем это выражение. Пусть термодинамический процесс протекает при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (изохорно-изотермический процесс). Поскольку $T = \text{const}$, температуру можно ввести под знак дифференциала и, учитывая, что дифференциал суммы равен сумме дифференциалов, можно записать:

$$-\delta W'_{T,V} = dU - d(TS) = d(U - TS) = dA, \quad (6.24)$$

где

$$A = U - TS. \quad (6.25)$$

Если изменение какой-либо функции характеризует совершаемую работу, то функцию называют **потенциалом**. Тогда функцию состояния A можно назвать **изохорно-изотермическим потенциалом**, так как ее изменение равно немеханической работе, которую способна совершить система при $V, T = \text{const}$. Параметр A называют также **энергией Гельмгольца**.

Рассмотрим процесс, который протекает при $P, T = \text{const}$. Из уравнения (6.23) следует, что

$$-\delta W'_{P,T} = d(U + PV - TS) = d(H - TS) = dG, \quad (6.26)$$

где

$$G = H - TS. \quad (6.27)$$

Функция состояния G (свойство системы) называется **изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса**. Изменение этой функции равно работе при $P, T = \text{const}$.

Возникает вопрос: зачем нужны эти функции? Реальные процессы проще всего вести при условии, что $P, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$, и, следовательно, изменение этих функций характеризует немеханическую работу в реально протекающих процессах. Выражения для энергий Гиббса и Гельмгольца (см. рис. 6.1) являются основой при выводе уравнений, характеризующих равновесие химической реакции и зависимость давления пара от температуры.

В термодинамике вводится понятие **характеристической функции**. Характеристической называется такая функ-

ция, производная от которой по какому-либо свойству системы равна другому свойству системы. Покажем, что G и A являются характеристическими функциями. Для этого необходимо продифференцировать уравнения (6.25) и (6.27):

$$\begin{aligned} dA &= dU - TdS - SdT; \\ dG &= dU - TdS - SdT + VdP + PdV. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Если $\delta W' = 0$, то из уравнения (6.22) следует, что

$$-PdV = dU - TdS. \quad (6.22a)$$

Подставив соотношение (6.22a) в (6.28), получим

$$\begin{aligned} dA &= -PdV - SdT; \\ dG &= VdP - SdT. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Если $T = \text{const}$, то из (6.29) следует, что

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (6.30)$$

Если $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (6.31)$$

Уравнения (6.29)...(6.31) находят широкое применение в химической термодинамике. Из соотношения (6.29) следует, что если система находится в равновесии ($\delta W' = 0$, V , $T = \text{const}$ или $\delta W' = 0$, P , $T = \text{const}$), то

$$dA_{V, T} = 0; \quad dG_{P, T} = 0. \quad (6.32)$$

Интегрируя уравнения (6.32), получим, что условия равновесия заключаются в выполнении соотношений

$$\Delta A_{V, T} = 0; \quad \Delta G_{P, T} = 0. \quad (6.33)$$

Если происходит какой-либо процесс при $T = \text{const}$, то в соответствии с уравнениями (6.25) и (6.27) изменения энергий Гельмгольца и Гиббса можно вычислить следующим образом:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.34)$$

Эти уравнения являются аналитическим выражением II начала термодинамики, из которого следует, что тепло (хаотическое движение) может быть лишь частично превращено в работу (направленное движение). Функции ΔA и ΔG характеризуют направленное движение, а $T\Delta S$ — хаотическое движение, которое не может быть превращено в работу. Эта функция называется **связанной энергией**.

Если в уравнения (6.34) подставить формулы (6.31), то получим **уравнение Гиббса — Гельмгольца**, описывающее зависимость ΔG и ΔA от температуры:

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V ; \quad (6.35)$$

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

Выводы. Если процессы проводятся при $P, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$, изменения энергий Гиббса и Гельмгольца характеризуют все виды работ, которые может совершить термодинамическая система, за исключением механической работы расширения (сжатия) газа. Функции ΔG и ΔA являются характеристическими (см. формулы (6.29)...(6.31)), а уравнение (6.35) характеризует зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры.

Параметры ΔG и ΔA , а также уравнения (6.29)...(6.35) служат основой для вывода соотношений, характеризующих химические и фазовые равновесия (см. рис. 6.1).

6.5.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ. ЛЕТУЧЕСТЬ (ФУГИТИВНОСТЬ), СПОСОБЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ранее был введен термодинамический параметр ΔG , характеризующий немеханическую работу, совершаемую системой при $P, T = \text{const}$. Задача заключается в том, чтобы, используя полученное уравнение (6.29), показать, что существует такое свойство термодинамической системы, изменение которого равно работе, связанной с переносом

вещества. Запишем уравнение (6.29) при условии, что $T = \text{const}$:

$$dG = VdP. \quad (6.36)$$

Пусть система — идеальный газ. Тогда из уравнений (6.8) и (6.36) следует, что

$$dG = nRT \frac{dP}{P} = nRT d \ln P, \quad (6.37)$$

где n — число молей идеального газа.

Проинтегрируем это уравнение при $T = \text{const}$ и $n = \text{const}$ от давления, равного P_1 , до величины P_2 . Процесс можно осуществить сжатием (выдвижением) поршня (см. рис. 6.2). Получим

$$\Delta G = G_{P_2} - G_{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (6.38)$$

Пусть $P_1 = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Тогда из (6.38) следует, что

$$G = G^0 + nRT \ln P, \quad (6.39)$$

где G^0 — стандартное значение энергии Гиббса при стандартном значении давления.

Отметим, что в соотношении (6.39) входит безразмерное давление, т. е. отношение $\frac{P(\text{атм})}{1(\text{атм})}$.

Продифференцируем уравнение (6.39) при условии, что $P = \text{const}$, по числу молей n :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n} \right)_{P,T} + RT \ln P$$

или

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P, \quad (6.40)$$

где

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}; \quad \mu^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n} \right)_{P,T}. \quad (6.41)$$

Функцию μ называют **химическим потенциалом**, а μ^0 — **стандартным химическим потенциалом**.

Из соотношения (6.41) следует, что μ — это **молярный изобарно-изотермический потенциал**, или работа, которую нужно совершить, чтобы ввести или вывести из термодинамической системы при условии $P, T = \text{const}$ один моль вещества. Действительно, если проинтегрировать соотношение (6.41) от $n = 0$ до $n = 1$ моль, то получим, что для чистого вещества $\Delta G = \mu$ при условии, что $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$.

Если система состоит из смеси нескольких идеальных газов, то можно показать, что

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (6.42)$$

где P_i — парциальное давление i -го газа; μ_i — его химический потенциал:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n}. \quad (6.43)$$

Химический потенциал i -го компонента равен работе, которую нужно совершить, чтобы ввести в систему (или вывести из нее) один моль этого компонента при условии, что $P, T = \text{const}$ и состав системы при этом не изменяется (индекс n). На практике такой процесс можно осуществить, если взять очень большое количество газа. Потенциал μ_i является парциальным (измеренным при постоянном составе) изобарно-изотермическим потенциалом.

Если к системе добавлять бесконечно малые количества разных газов (dn_1, dn_2, \dots, dn_i), то суммарное изменение энергии Гиббса, с учетом (6.43), равно

$$dG = \sum_{i=1}^n dG_i = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i. \quad (6.44)$$

Уравнения (6.40) и (6.42) получены для идеального газа. На практике имеют дело с реальными газами. Возникает вопрос: как быть в этом случае? При выводе соотношения (6.42) использовалось уравнение Менделеева — Клапейрона, справедливое только для идеальных газов. Для реальных газов уравнение состояния $\varphi(P, V, T) = 0$ в общем случае неизвестно. Все описанные в литературе соотношения $P = \varphi(V, T)$ приближенны, и чем точнее формула, тем более сложный вид она имеет. Поэтому Льюисом

был предложен следующий формальный подход: для реального газа записывать уравнение для химического потенциала в том же самом виде, что и для идеального, но только в это уравнение входит не парциальное давление, а его функция, которую принято называть **летучестью** или **фугитивностью**. Тогда для химического потенциала i -го компонента смеси реальных газов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i P_i, \quad (6.45)$$

где $f_i = \gamma_i P_i$ — летучесть; γ_i — коэффициент летучести (фугитивности).

Параметр γ_i является функцией давления, однако вид этой функции в общем случае неизвестен. Следовательно, величину γ_i можно определить только из экспериментальных данных.

Рассмотрим однокомпонентную систему (реальный газ). В уравнение (6.45) так же, как и в формулу (6.40), входит безразмерная величина, т. е. летучесть измерена относительно значения f в стандартном состоянии, за которое принято гипотетическое состояние газа, когда $f^0 = P^0 = 1$ атм. На практике такое гипотетическое состояние реализуется следующим образом. Процесс состоит из двух стадий.

1. Реальный газ при $T = \text{const}$ расширяется от давления P до очень малого давления, когда $P^* = f^* = 0$.

2. Газ от давления P^* сжимается до давления $P^0 = 1$ (стандартное состояние) по изотерме идеального газа.

Интегрируя уравнение (6.36) для энергии Гиббса, описывающей обе стадии процесса, получим соотношение

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \int_P^{P^*} V dP + \int_{P^*}^1 V_{\text{ид}} dP = - \int_{P^*}^P V dP + RT \int_{P^*}^1 d \ln P = \\ &= - \int_{P^*}^P V dP + RT \ln 1 - RT \ln P^*, \end{aligned} \quad (6.46)$$

так как для идеального газа

$$V_{\text{ид}} = \frac{RT}{P} \quad \text{и} \quad d \ln P = \frac{dP}{P}.$$

Формулу (6.46) можно преобразовать, если к ней добавить член, равный нулю:

$$\int_{P^*}^P V_{\text{ид}} dP - \int_{P^*}^P V_{\text{ид}} dP = \int_{P^*}^P V_{\text{ид}} dP - RT \int_{P^*}^P d \ln P = 0.$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \int_{P^*}^P V_{\text{ид}} dP - \\ &- \int_{P^*}^P V dP + RT \ln 1 - RT \ln P^* - RT \ln P + RT \ln P^* = \quad (6.47) \\ &= -RT \ln P + \int_{P^*}^P (V_{\text{ид}} - V) dP, \end{aligned}$$

так как интеграл от суммы равен сумме интегралов.

С другой стороны, для описания рассматриваемого процесса, состоящего из одной и двух стадий, можно использовать уравнение (6.38), записанное для реального газа. Тогда

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{P^*}{f} + RT \ln \frac{1}{P^*} = -RT \ln f. \quad (6.48)$$

Из уравнений (6.47) и (6.48) получим

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP, \quad (6.49)$$

так как

$$P^* \approx 0, \quad \alpha = V_{\text{ид}} - V = \frac{RT}{P} - V.$$

Интеграл $\int_0^P \alpha dP$ находят графическим интегрированием

зависимости в координатах $\alpha - P$ по экспериментальным данным. Уравнение (6.49) позволяет рассчитать значение летучести f реального газа при $T = \text{const}$ при любом наборе параметров P, V .

Выводы. Любой реальный газ обладает особым изотермическим свойством, изменение которого связано с появлением или исчезновением вещества в системе или в отдельной фазе системы. Получены уравнения, связывающие химический потенциал идеального газа с давлением или концентрацией газа, так как $P = cRT$. Для реальных газов химический потенциал зависит от летучести (фугитивности), которую можно рассчитать по экспериментальным данным. Введение понятия химического потенциала позволяет получить чрезвычайно важное уравнение для описания равновесия в термодинамической системе (см. рис. 6.1).

6.6. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Введение понятия химического потенциала позволяет вывести уравнение изотермы химической реакции. Рассмотрим какую-либо химическую реакцию в самом общем виде:



где A и B — исходные вещества; C и D — продукты реакции.

Будем проводить химическую реакцию при $P, T = \text{const}$ в ящике Вант-Гоффа (см. рис. 6.3). Тогда в течение всего хода реакции, при котором a молей вещества A и b молей вещества B превращаются в c и d молей продуктов, состав равновесной смеси не изменяется. Из уравнения (6.42) и (6.45) следует, что значения химических потенциалов в этом случае остаются постоянными, поэтому можно проинтегрировать уравнение (6.44) и записать, что

$$\Delta_r G_{T,P} = \int \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^n \mu_i \Delta n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B, \quad (6.51)$$

так как изменение числа молей компонентов в ходе химической реакции:

$$\Delta n_A = n_A (\text{конечное состояние}) - n_A (\text{исходное состояние}) = 0 - a = -a;$$

$$\Delta n_B = 0 - b = -b; \quad \Delta n_C = c - 0 = c; \quad \Delta n_D = d - 0 = d.$$

Из уравнения (6.51) видно, что при протекании реакции (6.50) совершается работа, связанная с переносом при $T = \text{const}$ a и b молей веществ A и B из системы в бесконечность и переносом c и d молей продуктов из бесконечности в рассматриваемую систему.

Для каждого участника реакции (6.50) справедливо уравнение (6.45) и, следовательно,

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln f_A; & \mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln f_B; \\ \mu_C &= \mu_C^0 + RT \ln f_C; & \mu_D &= \mu_D^0 + RT \ln f_D, \end{aligned} \quad (6.52)$$

где f_A, f_B, f_C, f_D — безразмерные равновесные значения летучестей компонентов реакции.

Если эти уравнения подставить в соотношение (6.51), получим

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{P,T} &= c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + \\ &+ RT(\ln f_C^c + \ln f_D^d - \ln f_A^a - \ln f_B^b) = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}. \end{aligned} \quad (6.53)$$

В уравнение (6.53) входят произвольно взятые значения летучестей исходных веществ и продуктов реакции. Величина $\Delta_r G_T^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0$ не зависит от состава системы, так как в это выражение входят стандартные химические потенциалы при $f^0 = P^0 = 1$ и, следовательно, при $T = \text{const}$ $\Delta_r G_T^0 = \text{const}$.

Ранее было показано, что, если система находится в равновесии, то при $P, T = \text{const}$ значение $\Delta G_{P,T} = 0$. Таким образом, можно записать

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_f, \quad (6.54)$$

где

$$K_f = \frac{(f_C)_{\text{равн}}^c (f_D)_{\text{равн}}^d}{(f_A)_{\text{равн}}^a (f_B)_{\text{равн}}^b}, \quad (6.55)$$

где K_f — безразмерная термодинамическая константа равновесия, численное значение которой при $T = \text{const}$ не зависит от состава системы.

В отличие от выражения (6.53), в уравнение (6.55) входят равновесные значения летучестей (концентраций), так как реакцию проводили в ящике Вант-Гоффа и система все время находилась в равновесии. Если общее давление мало, то можно считать, что $f_i \approx P_i$, и тогда

$$K_f = K_p = \frac{(P_C)_{\text{равн}}^c (P_D)_{\text{равн}}^d}{(P_A)_{\text{равн}}^a (P_B)_{\text{равн}}^b}, \quad (6.56)$$

где $(P_A)_{\text{равн}}$, $(P_B)_{\text{равн}}$, $(P_C)_{\text{равн}}$, $(P_D)_{\text{равн}}$ — значения безразмерных равновесных парциальных давлений участников реакции.

Можно задать любой состав реакционной смеси. Если

$$\ln K_f > \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b},$$

то это означает, что величины P_C и P_D меньше, а P_A и P_B больше равновесных давлений. В этом случае должен самопроизвольно протекать процесс, связанный с образованием продуктов химической реакции. Из уравнений (6.53) и (6.54) следует, что в этом случае $\Delta_r G_T < 0$.

Если же

$$\ln K_f < \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b},$$

то $\Delta_r G_T > 0$, и реакция (6.50) будет протекать в обратном направлении, т. е. в сторону образования исходных веществ.

Выводы. Уравнение изотермы химической реакции (6.54) позволяет рассчитать термодинамическую константу равновесия любой химической реакции. Для расчета необходимо знать изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$. Величина этого параметра связана с изменениями энтропии и тепловым эффектом реакции уравнением (6.34)

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0.$$

Тепловой эффект реакции $\Delta_r H_T^0$ при любом значении $T = \text{const}$ может быть рассчитан по уравнению Кирхгофа (см. раздел 5.1) из термохимических данных.

Возникает вопрос: можно ли рассчитать изменение энтропии $\Delta_r S_T^0$, используя только экспериментальные термодинамические данные? II начало термодинамики не дает ответа на этот вопрос. Для его решения необходимо знать III начало термодинамики.

6.7.
ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ
(ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА).
ПОСТУЛАТ ПЛАНКА.
ВЫЧИСЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ

Из опытных данных известно, что если химическую реакцию проводить при очень низких температурах, то критерием направленности процесса является изменение энтальпии реакции.

Химическая реакция протекает в прямом направлении, если тепло выделяется $\Delta_r H_T < 0$, и чем больше тепловой эффект реакции, тем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции.

Однако из уравнений (6.54) и (6.55) следует, что критерием направленности химического процесса является величина $\Delta_r G_T$. Экспериментальные данные можно объяснить, если для любой химической реакции в области низких температур, так же как и в области комнатных температур, изменение энтропии — какая-то конечная величина. Тогда при $T \rightarrow 0$ связанная энергия в уравнении (6.34) $T\Delta S$ также будет стремиться к нулю, и из соотношения (6.34) следует, что

$$\Delta_r H_{T \rightarrow 0} \approx \Delta_r G_{T \rightarrow 0}. \quad (6.57)$$

Из опытных данных также известно, что теплоемкости твердых веществ уменьшаются с понижением температуры и стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$, т. е. можно ожидать, что $\Delta C_p \rightarrow 0$.

Это позволило Нернсту предположить, что при $T \rightarrow 0$ не только выполняется уравнение (6.57), но и производные по температуре от обеих функций, входящих в это соотношение, также равны нулю.

Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r S = 0, \quad (6.58)$$

так как

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

Соотношение (6.58) и составляет сущность тепловой теоремы Нернста.

Однако если при $T \rightarrow 0$ для любого химического процесса

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_i(\text{кон}) - \sum_i \nu_i S_i(\text{исх}) = 0,$$

то логично предположить, что при $T \rightarrow 0$ энтропия любого кристаллического тела равна нулю. Такое предположение впервые было сделано Планком и носит название **постулата Планка**. Если при $T \rightarrow 0$ вещество находится в стеклообразном состоянии, то $S \neq 0$. В этом случае не выполняются не только III начало термодинамики, но и II начало, так как система находится в заторможенном, а не в равновесном состоянии и со временем перейдет в кристаллическое состояние.

Постулат Планка позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии любого вещества, если известны теплоты фазовых переходов и зависимость теплоемкости от температуры. Если при изменении температуры от 0 К до T вещество претерпевает ряд фазовых превращений (переход из α кристаллической модификации в β модификацию, плавление, испарение), то из уравнений (6.17а) и (6.21) следует, что

$$\begin{aligned} S_T = & \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{C_P^\alpha dT}{T} + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_m} \frac{C_P^\beta dT}{T} + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \\ & + \int_{T_m}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^{\text{ж}} dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^{\text{г}} dT}{T}, \end{aligned} \quad (6.59)$$

где $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ и $\Delta T_{\alpha \rightarrow \beta}$ — теплота и температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$; C_P^α , C_P^β , $C_P^{\text{ж}}$, $C_P^{\text{г}}$ — изобарные теплоемкости

вещества в α и β модификациях, в жидком и газообразном состояниях; $\Delta_m H$ и $\Delta_{vap} H$ — теплоты плавления и испарения; T_m и T_{vap} — температуры плавления и испарения.

На рисунке 6.5 схематически представлена зависимость энтропии от температуры. Энтропия — величина аддитивная, тогда для реакции (6.50) изменение энтропии составит

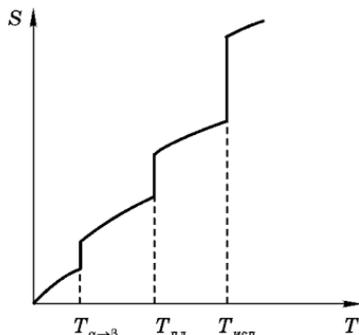


Рис. 6.5
Зависимость энтропии от температуры

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T &= (0 - \alpha)S_A + (0 - b)S_B + (c - 0)S_C + (d - 0)S_D = \\ &= \sum_i \nu_i S_i(\text{прод}) - \sum_i \nu_i S_i(\text{исх}). \end{aligned} \quad (6.60)$$

Уравнение (6.60) позволяет рассчитать изменение энтропии для любой химической реакции при $T = \text{const}$.

Вывод. Теорема Нернста и постулат Планка позволяют вычислить абсолютное значение энтропии любого вещества, если при $T \rightarrow 0$ это вещество находится в кристаллическом состоянии.

6.8. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Расчет величины константы равновесия химической реакции при любой $T = \text{const}$ проводится по уравнению (6.54). Существуют различные приближенные и точные методы расчета. Рассмотрим два из них.

Первый метод расчета основан на использовании значений средних теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. Эти величины представлены в термодинамических справочниках. Для расчета необходимо использовать также значения стандартных теплот образования веществ $\Delta_f H^0(298)$ и абсолютных энтропий $S^0(298)$, которые приводятся в справочниках физико-химических величин.

Расчет константы K_f включает следующие операции:
 1) по закону Гесса (см. (5.10)) находят тепловой эффект реакции при $T = 298 \text{ K}$;

2) вычисляют изменение средней теплоемкости $\Delta \bar{C}_{p, 298...T}$ в ходе химической реакции (см. уравнение (5.19));

3) по уравнению Кирхгофа (5.20) находят тепловой эффект реакции при заданной температуре;

4) по правилу аддитивности рассчитывают изменение энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ в ходе химической реакции (см. (6.60));

5) по уравнению (6.18а) находят изменение стандартной энтропии при заданной температуре;

6) по соотношению (6.34) рассчитывают изменение стандартной энергии Гиббса;

7) по уравнению изотермы (6.54) вычисляют термодинамическую константу равновесия химической реакции.

Второй метод основан на использовании интерполяционных уравнений (см. (6.21)), описывающих зависимость теплоемкости от температуры, и носит название метода Темкина — Шварцмана. Для теплового эффекта реакции и изменения энтропии при $T = \text{const}$ можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT; \\ \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) d \ln T. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Используя соотношения (6.61), а также уравнение (6.34), после алгебраических преобразований нетрудно получить

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - \\ &- T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}), \end{aligned} \quad (6.62)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum_i \nu_i a_i (\text{прод}) - \sum_i \nu_i a_i (\text{исх}); \\ \Delta b &= \sum_i \nu_i b_i (\text{прод}) - \sum_i \nu_i b_i (\text{исх}) \text{ и т. д.}; \end{aligned} \quad (6.63)$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} — коэффициенты, численные значения которых зависят от температуры и приведены в кратком справочнике физико-химических величин.

Расчет константы K_f по методу Темкина — Шварцмана проводится по следующей схеме:

1) находят значение стандартных теплот образования $\Delta_f H^0(298)$, абсолютных энтропий $S^0(298)$ и коэффициентов a, b, c, c' для всех веществ, участвующих в химической реакции;

2) по закону Гесса находят тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}^0$;

3) по уравнению (6.60) рассчитывают изменение энтропии $\Delta_r S_{298}^0$;

4) по уравнению (6.63) находят изменение коэффициентов в ходе химической реакции;

5) по формуле (6.62) определяют $\Delta_r G_T^0$;

6) по уравнению изотермы (6.54) вычисляют константу равновесия.

Пример. Рассмотрим оба метода расчета на конкретном примере. Пусть требуется рассчитать константу равновесия реакции образования воды при $T = 1000$ К. Из справочника выписываем термодимические данные для веществ, участвующих в реакции:

	2H_2	+	O_2	=	$2\text{H}_2\text{O}$
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	0		0		$2 \cdot (-241,82)$
S_{298}^0 , Дж/моль	$2 \cdot 130,52$		205,04		$2 \cdot 188,72$
$\bar{C}_{P298...1000}$, Дж/моль	$2 \cdot 29,57$		32,39		$2 \cdot 37,06$
a	$2 \cdot 27,28$		31,46		$2 \cdot 30,00$
$b \cdot 10^3$	$2 \cdot 3,26$		3,39		$2 \cdot 10,71$
$c' \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 0,50$		-3,77		$2 \cdot 0,33$
$c \cdot 10^6$	—		—		—

Расчет по первому методу:

$$\begin{aligned}
 1. \Delta_r H_{298}^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298)_{\text{прод}} - \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(298)_{\text{исх}} = \\
 &= 2 \cdot (-241,82) = -483,64 \text{ кДж.}
 \end{aligned}$$

$$2. \Delta \bar{C}_{P,298...1000} = 2 \cdot 37,06 - 32,39 - 2 \cdot 29,57 = \\ = -17,41 \text{ Дж/К.}$$

$$3. \Delta_r H_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_{P,298...1000} \cdot (1000 - 298) = \\ = -483640 + 702(-17,41) = -495842 \text{ Дж.}$$

$$4. \Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{298}^0(\text{прод}) - \sum_i \nu_i S_{298}^0(\text{исх}) = \\ = 2 \cdot 188,72 - 205,04 - 2 \cdot 130,52 = -88,64 \text{ Дж/К.}$$

$$5. \Delta_r S_{1000}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta \bar{C}_{P,298...1000} \ln \frac{1000}{298} = \\ = -88,64 + (-17,41) \ln \frac{1000}{298} = -109,72 \text{ Дж/К.}$$

$$6. \Delta_r G_{1000}^0 = \Delta_r H_{1000}^0 - 1000 \Delta_r S_{1000}^0 = \\ = -495842 - (-109,72) \cdot 1000 = -386125 \text{ Дж.}$$

$$7. \ln K_f = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT} = -\frac{(-386125)}{8,314 \cdot 1000} = 46,442.$$

$$8. K_f = 1,38 \cdot 10^{20}.$$

Расчет по второму методу:

$$1. \Delta_r H_{298}^0 = -483,64 \text{ кДж.}$$

$$2. \Delta_r S_{298}^0 = -88,64 \text{ Дж/К.}$$

$$3. \Delta a = -26,02; \Delta b \cdot 10^3 = 11,51;$$

$$\Delta c' = 3,43 \cdot 10^5; M_0 = 0,5088;$$

$$M_1 = 0,246 \cdot 10^3; M_{-2} = 0,2783 \cdot 10^{-5}.$$

$$4. \Delta_r G_{1000}^0 = -483640 - (-88,64)1000 - \\ - 1000[0,5088(-26,02) + 0,2463 \cdot 11,51 + \\ + 0,2783 \cdot 3,43] = -385550 \text{ Дж.}$$

$$5. \ln K_f = -\frac{(-385550)}{8,31 \cdot 1000} = 46,373 \text{ и } K_f = 1,48 \cdot 10^{20}.$$

Расхождение между значениями констант равновесия обусловлено тем, что в первом случае использовали усредненные и, следовательно, приближенные значения теплоемкостей. Однако это расхождение не имеет никакого принципиального значения, и можно считать, что оба метода практически в равной мере могут быть использованы для расчета констант равновесия. Другие способы, основанные на использовании приближенных уравнений (см., например, уравнение (6.69)), будут рассмотрены в следующем разделе.

6.9. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ВЫВОД И АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В предыдущем разделе было показано, что, используя термодинамические данные, можно рассчитать численное значение константы равновесия химической реакции при любой температуре. Однако для выбора оптимальных условий протекания процесса необходимо знать, как константа K_f зависит от температуры. Для получения этой зависимости используем уравнения Гиббса — Гельмгольца и изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 + T \left(\frac{\partial \Delta_r G_T^0}{\partial T} \right)_p ; \quad (6.64)$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_f. \quad (6.65)$$

Уравнение изотермы продифференцируем по температуре:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_T^0}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_f - RT \left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_p. \quad (6.66)$$

Если уравнения (6.65) и (6.66) подставить в соотношение (6.64), то получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}. \quad (6.67)$$

Выражение (6.67) называется уравнением **изобары**, так как оно получено при $P = \text{const}$. Отметим, что в уравнение (6.65) может входить не только константа равновесия, но и любая другая функция концентрации вещества (см. раздел 7.5), необходимо только, чтобы при $T = \text{const}$ эта функция имела бы постоянное значение. Тогда, используя уравнение (6.64), всегда можно от уравнения (6.65) перейти к уравнению (6.67).

Проанализируем уравнение (6.67). Если в процессе химической реакции тепло поглощается, то $\Delta_r H_T^0 > 0$ и при увеличении температуры ($dT > 0$) константа равновесия увеличивается ($d \ln K_f > 0$) и равновесие химической реакции сдвигается в сторону образования продуктов реакции.

Если же тепло выделяется ($\Delta_r H_T^0 < 0$), то с ростом температуры константа равновесия уменьшается ($d \ln K_f < 0$) и равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ. Очевидно, что уравнение (6.67) соответствует известному в химии принципу Ле Шателье.

Для нахождения зависимости константы равновесия от температуры в явном виде необходимо проинтегрировать уравнение (6.67). Наиболее легко это сделать, если предположить, что тепловой эффект химической реакции в заданном интервале температуры не зависит от температуры. Тогда, интегрируя соотношение (6.67) от температуры T_1 до температуры T_2 , получим

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K_f = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

или

$$\ln K_{f, T_2} - \ln K_{f, T_1} = - \frac{\Delta_r H_T^0}{RT} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (6.68)$$

Если взять неопределенный интеграл, то

$$\ln K_f = - \frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \text{const}. \quad (6.69)$$

Уравнения (6.68) и (6.69) приближены, так как тепловой эффект реакции зависит от температуры (см. уравнение Кирхгофа (5.20)).

Для точных расчетов и при больших температурных интервалах при интегрировании уравнения (6.67) необходимо учесть зависимость теплового эффекта от температуры (см. (5.25)). Интегрируя уравнение (6.67) от $T = 0$ до температуры T , получим

$$\ln K_f = -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{R} \left(\Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{3} T^2 + \frac{\Delta c'}{2T^2} \right) + \text{const.} \quad (6.70)$$

Математический анализ дает основание считать, что при $\Delta a = 0$ и $\Delta c' = 0$ величина ΔH_0^0 представляет собой тепловой эффект реакции при $T = 0$. Однако ход зависимости $\Delta H = \varphi(T)$ в области температуры, близкой к нулю, изменяется. Поэтому ΔH_0^0 следует рассматривать как экстраполяционную константу, соответствующую области выполнения уравнения (5.24). В литературе приведены уравнения, описывающие зависимости констант равновесия ряда простых газовых реакций от температуры. Так, для реакции образования воды

$$\lg K_f = \frac{24820}{T} - 3,13 \lg T + 0,3 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,09 \cdot 10^5}{T^2} + 4,397.$$

Из этого уравнения следует, что при $T = 1000$ К $\lg K_f = 20,136$ и $K_f = 1,37 \cdot 10^{20}$, что очень хорошо совпадает с ранее полученными значениями. Нернст предположил, что в первом приближении теплоемкость всех газов не зависит от температуры. В этом случае, интегрируя уравнение (6.67), нетрудно получить приближенное уравнение Нернста

$$\ln K_f = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{2,3RT} + 1,75 \Delta \nu \lg T + \Delta i, \quad (6.71)$$

где $\Delta \nu$ — изменение числа молей в ходе химической реакции и

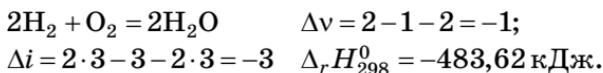
$$\Delta i = \sum \nu_i(\text{прод}) - \sum \nu_i(\text{исход}), \quad (6.72)$$

где i — условные газовые постоянные, которые могут быть найдены из зависимости давления пара от температуры.

В первом приближении можно принять, что для всех одноатомных газов $i = 1,5$, для всех прочих газов $i = 3$. Это

значительно облегчает расчет, так как единственная неизвестная величина в уравнении (6.71) — тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}^0$, который вычисляется по закону Гесса.

Ниже приведен расчет K_f по уравнению Нернста для реакции образования воды при $T = 1000$ К и $T = 298$ К:



Тогда при $T = 1000$ К:

$$\begin{aligned} \ln K_f &= + \frac{483620}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} + 1,75(-1)\lg 1000 - 3 = 17,04; \\ K_f &= 2,51 \cdot 10^{17}. \end{aligned}$$

Если же $T = 298$ К, то

$$\begin{aligned} \ln K_f &= + \frac{483620}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} + 1,75(-1)\lg 298 - 3 = 77,539; \\ K_f &= 3,46 \cdot 10^{77}. \end{aligned}$$

Если сопоставить полученное значение константы при $T = 1000$ К с величинами, ранее вычисленными точными методами, то увидим, что они различаются почти на три порядка. Однако в данном случае такое различие не имеет существенного значения, так как K_f очень велико. Это утверждение будет справедливо и для тех химических реакций, которые характеризуются очень низкими значениями констант равновесия ($\lg K_f < -10$).

Выводы. Уравнения (6.68)...(6.70) позволяют вычислить значение константы равновесия химических реакций при любых температурах. Для использования на практике этих уравнений необходимо в общем случае знать зависимость теплового эффекта от температуры, а также константу интегрирования, входящую в эти соотношения. Численное значение константы интегрирования можно легко вычислить, если известна константа равновесия K_f при одном каком-то значении температуры. Кроме того, величину этой константы можно определить, если известны зависимости давления пара от температуры. Последний случай будет рассмотрен в разделе «Фазовые равновесия».

6.10.
ПРАКТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ
РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ДОБАВКИ
ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ
НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Если известна численная величина термодинамической константы равновесия химической реакции, то можно решить вопрос о влиянии общего давления смеси газов и добавки инертных газов на количество образовавшихся продуктов химической реакции.

Для химической реакции (6.50), протекающей с участием газообразных веществ, справедливо уравнение

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_\gamma K_P, \quad (6.73)$$

так как $f_i = \gamma_i P_i$.

В формуле (6.73) K_P — практическая константа равновесия, выраженная через парциальные давления участников химической реакции. Величина K_γ определяется численным значением коэффициентов летучестей γ_i . Как было показано ранее, величины γ_i при заданных $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ зависят от давления P . Поскольку в ходе химической реакции давление может изменяться, то могут меняться и значение K_γ , и, следовательно, величина K_P . Иначе говоря, при строгом рассмотрении проблемы величина K_P не является константой. Однако если парциальные давления не очень велики, то в первом приближении можно считать, что $\gamma_C = \gamma_D = \gamma_A = \gamma_B = 1$, и тогда $K_f \approx K_P$.

Если газ представляет собой смесь идеальных газов (идеальную смесь), то для каждого участника химической реакции справедливо уравнение Дальтона:

$$P_i = P_{\text{общ}} X_i, \quad (6.74)$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление смеси газов; X_i — молярная доля i -го компонента смеси.

Если подставить уравнение (6.74) в выражение для константы K_P , то получим

$$K_P = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} (P_{\text{общ}})^{\Delta v} = K_X (P_{\text{общ}})^{\Delta v}, \quad (6.75)$$

где

$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

— константа равновесия, выраженная через молярные доли участников химического процесса.

$$\Delta v = \sum_i v_i(\text{прод}) - \sum_i v_i(\text{исх}) = (c + d) - (a + b).$$

По определению молярная доля равна

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i — число молей i -го компонента равновесной смеси,

$\sum n_i$ — сумма молей всех участников процесса. Если это выражение подставить в формулу (6.75), то

$$K_P = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_i} \right)^{\Delta v} = K_n \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_i} \right)^{\Delta v}$$

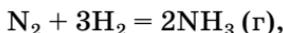
или

$$K_n = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} = K_P \left(\frac{\sum n_i}{P_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}. \quad (6.76)$$

Величина K_n характеризует выход продуктов химической реакции в молях. Уравнение (6.76) позволяет рассмотреть вопрос о том, как влияют общее давление и добавка инертных газов на выход продуктов химического процесса. Предположим, что для какой-то химической реакции $\Delta v > 0$ и $\sum n_i = \text{const}$. Поскольку $K_P = \text{const}$, то из формулы (6.76) следует, что увеличение давления приводит к уменьшению величины K_n и, следовательно, выхода продуктов химической реакции. Если $P_{\text{общ}} = \text{const}$, то из (6.76) следует, что добавка инертных газов увеличивает содержание продуктов реакции в равновесной смеси, так как $\sum n_i$ при этом увеличивается.

Если же $\Delta\nu < 0$, то влияние $P_{\text{общ}}$ и $\sum n_i$ будет противоположно рассмотренному выше.

Пусть, например, протекает практически важная химическая реакция получения аммиака:



для которой $\Delta\nu = 2 - 3 - 1 = -2$.

Для этой реакции уравнение (6.76) запишется так:

$$K_n = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} = K_P \left(\frac{\sum n_i}{P_{\text{общ}}} \right)^{-2} = K_P \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_i} \right)^2.$$

Очевидно, что увеличение общего давления способствует протеканию этой реакции, а наличие в реакторе инертных газов (Ar, He и др.) уменьшает выход аммиака. На практике эту реакцию проводят при очень высоких давлениях и систематически продувкой реактора избавляя от инертных газов.

Вывод. Влияние общего давления и добавки инертных газов на выход продуктов химической реакции зависит от знака $\Delta\nu$, т. е. от того, идет реакция с увеличением или с уменьшением числа молей газообразных веществ.

6.11. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ, ВЫХОДА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ

Если известна константа равновесия химической реакции, то всегда можно рассчитать равновесный состав смеси.

Рассмотрим химическую реакцию в общем виде:



Исходный состав (моль)

$$n_A^0 \qquad n_B^0 \qquad n_D^0 \qquad n_E^0$$

Равновесный состав (моль)

$$n_A^0 - \Delta n_A \qquad n_B^0 - \Delta n_B \qquad n_D^0 + \Delta n_D \qquad n_E^0 + \Delta n_E$$

В этой схеме $n_A^0, n_B^0, n_D^0, n_E^0$ — число молей веществ, введенных в систему до начала реакции; $\Delta n_A, \Delta n_B$ — число молей реагентов A и B , которое вступило в химическую реакцию; $\Delta n_D, \Delta n_E$ — число молей продуктов D и E , образовавшихся в системе в результате протекания химической реакции. Тогда величины $n_A^0 - \Delta n_A, n_B^0 - \Delta n_B, n_D^0 + \Delta n_D, n_E^0 + \Delta n_E$ характеризуют число молей компонентов A, B, D и E в равновесной смеси.

Введем понятие глубины превращения (химической переменной) ξ , которая вычисляется по формуле

$$\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i}, \quad (6.78)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты реакции (6.77).

Из уравнения (6.78) следует, что равновесный состав системы можно выразить через глубину превращения ξ :

$$\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_D D + \nu_E E \quad (6.79)$$

Равно-
весный
состав
(моль)

$$n_A^0 - \nu_A \xi \quad n_B^0 - \nu_B \xi \quad n_D^0 + \nu_D \xi \quad n_E^0 + \nu_E \xi$$

Выразим константу K_n для данной реакции через число молей, которое находится в равновесной смеси:

$$K_n = \frac{(n_D^0 + \nu_D \xi)^{\nu_D} (n_E^0 + \nu_E \xi)^{\nu_E}}{(n_A^0 - \nu_A \xi)^{\nu_A} (n_B^0 - \nu_B \xi)^{\nu_B}}. \quad (6.80)$$

Общее число молей в равновесной смеси:

$$\sum n = n_A^0 - \nu_A \xi + n_B^0 - \nu_B \xi + n_D^0 + \nu_D \xi + n_E^0 + \nu_E \xi. \quad (6.81)$$

Изменение числа стехиометрических коэффициентов в ходе химической реакции:

$$\Delta \nu = \nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B. \quad (6.82)$$

Если уравнения (6.80), (6.81) и (6.82) подставить в соотношение (6.76) и решить полученное алгебраическое уравнение, то можно найти химическую переменную ξ и состав равновесной смеси, выраженный в молярных долях:

$$X_A = \frac{n_A^0 - \nu_A \xi}{\sum n}; \quad X_B = \frac{n_B^0 - \nu_B \xi}{\sum n};$$

$$X_D = \frac{n_D^0 - \nu_D \xi}{\sum n}; \quad X_E = \frac{n_E^0 - \nu_E \xi}{\sum n}.$$

Отметим, что в термодинамическую константу равновесия, как следует из уравнений (6.53) и (6.59), входят безразмерные давления.

Примеры

1. Образование метилового спирта из CO и H₂ происходит при $T = 500 \text{ К}$ и $P_{\text{общ}} = 10 \text{ атм}$ ($1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Для данной реакции вычисленная термодинамическая константа равновесия $K_f = 5,25 \cdot 10^{-3}$.

Предположим, что исходный состав смеси состоит из 2 молей CO и 2 молей H₂. В соответствии с уравнением (3.2.77) запишем состав равновесной смеси через химическую переменную:

	CO	+	2H ₂	=	CH ₃ OH (г)
Исходный состав (моль)	2		2		0
Равновесный состав (моль)	2 - ξ		2 - 2ξ		ξ

Общее число молей:

$$\sum n = 2 - \xi + 2 - 2\xi + \xi = 2(2 - \xi).$$

Изменение стехиометрических коэффициентов реакции:

$$\Delta \nu = 1 - 2 - 2 = -2.$$

Тогда

$$K_p = K_n \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n} \right)^{\Delta \nu} = \frac{\xi}{(2 - 2\xi)^2 (2 - \xi)} \left[\frac{10}{2(2 - \xi)} \right]^{-2} = 5,25 \cdot 10^{-3}.$$

В итоге получим алгебраическое уравнение

$$2\xi - \xi^2 = 0,525(1 - \xi)^2,$$

решая которое найдем, что $\xi = 0,197$. Значение $\xi > 1$ не имеет физического смысла, так как по условию должно выполняться неравенство $2 - 2\xi \geq 0$.

Состав равновесной смеси следующий:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,19}{2(2-0,19)} = 0,052;$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{2-0,19}{2(2-0,19)} = 0,500;$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{2-2 \cdot 0,19}{2(2-0,19)} = 0,448.$$

Сформулируем условие задачи несколько иначе, а именно: найти степень диссоциации метилового спирта при $T = 500 \text{ K}$, если термодинамическая константа образования метилового спирта из CO и H_2 $K_f = 5,25 \cdot 10^{-3}$.

Вспомним, что степень диссоциации α определяется как отношение количества продиссоциировавших молекул к общему числу молекул.

Если состав исходной смеси принять равным стехиометрическому, т. е. в данном случае 1 моль метилового спирта, то химическая переменная $\xi = \alpha$. Тогда запишем:

	CH_3OH	=	2H_2	+	CO
Исходный состав (моль)	1		0		0
Равновесный состав (моль)	$1 - \xi$		2ξ		ξ

$$\sum n = 1 - \xi + 2\xi + \xi = 1 + 2\xi; \quad \Delta v = 2 + 1 - 1 = 2.$$

Поскольку поменяли запись уравнения химической реакции, то, естественно, изменится и численное значение константы равновесия.

В первом случае

$$K_P = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}},$$

во втором —

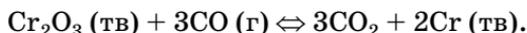
$$K'_P = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}.$$

Решая полученное алгебраическое уравнение, найдем, что $\xi = \alpha = 0,825$.

Если полученное алгебраическое уравнение имеет порядок выше третьего, то его приходится решать числен-

ным методом, подбирая соответствующее значение ξ , отвечающее численному значению константы равновесия.

2. Рассмотрим гетерогенную реакцию, в которой участвуют вещества, находящиеся при данной температуре в твердом или жидком состояниях. Пусть, например, протекает реакция



Как будет показано далее (при анализе однокомпонентных систем), давление пара при $T = \text{const}$ над веществом, находящимся в твердом или жидком состоянии, является постоянной величиной. Следовательно, эти значения можно внести под знак константы и при записи константы равновесия необходимо учитывать только давление пара (летучести) веществ, находящихся в газообразном состоянии. Для рассматриваемой реакции получим

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}^3}{P_{\text{CO}}^3} \quad \text{или} \quad \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = (K_P)^{\frac{1}{3}}.$$

Так как $P_{\text{общ}}$ известно, то легко найти парциальные давления P_{CO} и P_{CO_2} .

Выводы. Если химическая реакция протекает при $P_{\text{общ}} \leq 10$ атм, то нетрудно рассчитать состав равновесной смеси при известном значении константы равновесия. Если же реакция происходит в области высоких давлений (десятки и сотни атмосфер), то константа равновесия выражается через летучести и для расчета состава равновесной смеси необходимо знать коэффициенты летучести всех газообразных веществ, участвующих в химической реакции.

6.12. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выбор оптимальных условий проведения химической реакции зависит от ряда факторов:

- равновесного выхода продукта химической реакции;
- скорости установления химического равновесия;

- стоимости химического реактора;
- обеспечения экологии процесса и т. д.

Химическая термодинамика позволяет выбрать условия (температуру и общее давление), при которых разнотемпературный выход имеет максимальное значение. Однако это не означает, что химическую реакцию необходимо проводить именно при этих условиях. Ранее было показано, что газообразные водород и кислород практически полностью должны превращаться в воду. С другой стороны, хорошо известно, что в атмосфере воздуха эти вещества прекрасно сосуществуют друг с другом и образования воды не происходит. Этот факт, конечно, не означает, что термодинамические расчеты не верны. Просто скорость установления равновесия в этом случае крайне мала, и основную роль при проведении данного процесса играет выбор катализатора. Если термодинамические расчеты показывают, что увеличение температуры и давления приводит к росту выхода продукта, то в этом случае появляются естественные ограничения в виде стоимости химического реактора и соблюдения правил техники безопасности.

Кроме того, необходимо учитывать, что оптимальные с точки зрения термодинамических расчетов параметры могут приводить к возникновению побочных процессов, связанных с нарушением экологии окружающей среды.

Обобщая сказанное, следует сделать вывод, что термодинамические расчеты, конечно, необходимы при анализе любой химической реакции. Однако эти расчеты составляют лишь первую и наиболее простую часть исследований, которые приходится проводить при выборе оптимальных условий проведения химического процесса.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

**ЭЛЕМЕНТЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

7.1.
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТАНТ
ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ**

Спектральные методы изучения строения молекул позволяют определить моменты инерции молекул (I), собственные частоты колебания связей (ω_e), энергию молекулярных орбиталей.

В статистической термодинамике получены уравнения, позволяющие рассчитать термодинамические функции (внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, энергии Гиббса и Гельмгольца) на основании известных молекулярных констант.

В статистической термодинамике рассматриваются системы, состоящие из очень большого числа молекул идеального газа, находящиеся в замкнутом объеме ($V = \text{const}$), в которых число молекул газа остается постоянным. (Как известно, в одном моле газа содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.) Поэтому, несмотря на то что молекулы газа находятся в постоянном движении и, сталкиваясь друг с другом, обмениваются энергией, общая энергия газа остается постоянной величиной. Пусть, например, N_0 молекул газа обладает энергией E_0 , N_i молекул обладает энергией E_i и т. д., тогда справедливы уравнения для общего числа молекул, находящихся в объеме V , и для внутренней энергии этих молекул:

$$N = N_0 + \dots + N_i + \dots + N_n; \quad (7.1)$$

$$U = U_0 + \dots + U_i + \dots + U_n. \quad (7.2)$$

Число молекул газа N_i может быть равно единице, двум или любому другому числу.

Для идеального газа справедливо распределение Больцмана частиц по энергиям:

$$\begin{aligned} N_0 &= k \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right); \\ &\dots \\ N_i &= k \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right); \\ &\dots \\ N_n &= k \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \end{aligned} \quad (7.3)$$

В этих уравнениях $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Если уравнения (7.3) подставить в (7.1), то получим

$$\begin{aligned} N &= k \left[\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) + \dots + \right. \\ &\quad \left. + \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \right] = kQ, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где

$$Q = \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (7.5)$$

Функция Q называется суммой по состояниям, или функцией распределения, так как она показывает, как распределяются молекулы идеального газа по соответствующим значениям энергии.

При рассмотрении колебательных спектров многоатомных молекул было показано, что одному значению энергии (ω_e) может соответствовать два или более типа колебательных движений. Такие колебания называют вырожденными. Поэтому в общем виде с учетом вырождения функцию распределения можно представить в виде

$$Q = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (7.6)$$

где g — статистический вес (вырождение).

Функция Q является важнейшей функцией в статистической термодинамике. С одной стороны, все термодинамические функции можно связать с этой величиной, а с другой стороны, можно показать, что значения Q зависят от различных видов движения: поступательного, вращательного, колебательного и электронного.

Разделим уравнения (7.3) на (7.4), тогда

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q}. \quad (7.7)$$

Уравнение (7.7) показывает, какая доля молекул N_i/N обладает энергией E_i .

Покажем, что существует связь между внутренней энергией системы и функцией распределения. Для упрощения примем, что статистический вес равен единице, т. е. справедливо уравнение (7.5). Продифференцируем это уравнение по температуре:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V &= \frac{E_0}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \dots + \frac{E_i}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) + \\ &+ \dots + \frac{E_n}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \end{aligned} \quad (7.8)$$

Умножим обе части этого выражения на $\frac{kT^2}{Q}$ и учтем уравнения (7.7) и (7.2).

Тогда

$$\begin{aligned} kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V &= \frac{E_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}{Q} + \dots + \\ &+ \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q} + \dots + \frac{E_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{Q} = \\ &= \frac{E_0 N_0}{N} + \dots + \frac{E_i N_i}{N} + \dots + \frac{E_n N_n}{N} = \frac{U}{N} \end{aligned} \quad (7.9)$$

или

$$kNT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = U. \quad (7.10)$$

Если в системе содержится один моль вещества, то $N = N_A$ и $N_A k = R$, где N_A — число Авагадро, а R — универсальная газовая постоянная. В этом случае уравнение (7.10) следует записать в виде

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad (7.11)$$

где U — внутренняя энергия одного моля идеального газа.

Так как все термодинамические функции связаны между собой (главы 5 и 6), то, используя уравнение (7.11), можно получить уравнения для других термодинамических функций. Так, например, изохорная теплоемкость газа

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} = \frac{d \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right]}{dT} = \\ &= 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Для изменения энтропии с учетом уравнения (7.12) получим

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V dT}{T} = 2R \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V dT + \\ &+ RT \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V dT. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Если проинтегрировать уравнение (7.13) от $T = 0$ до T , получим уравнение для расчета абсолютного значения энтропии:

$$S = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (7.14)$$

Для энергии Гельмгольца с учетом уравнений (7.11) и (7.14) нетрудно получить уравнение

$$\begin{aligned} A = U - TS &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V - RT \ln Q - \\ &- RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = -RT \ln Q. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Для поступательного движения идеального газа эн-
тальпия $H = U + RT$ и

$$\begin{aligned} G &= H - TS = U + RT - TS = \\ &= -RT \ln Q + RT = -RT \ln \frac{Q}{e}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Из уравнений (7.15) и (7.16) следует, что при $T \rightarrow 0$ энергии $A \rightarrow 0$ и $G \rightarrow 0$. Но это справедливо только для идеального газа, в котором молекулы рассматриваются как материальные точки, обладающие только кинетической энергией. Для реального газа

$$U = U_{\text{пост}} + U_0, \quad (7.17)$$

где U_0 — внутренняя энергия, характеризующая все дру-
гие виды движения.

Из III начала термодинамики следует, что при $T \rightarrow 0$

$$U = G_0; U = A_0. \quad (7.18)$$

Поэтому для вращательного, колебательного и элект-
ронного движения следует записать:

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V; \quad (7.19)$$

$$G - H_0 = A - U_0 = -RT \ln Q. \quad (7.20)$$

На практике для расчетов часто используются приве-
денные энергии Гиббса и Гельмгольца:

$$\frac{G - H_0}{T} = \frac{A - U_0}{T} = -R \ln Q. \quad (7.21)$$

Полная энергия газовой молекулы складывается из энергии поступательного движения центра тяжести молекулы $E_{\text{пост}}$, вращательной энергии атомов вокруг центра тяжести $E_{\text{вр}}$, колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ и электронной энергии $E_{\text{эл}}$:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}. \quad (7.22)$$

Если уравнение (7.22) подставить в (7.6), то можно показать, что

$$Q = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(-\frac{E_{\text{пост}}}{kT}\right) \cdot g_i \exp\left(-\frac{E_{\text{вр}}}{kT}\right) \times \\ \times g_i \exp\left(-\frac{E_{\text{кол}}}{kT}\right) \cdot g_i \exp\left(-\frac{E_{\text{эл}}}{kT}\right) = \\ = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}} \quad (7.23)$$

или

$$\ln Q = \ln Q_{\text{пост}} + \ln Q_{\text{вр}} + \ln Q_{\text{кол}} + \ln Q_{\text{эл}}. \quad (7.24)$$

Соответственно термодинамические функции можно представить как сумму составляющих, относящихся к различным видам движения. Так, например,

$$U - U_0 = U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{эл}}; \quad (7.25)$$

$$C_p = (C_p)_{\text{пост}} + (C_p)_{\text{вр}} + (C_p)_{\text{кол}} + (C_p)_{\text{эл}}. \quad (7.26)$$

Такие же уравнения можно записать для энтропии и приведенных энергий Гиббса и Гельмгольца.

7.2. СВЯЗЬ СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ДВИЖЕНИЯ

7.2.1. ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ

В классической механике кинетическая энергия движения частицы вдоль оси x на отрезке движения l :

$$E_{\text{пост}} = E_{\text{кин}} = \frac{m\nu^2}{2} = \frac{(m\nu)^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m}, \quad (7.27)$$

где ν — скорость движения молекулы; m — ее масса; p_x — импульс частицы.

В квантовой механике импульс выражается через частоту ν , и с учетом соотношения де Бройля для поступательной энергии получено уравнение

$$E_{\text{пост}} = \frac{h^2 n^2}{8\pi l^2}, \quad (7.28)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

Тогда сумма по состояниям, описывающая движение частицы вдоль оси x на отрезке l :

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8\pi l^2 kT}\right) = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp(-bn^2). \quad (7.29)$$

Для поступательного движения $g_i = 1$, а значение

$$b = \frac{h^2}{8\pi l^2 kT}.$$

Так как при поступательном движении разница между соседними энергетическими уровнями очень мала, то сумму в выражении (7.29) можно заменить интегралом, предполагая, что энергия меняется непрерывно.

Тогда

$$Q_{\text{пост}, x} = \int_0^{\infty} e^{-bn^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b}\right)^{1/2}. \quad (7.30)$$

Аналогичные выражения можно получить для движения центра тяжести вдоль осей y и z .

Так как молекула движется не вдоль какой-то линии, а внутри элементарного объема, равного $l_x \cdot l_y \cdot l_z$, то сумма по состояниям, описывающая движение частицы в этом объеме, будет

$$Q = Q_x \cdot Q_y \cdot Q_z. \quad (7.31)$$

Кроме того, необходимо учесть, что любая частица газа, входящая в состав системы, может переходить из одного элементарного объема в другой, т. е. может находиться в любой точке пространства в объеме V . С учетом этого обстоятельства для $Q_{\text{пост}}$ получено уравнение

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2} eV}{h^3}. \quad (7.32)$$

Если в систему входит один моль газа, то $V_M = VN_A$ и $m = M/N_A$ (M — молярная масса). С учетом этих соотношений прологарифмируем уравнение (7.32):

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V_M + \ln B, \quad (7.33)$$

где

$$\ln B = \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} e}{h^3 N_A^{5/2}}.$$

Продифференцируем уравнение (7.33) по температуре:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{1}{T}. \quad (7.34)$$

Тогда из уравнений (7.11) и (7.34) следует, что для идеального газа

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT. \quad (7.35)$$

Это выражение совпадает с уравнением, полученным в рамках классической механики, согласно которому на одну степень свободы движения приходится энергия, равная $1/2 RT$.

Изохорная теплоемкость:

$$(C_V)_{\text{пост}} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R, \quad (7.36)$$

а изобарная:

$$(C_p)_{\text{пост}} = C_V + R = \frac{5}{2} R.$$

Используя уравнение (7.33) и соотношения (7.12) и (7.14), нетрудно получить уравнения, позволяющие вычислить поступательные составляющие энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца.

7.2.2.

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Рассмотрим движение двухатомных и многоатомных линейных молекул. Энергия вращательного движения согласно представлениям квантовой механики:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (7.37)$$

где I — момент инерции; j — вращательное квантовое число ($j = 0, 1, 2$ и т. д.).

Из квантовой механики следует, что при вращательном движении статистический вес

$$g_i = 2j + 1. \quad (7.38)$$

Тогда для вращательной составляющей суммы по состояниям справедливо уравнение

$$Q_{\text{вр}} = \sum (2j + 1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} j(j+1)}. \quad (7.39)$$

Так как разница между соседними энергетическими вращательными уровнями невелика, то сумму можно заменить интегралом, т. е.

$$Q_{\text{вр}} = \int_0^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I k T}} dj = \frac{8\pi^2 k T I}{h^2}. \quad (7.40)$$

При вращении двухатомной или линейной многоатомной молекулы на 360° молекула переходит сама в себя два раза, т. е. возникают два неразличимых состояния. Поэтому для согласования теории и эксперимента в формулу (7.40) вводится коэффициент симметрии σ . Для линейных молекул $\sigma = 2$, для пирамидальных молекул типа NH_3 , AsCl_3 $\sigma = 3$ и т. д. Следовательно, для линейных молекул с осевой симметрией

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 k T I}{h^2 \sigma}. \quad (7.41)$$

Если прологарифмировать уравнение (7.41), то получим

$$\ln Q_{\text{вр}} = \ln I + \ln T - \ln \sigma + 104,5265. \quad (7.42)$$

В этом уравнении момент инерции I выражается в $\text{кг}\cdot\text{м}^2$.

Продифференцируем уравнение (7.42) по температуре и подставим полученное выражение в уравнение для внутренней энергии молекулы. Тогда

$$U_{\text{вр}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вр}}}{\partial T} \right)_V = RT \quad (7.43)$$

и вращательная составляющая изохорной теплоемкости

$$(C_V)_{\text{вр}} = R. \quad (7.44)$$

Для многоатомных несимметричных нелинейных молекул

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{3/2}, \quad (7.45)$$

где I_A , I_B и I_C — моменты инерции молекулы относительно трех координат.

Из уравнения (7.45) следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вр}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{1}{T}. \quad (7.46)$$

Для вращательных составляющих внутренней энергии и изохорной теплоемкости в этом случае получим

$$U_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT \quad (7.47)$$

и

$$(C_V)_{\text{вр}} = (C_p)_{\text{вр}} = \frac{3}{2} R. \quad (7.48)$$

Значения теплоемкости газа (7.44) и (7.48), так же как и в случае поступательного движения, соответствуют представлениям классической механики, согласно которым на одну степень свободы движения приходится значение теплоемкости, равное $1/2 R$. Вращающиеся линейные молекулы имеют две степени свободы (координаты), а нелинейные молекулы — три степени свободы.

Уравнения (7.41) и (7.46) в сочетании с уравнениями (7.12) и (7.14) позволяют рассчитать значения вращательных составляющих энтропии и приведенных энергий Гиббса и Гельмгольца.

7.2.3.

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Для невозбужденного состояния молекулы колебательное движение может быть описано с использованием модели гармонического осциллятора. Из квантовой механики следует, что энергия колебательного движения в двухатомной молекуле или энергия колебания отдельной связи в многоатомной молекуле в приближении гармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол}} = h\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (7.49)$$

где ω_e — собственная частота колебания, а колебательное квантовое число $\nu = 0, 1, 2, \dots$

В основном невозбужденном состоянии $\nu = 0$ и соответствующая колебательная энергия

$$E_{\text{кол}}^0 = \frac{h\omega_e}{2}.$$

Такой энергией обладает молекула и при $T \rightarrow 0$. Поэтому целесообразно отсчитывать энергию от значения нулевого колебательного уровня:

$$E_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}^0 = h\omega_e \nu. \quad (7.50)$$

Именно эта величина и должна войти в колебательную сумму по состояниям

$$Q_{\text{кол}} = \sum_0^{\nu} g_i e^{-\frac{h\omega_e \nu}{kT}} = \sum g_i e^{-\frac{\theta}{T} \nu}. \quad (7.51)$$

Величина

$$\theta = \frac{h\omega_e}{k} \quad (7.52)$$

называется характеристической температурой, так как имеет размерность температуры.

С другой стороны в выражение для θ входит собственная частота колебаний, которая является характеристикой связи в молекуле.

Энергия возбуждения колебательного движения достаточно велика (может составлять несколько десятков кДж/моль). Поэтому нельзя сумму в выражении (7.51) заменить на интеграл, так как нельзя предполагать, что энергия меняется непрерывно.

Для колебания отдельной связи считаем, что $g_i = 1$, тогда

$$Q_{\text{кол}} = \sum e^{-\frac{\theta}{T} \nu} = 1 + \frac{1}{e^{-\theta/T}} + \frac{1}{e^{-2\theta/T}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}; \quad (7.53)$$

$$\ln Q_{\text{кол}} = -\ln(1 - e^{-\theta/T}); \quad (7.54)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T^2} \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (7.55)$$

Колебательная составляющая приведенной энергии Гиббса или Гельмгольца составит

$$\left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{кол}} = \left(\frac{A - U_0}{T}\right)_{\text{кол}} = -R \ln Q_{\text{кол}} = R \ln(1 - e^{-\theta/T}). \quad (7.56)$$

Значения функций

$$\left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{кол}} = \left(\frac{A - U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$$

для различных величин θ/T приведены в термодинамических справочниках.

Из уравнений (7.11) и (7.55) следует, что

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = R \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (7.57)$$

Если продифференцировать уравнение (7.57) по температуре, получим выражение для колебательной составляющей теплоемкости:

$$(C_V)_{\text{кол}} = (C_p)_{\text{кол}} = \frac{d(U - U_0)_{\text{кол}}}{dT} = \frac{R \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \quad (7.58)$$

В термодинамических справочниках для различных величин θ/T приведены вычисленные значения функций $(U - U_0)_{\text{кол}}$ и $(C_V)_{\text{кол}}$.

Линейная многоатомная молекула, содержащая n атомов, обладает $3n - 5$ колебательными степенями свободы движения, а нелинейная имеет $3n - 6$ степеней свободы. Поэтому в многоатомных молекулах колебательные составляющие термодинамических функций, рассчитанные для каждого вида колебательного движения, суммируются. Так, например, для линейной молекулы, состоящей из n атомов:

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = \sum_1^{3n-5} R \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (7.59)$$

Таким образом, чтобы вычислить термодинамические функции, характеризующие колебательное движение, необходимо из спектральных данных определить собственные частоты колебаний всех связей, входящих в состав молекулы.

7.2.4. ЭЛЕКТРОННОЕ ДВИЖЕНИЕ

Можно записать, что электронная энергия молекулы

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0 + E_{\text{эл}}^{\text{возб}}, \quad (7.60)$$

где $E_{\text{эл}}^0$ — электронная энергия невозбужденной молекулы (основного состояния), характеризующая взаимодействие электронов, входящих в состав молекулы, с ядрами и между собой. Величина $E_{\text{эл}}^0$ отличается от нуля при $T \rightarrow 0$ и не изменяется с ростом температуры. $E_{\text{эл}}^{\text{возб}}$ — это энергия, необходимая для перехода электрона с низшей занятой молекулярной орбитали на какую-то свободную более высокую молекулярную орбиталь. Величина $E_{\text{эл}}^{\text{возб}}$ может быть найдена из анализа электронных спектров молекул.

Сумма по состояниям, соответствующая электронному движению, с учетом уравнения (7.60) запишется в виде

$$\begin{aligned} Q_{\text{эл}} &= \sum_1^{\infty} g_i e^{-\frac{E_{\text{эл}}^{\text{возб}}}{kT}} = \sum_1^{\infty} g_i e^{-\frac{E_{\text{эл}} - E_{\text{эл}}^0}{kT}} = \\ &= g_0 + \frac{g_1}{\exp\left(\frac{E_{\text{эл}}^1 - E_{\text{эл}}^0}{kT}\right)} + \frac{g_2}{\exp\left(\frac{E_{\text{эл}}^2 - E_{\text{эл}}^0}{kT}\right)} + \dots \end{aligned} \quad (7.61)$$

Первый член в уравнении (7.61) соответствует условию, когда $E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0$. Следовательно, g_0 — вырождение невозбужденного основного состояния. Величина g_0 зависит от числа неспаренных электронов, находящихся на молекулярных орбиталях. Если все электроны спарены (синглетное состояние), то $g_0 = 1$. Для молекулярного кислорода, в молекуле которого два неспаренных электрона (триплетное состояние), $g_0 = 3$.

Энергия $E_{\text{эл}}^{\text{возб}}$ составляет 100 кДж/моль и более. При $T = 298 \text{ К}$ $RT = 2,48$ кДж/моль, следовательно, второй член и последующие в уравнении (7.61) крайне малы. И при температурах меньше 2000 К вкладом этих величин можно пренебречь. Тогда

$$Q_{\text{эл}} \cong g_0; \quad (7.62)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{эл}}}{\partial T} \right)_V = 0; \quad \frac{(G - H_0)_{\text{эл}}}{T} = \ln g_0. \quad (7.63)$$

Таким образом, электронное движение не вносит вклад в значение внутренней энергии и теплоемкости.

7.3.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Классическая термодинамика позволяет определить теплоемкость газа при различных температурах, используя интерполяционные уравнения (см. раздел 5.4):

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{или} \quad C_p = a + bT^2 + \frac{c'}{T^2}, \quad (7.64)$$

при этом коэффициенты a , b , b , c , c' находятся из опытных данных.

В статистической термодинамике также можно рассчитать теплоемкости газов при различных температурах. Для двухатомной молекулы

$$C_p = \frac{7}{2}R + C_{\text{кол}}, \quad (7.65)$$

где

$$C_{\text{кол}} = \frac{R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \quad (7.66)$$

Проанализируем это уравнение. Функцию $e^{\theta/T}$ можно разложить в ряд

$$e^{\theta/T} = 1 + \frac{\theta}{T} + \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 + \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 + \dots \quad (7.67)$$

В области высоких температур $\theta/T \ll 1$. В этом случае можно ограничиться только двумя первыми членами ряда:

$$e^{\theta/T} \approx 1 + \frac{\theta}{T}. \quad (7.68)$$

Подставим уравнение (7.68) в соотношение (7.66). Тогда

$$C_{\text{кол}} \approx \frac{R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \left(1 + \frac{\theta}{T} \right)}{\left(\frac{\theta}{T} \right)^2} \approx R. \quad (7.69)$$

В области низких температур $\theta/T \gg 1$. Тогда $e^{\theta/T} \gg 1$ и

$$C_{\text{кол}} = \frac{R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{e^{\theta/T}}. \quad (7.70)$$

Из уравнения (7.70) следует, что в этом случае $e^{\theta/T} \gg \gg (\theta/T)$ и $C_{\text{кол}} \rightarrow 0$.

Таким образом, теплоемкость C_p двухатомной молекулы с ростом температуры изменяется от $7/2R$ (28,5 Дж/моль·К) до $(9R)/2$ (36,6 Дж/моль·К).

Рассчитаем теплоемкость C_p для молекул водорода и метана при различных температурах. Волновое число собственных колебаний для водорода $\varpi_e = 4,396 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ и

$$\theta = \frac{hc\varpi_e}{k} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 4,396 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^8}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 6332 \text{ К}.$$

В таблице 7.1 приведены вычисленные значения $C_{\text{кол}}$ при различных значениях θ/T и изобарные теплоемкости C_p , рассчитанные по уравнению (7.65).

В таблице 7.1 также приведены экспериментальные значения теплоемкости, вычисленные по интерполяционному уравнению

$$(C_p)_{\text{эксп}} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,5 \cdot 10^5}{T^2}.$$

Молекула метана нелинейная и имеет девять колебательных степеней свободы. Некоторые колебания вырождены, т. е. характеризуются одним и тем же волновым

Таблица 7.1

Значения
 θ/T , $C_{\text{кол}}$ и молярной изобарной теплоемкости C_p
для молекулы H_2

T, K	θ/T	$C_{\text{кол}},$ Дж/моль·К	$C_p,$ Дж/моль·К	$(C_p)_{\text{эксп}},$ Дж/моль·К
298	21,2	0,00	28,5	28,8
500	12,72	0,00	28,5	29,1
1000	6,33	0,57	29,1	30,6
2000	3,18	3,8	32,3	33,8

Таблица 7.2

Значения
 θ/T и колебательные составляющие теплоемкости C_E
для молекулы метана

θ	Степень вырождения	$T = 298 \text{ K}$		$T = 500 \text{ K}$	
		θ/T	C_E	θ/T	C_E
4196,8	1	14,08	0,00	8,39	0,13
4354,1	3	14,58	0,00	8,71	0,11
2206,8	2	7,405	0,28	4,41	2,02
1879,6	3	6,307	0,61	3,76	2,86

числом. Значения θ , степени вырождения и колебательные составляющие теплоемкости приведены в таблице 7.2.

Колебательные составляющие теплоемкости для многоатомных молекул (C_E) в зависимости от величины θ/T приводятся в термодинамических справочниках.

Полная величина изобарной теплоемкости для метана рассчитывается по уравнению

$$C_p = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + R + \sum_1^9 C_E \quad (7.71)$$

и при $T = 298 \text{ K}$ $C_p = 35,6 \text{ Дж/моль·К}$, а при $T = 500 \text{ K}$ $C_p = 46,3 \text{ Дж/моль·К}$.

Значения теплоемкостей, вычисленные по интерполяционному уравнению, соответственно равны 35,1 и 47,0 Дж/моль·К.

Сопоставление теоретических и экспериментально найденных величин теплоемкости показывает, что при комнатных температурах наблюдается хорошее согласие. В то же время с ростом температуры расхождение увеличивается. По-видимому, это связано с тем, что при высоких температурах достаточно большое количество молекул находится в возбужденном состоянии (на более высоких колебательных уровнях), и использование гармонического приближения становится достаточно грубым. Кроме того, при расчете C_p для сложных молекул необходимо учитывать внутренние виды вращения одних групп атомов относительно других.

Теория теплоемкости, выведенная для идеальных газов, была использована для расчета атомной теплоемкости кристаллических тел.

В кристалле атомы могут совершать только три колебательных движения относительно их равновесного расположения. Тогда для теплоемкости справедливо уравнение Эйнштейна

$$C = \frac{3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \quad (7.72)$$

При высоких температурах, когда $\theta/T \ll 1$, из уравнения (7.72) следует, что теплоемкость $C_p \cong 3R = 24,93$ Дж/моль·К.

Согласно эмпирическому правилу Дюлонга и Пти при комнатных температурах атомная теплоемкость металлов примерно равна 26 кДж/моль, т. е. наблюдается хорошее согласие между теорией и опытом.

С уменьшением температуры теплоемкость уменьшается, что и следует из уравнения (7.72). Однако в области низких температур расхождение между вычисленными по уравнению (7.72) и экспериментальными значениями теплоемкости становится существенным.

В идеальном газе расстояние между молекулами достаточно велико, поэтому атомы во всех молекулах газа колеблются с одними и теми же частотами. Другая картина наблюдается в кристалле, где расстояние между соседними

атомами мало. В этом случае колебательное движение одного атома будет влиять на колебание соседних атомов. Поэтому в кристалле атомы колеблются не с одной частотой, а с разными частотами, но для каждого кристалла имеется определенная максимальная характеристическая частота и соответствующая ей характеристическая температура.

Дебай получил уравнение, связывающее теплоемкость C_V с этой характеристической температурой. Значения теплоемкости C_V , рассчитанные по уравнению Дебая при различных величинах θ/T , приведены в термодинамических таблицах.

В области очень низких температур уравнение Дебая записывается в виде

$$C_V = \frac{1945}{\theta} T^3. \quad (7.73)$$

Из этого уравнения следует, что при $T \rightarrow 0$ $C_V \rightarrow 0$.

7.4. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В главе 6 было показано, что для термодинамической константы равновесия химической реакции, происходящей при $P = \text{const}$, справедливо уравнение

$$\ln K_f = - \frac{\Delta_r G_T^0}{RT}, \quad (7.74)$$

где

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i G_T^0(\text{кон.}) - \sum_i \nu_i G_T^0(\text{исх.}), \quad (7.75)$$

где G_T^0 — стандартная энергия Гиббса одного моля вещества, т. е. стандартный химический потенциал вещества.

Если химическая реакция происходит при $T \rightarrow 0$, изменение энтальпии реакции обозначим $\Delta_r H_0^0$.

Если прибавим к уравнению (7.74) член $\frac{\Delta_r H_0^0}{T} - \frac{\Delta_r H_0^0}{T}$, который равен нулю, и учтем уравнение (7.75), то получим

$$\ln K_f = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right)_T + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right]. \quad (7.76)$$

Ранее было показано, что можно рассчитать составляющие приведенной энергии Гиббса для поступательного, вращательного, колебательного и электронного движений и, следовательно, вычислить суммарное значение $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ для каждого вещества, участвующего в химической реакции.

На основании найденных величин легко рассчитать изменение функции в результате протекания химической реакции $\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right)_T$.

Величину ΔH_0^0 можно определить двумя способами:

1) по закону Гесса (см. раздел 5), используя стандартные теплоты образования веществ при температуре абсолютного нуля $\Delta_r H^0(0)$, приведенные в термодинамических справочниках:

$$\Delta_r H_0^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(0)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(0)_{\text{исх}}; \quad (7.77)$$

2) если химическая реакция протекает при температуре T , то тепловой эффект этой реакции (изменение энтальпии) $\Delta_r H_T^0$. Можно записать соотношение

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^0 &= \Delta_r H_0^0 + \Delta_r H_T^0 - \Delta_r H_T^0 = \\ &= -(\Delta_r H_T^0 - \Delta_r H_0^0) + \Delta_r H_T^0 = -\Delta(H^0 - H_0^0)_T + \Delta_r H_T^0. \end{aligned} \quad (7.78)$$

Значения энтальпии $(H^0 - H_0^0)_T$ для всех участников химической реакции можно рассчитать, используя методы статистической термодинамики, а величину теплового эффекта реакции $\Delta_r H_T^0$ вычислить по закону Гесса.

Функции $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)_T$, $(H^0 - H_0^0)_T$ при различных тем-

пературах рассчитаны для многих веществ и сведены в термодинамические таблицы.

Вывод. Для расчета термодинамической константы химического равновесия недостаточно знать термодинамические функции, рассчитанные методом статистической термодинамики. Необходимо вычислить тепловой эффект реакции при какой-либо температуре по закону Гесса, используя экспериментальные значения теплот образования участников химической реакции. Это связано с тем, что в статистической термодинамике рассчитываются не абсолютные значения энтальпии, а только изменение этой функции при переходе от абсолютного нуля к заданной температуре.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

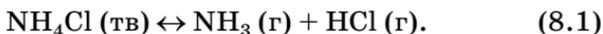
8.1. УСЛОВИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ

Прежде чем приступить к выводу условия термодинамического равновесия, следует остановиться на таких понятиях, как «фаза», «составляющие вещества», «компоненты».

Фаза — совокупность однородных частей системы, имеющих в любой точке системы одинаковые химические и физические свойства и отделяющихся от других частей системы поверхностью раздела. Фаза может состоять из одного вещества (например, жидкая вода) или нескольких веществ (раствор NaCl в воде).

Составная часть системы — такая ее часть, которая может быть выделена и существовать вне данной системы. Хорошо известно, что в растворах сильных электролитов вещество полностью диссоциировано. Например, водный раствор поваренной соли состоит из молекул H_2O и гидратированных ионов Na^+ и Cl^- . Однако ионы одного знака нельзя выделить из раствора, и поэтому данный раствор состоит из двух составных частей: H_2O и NaCl.

Число компонентов — наименьшее число составных частей, которые могут образовать все фазы данной системы и каждую фазу в отдельности. Число компонентов рассчитывается как число составных частей минус число уравнений, которые связывают количественные параметры составных частей. Пусть, например, при $T = \text{const}$ смешали три составные части системы: NH_4Cl (тв), NH_3 (г) и HCl (г). В этой системе через какое-то время установится равновесие в соответствии с химической реакцией:



По определению здесь два компонента, так как три составные части связаны одним уравнением химической реакции. С другой стороны, можно взять чистый NH_4Cl (тв) и поместить его в какой-то изолированный объем при $T = \text{const}$. В соответствии с химической реакцией (8.1) через определенный промежуток времени в системе появятся NH_3 (г) и HCl (г). Но, в отличие от первого случая, когда смешивали NH_4Cl (тв), NH_3 (г) и HCl (г) в произвольном соотношении, в этой системе количества молей образовавшихся NH_3 (г) и HCl (г) в соответствии с реакцией (7.1) должны быть равны между собой, поэтому имеет место второе уравнение:

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} \quad \text{или} \quad c_{\text{NH}_3} = c_{\text{HCl}}, \quad (8.2)$$

так как

$$P_{\text{NH}_3} = c_{\text{NH}_3} RT; \quad P_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} RT.$$

Тогда число компонентов в этой системе равно единице, так как, зная количество NH_4Cl (тв), константу равновесия реакции (8.1) или $P_{\text{общ}}$, можно рассчитать состав газобразной фазы ($P_{\text{общ}} = P_{\text{NH}_4\text{Cl}} + 2P_{\text{NH}_3}$) и количество разложившегося NH_4Cl (тв). Из приведенного примера следует сделать важный вывод: для определения числа компонентов надо знать предысторию системы, т. е. каким образом получена данная система и какие химические процессы протекали в этой системе.

Рассмотрим теперь систему, состоящую из Φ фаз и k компонентов. Условия термодинамического равновесия заключаются в следующем.

1. Температура всех фаз должна быть одинакова, т. е.

$$T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^\Phi. \quad (8.3)$$

2. Химические потенциалы всех компонентов, находящихся в этих фазах, должны быть одинаковы:

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^\Phi; \\ \dots \\ \mu_k^I &= \mu_k^{II} = \dots = \mu_k^\Phi. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Условие термического равновесия (уравнение (8.3)) следует из II начала термодинамики. Нетрудно также показать, что уравнение (8.4) соответствует химическому равновесию.

Рассмотрим, например, простейшую изолированную систему, которая состоит из двух фаз и одного компонента. Пусть при $P, T = \text{const}$ из первой фазы переходит во вторую dn молей вещества. Так как система изолирована $-dn^I = dn^{II}$, и тогда из химической термодинамики следует (см. уравнение (6.44)), что

$$dG_{P, T} = -\mu^I dn + \mu^{II} dn. \quad (8.5)$$

В этом уравнении μ^I и μ^{II} — химические потенциалы компонента в первой и второй фазах.

При равновесии $dG_{P, T} = 0$, тогда $\mu^I = \mu^{II}$, что и требовалось доказать.

8.2. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Рассмотрим еще одно понятие — **число термодинамических степеней свободы** (s). Это число термодинамических параметров (P, T , состав и т. д.), которые можно произвольно менять, не изменяя общего числа фаз в системе.

Задача заключается в том, чтобы связать число степеней свободы s с такими параметрами системы, как число фаз и число компонентов, из которых состоит система.

По определению число s можно рассчитать как разность между числом параметров, которые могут принимать произвольные значения, и числом уравнений, которыми они связаны между собой. Пусть, например, имеется набор чисел x и y , которые могут принимать произвольные значения. Тогда $s = 2$. Если же x и y связаны между собой каким-либо уравнением $y = f(x)$, то очевидно, что произвольно можно менять только один параметр, так как заданному значению x всегда соответствует определенное значение y и наоборот. В этом случае $s = 2 - 1 = 1$. Если переменные x и y связаны системой уравнений

$$\begin{cases} y = f(x); \\ y = \varphi(x), \end{cases}$$

то, решая ее, можно найти строго определенные значения x и y , соответствующие данной системе уравнений. В этом случае нельзя задавать произвольные значения x и y , и $s = 2 - 2 = 0$. Такая система называется **инвариантной (нон-вариантной)**. Следовательно, чтобы решить поставленную задачу, следует подсчитать число независимых переменных и число уравнений, связывающих эти переменные между собой.

Рассмотрим систему, состоящую из Φ фаз и k компонентов. Предположим, что каждый компонент находится в каждой фазе. Это предположение необязательно, но оно значительно упрощает вывод. Переменные, характеризующие обычную термодинамическую систему, — это давление, температура и состав. Если состав выразить в мо-

лярных долях, то $\sum_{i=1}^k X_i = 1$. Следовательно, чтобы задать

состав любой из фаз, необходимо знать $k - 1$ значений концентраций. Поскольку общее число фаз равно Φ , то общее число независимых концентраций, которые могут принимать произвольные значения, равно $\Phi(k - 1)$. С учетом P и T общее число переменных, принимающих произвольные значения, равно $\Phi(k - 1) + 2$. Выясним, чему равно общее число уравнений, которыми связаны между собой независимые переменные. Если в системе две фазы и один компонент, то, как следует из (7.4), имеется только одно уравнение $\mu_1^I = \mu_1^{II}$. Если же в системе три фазы, то имеем два уравнения: $\mu_1^I = \mu_1^{II}$ и $\mu_1^I = \mu_1^{III}$. Следовательно, если в системе Φ фаз, то число уравнений в одной строке системы уравнений (8.4) равно $\Phi - 1$. Поскольку число строк равно k , то общее число уравнений составит $k(\Phi - 1)$. Так как число степеней свободы определяется как разность между количеством произвольно изменяемых параметров и числом уравнений, то можно записать:

$$s = \Phi(k - 1) + 2 - k(\Phi - 1) = k - \Phi + 2. \quad (8.6)$$

Уравнение (8.6) называется **правилом фаз Гиббса**.

Правило фаз Гиббса широко используется при анализе гетерогенных систем. Например, это правило позволяет определить максимально возможное число фаз в исследуемой системе. Пусть, например, рассматривается изменение температуры при $P = \text{const}$ в зависимости от времени (кривые охлаждения) для какой-либо многофазной системы. Если на кривой охлаждения появляется площадка ($T = \text{const}$), то это означает, что $s = 0$ (система инвариантна). Зная число компонентов, по уравнению (8.6) легко определить число фаз в данной системе.

Таким образом, правило фаз Гиббса находит широкое применение при анализе и построении из опытных данных диаграмм «температура — состав». Это правило, конечно, можно использовать и при анализе однокомпонентных систем, о чем речь пойдет ниже.

8.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ВЫВОД, АНАЛИЗ И ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Рассмотрим однокомпонентную систему, которая может находиться в трех фазах (жидкой, твердой и газообразной). Если однокомпонентная система существует в двух фазах, находящихся в равновесии, то при $T = \text{const}$ $s = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Следовательно, над чистым жидким или твердым компонентом давление насыщенного пара также будет постоянной величиной. Поэтому если рассматривают равновесие химической реакции с участием твердых и жидких чистых веществ, то в выражение для константы равновесия входят летучести (парциальные давления) только веществ, находящихся в газообразном состоянии (см. раздел 6.11). Если $T \neq \text{const}$, то $s = k - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Это означает, что каждому значению давления соответствует определенное значение температуры и наоборот. Иначе говоря, давление и температура связаны функциональной зависимостью $P = f(T)$. Задача заключается в том, чтобы в явном виде найти зависимость $P = f(T)$.

Предположим, что в каждой фазе находится один моль вещества. В этом случае, как следует из уравнения (6.41), $G = \mu$. Тогда условие химического равновесия (8.4) будет иметь вид

$$G^I = G^{II}. \quad (8.7)$$

Продифференцируем уравнение (8.7):

$$dG^I = dG^{II}. \quad (8.8)$$

Энергия Гиббса является характеристической функцией (см. раздел 6.4), т. е.

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP; \quad dG^{II} = -S^{II} dT + V^{II} dP, \quad (8.9)$$

где S^I и S^{II} — молярные энтропии компонента в первой и второй фазах; V^I и V^{II} — молярные объемы в соответствующих фазах.

Если уравнение (8.9) подставить в равенство (8.8), то получим

$$-S^I dT + V^I dP = -S^{II} dT + V^{II} dP$$

или

$$\Delta S dT = \Delta V dP, \quad (8.10)$$

где $\Delta S = S^{II} - S^I$ и $\Delta V = V^{II} - V^I$.

С учетом (6.21) можно записать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta_{trs} H}{T \Delta V}, \quad (8.11)$$

где $\Delta_{trs} H$ — молярная теплота фазового перехода; T — температура, при которой происходит фазовый переход.

Проведем анализ полученного уравнения для различных равновесных систем.

Равновесие жидкость — пар. Теплота испарения $\Delta_{vap} H > 0$, так как тепло необходимо подвести к системе, чтобы перевести один моль вещества из жидкого состояния в пар. Разность объемов

$$\Delta V = V(\text{г}) - V(\text{ж}) \approx V(\text{г}) > 0, \quad (8.12)$$

так как молярный объем идеального газа равен $22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$, а молярный объем, например, жидкой воды равен 18 см^3 .

Очевидно, что с ростом температуры ($dT > 0$) давление насыщенного пара также увеличивается ($dP > 0$).

Равновесие кристалл — пар. Теплота возгонки $\Delta_{sub}H = \Delta_mH + \Delta_{vap}H > 0$, где Δ_mH — теплота плавления. Поскольку молярные объемы жидкой и кристаллической фаз близки друг к другу, то выполняется уравнение (8.12). Однако в этой системе давление пара с ростом температуры увеличивается более резко, чем в предыдущем случае, так как $\Delta_{sub}H > \Delta_{vap}H$.

Равновесие кристаллы — жидкость. Теплота плавления $\Delta_mH > 0$. Обычно $\Delta V = V(\text{ж}) - V(\text{кр}) > 0$, и в этом случае $dP/dT > 0$, т. е. с ростом давления температура увеличивается. Для некоторых веществ (вода, висмут) $\Delta V < 0$, и, как следует из (8.11), с ростом давления ($dP > 0$) температура уменьшается ($dT < 0$). Поскольку для этой системы ΔV на несколько порядков меньше, чем для системы жидкость — пар (см. (8.12)), то зависимость T от P меняется очень круто (рис. 8.1). В хорошем приближении эту зависимость можно рассматривать как линейную и уравнение (8.11) записать в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta_m H}{T \Delta V}. \quad (8.13)$$

В уравнение (8.11) входит давление насыщенного пара, которое соответствует равновесной двухфазной системе. Если P меньше, чем давление насыщенного пара (например, точка 1 на рисунке 8.1), то вещество находится в газообразном состоянии. Увеличивая давление пара при постоянной температуре, можно достичь величины, соответ-

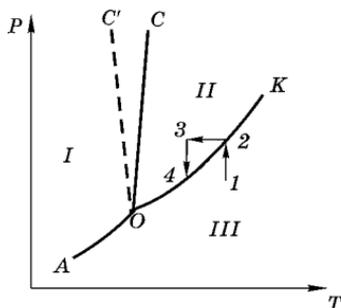


Рис. 8.1
 Диаграмма состояния
 однокомпонентной системы:

области: кристаллов — I, жидкости — II, пара — III; кривые: AO — возгонки, OK — испарения, OC (OC') — плавления.

ствующей давлению насыщенного пара (точка 2). В этом случае при $T = \text{const}$ начнется конденсация пара и в равновесии будут существовать две фазы: насыщенный пар и жидкость. Давление насыщенного пара останется постоянным до тех пор, пока весь пар не перейдет в жидкость. Если резко уменьшить температуру, то давление пара станет больше, чем соответствующее равновесное значение (точка 3) и при $T = \text{const}$ начнется конденсация пара до тех пор, пока не будет достигнуто давление насыщенного пара (точка 4).

Рассмотрим более подробно систему жидкость — пар. Если пар считать идеальным газом, то с учетом (8.12) получим

$$\Delta V \approx V(\text{г}) = \frac{RT}{P}. \quad (8.14)$$

Уравнение (8.14) подставим в соотношение (8.11):

$$\frac{dP}{P} = d \ln P = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (8.15)$$

Предположим, что теплота испарения не зависит от температуры, и проинтегрируем уравнение (8.15):

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} + \text{const}. \quad (8.16)$$

Это соотношение называют **уравнением Клапейрона — Клаузиуса**. Значение const легко найти, если известны экспериментальные значения давления насыщенного пара хотя бы при одной температуре и величина теплоты испарения.

Уравнение (8.16) хорошо выполняется в широком интервале температуры (рис. 8.2), по-видимому, вследствие того, что два ранее сделанных допущения (см. уравнения (8.12) и (8.14)) и допущение о том, что $\Delta_{\text{vap}} H = \text{const}$, взаимно компенсируют друг друга.

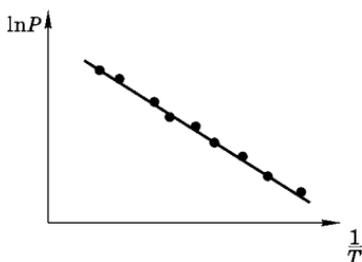


Рис. 8.2
Зависимость логарифма
давления насыщенного пара
от температуры
над жидкой фазой

Отклонения наблюдаются лишь при приближении давления к критическому состоянию. **Критическое состояние** характеризуется такими значениями давления $P_{кр}$ и температуры $T_{кр}$, когда различия в свойствах сосуществующих жидкой и газообразной фаз исчезает.

Если предположить, как это сделал Нернст, что теплоемкость любого газа линейно зависит от температуры по эмпирическому уравнению

$$C_p = a + bT,$$

то получим

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H}{4,575T} + 1,75 \lg T + i, \quad (8.17)$$

где i — условная химическая постоянная, которая находится из опытных данных с использованием зависимости (8.17).

Как было показано ранее (см. уравнение (6.71)), использование условных химических постоянных дает возможность оценить значение константы равновесия химической реакции.

Уравнение (8.16) позволяет рассчитать давление насыщенного пара при высоких температурах.

Пример. Требуется найти давление насыщенного пара воды при $t = 200^\circ\text{C}$, если давление насыщенного пара воды при 298 К равно $P = 3,166$ кПа, средняя теплота испарения воды $\Delta_{vap}H = 41,57$ кДж/моль.

Найдем значение const:

$$\text{const} = \ln 3,166 + \frac{41570}{8,134 \cdot 298} = 1,152 + 16,779 = 17,931.$$

Таким образом, имеем уравнение, по которому можно найти давление насыщенного пара при любой температуре:

$$\ln P = -\frac{41570}{8,134 \cdot T} + 17,931 \quad \text{или} \quad \ln P = -\frac{5000}{T} + 17,931.$$

При $T = 273 + 200 = 473$ К давление насыщенного пара воды составит:

$$\ln P = -\frac{5000}{473} + 17,931 = 7,360 \text{ и } P = 1572 \text{ кПа.}$$

Для сравнения отметим, что по литературным данным при $t = 200^\circ\text{C}$ давление насыщенного пара воды составляет 1555 кПа.

Вывод. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса позволяет рассчитать давление насыщенного пара при высоких температурах. С другой стороны, из опытной зависимости $\ln P$ от $1/T$ легко найти усредненное значение теплоты испарения.

8.4. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

В теории растворов существует понятие идеального раствора.

Идеальным называют такой раствор, при образовании которого (смешении жидкостей) не происходит выделение (поглощение) тепла ($\Delta_{mix}H = 0$) и не наблюдается изменение объема ($\Delta V_{mix} = 0$). Иначе говоря, если мы смешаем 50 см³ жидкого компонента *A* с 50 см³ жидкого компонента *B*, то при образовании идеального раствора его объем будет равен 100 см³.

Идеальные растворы образуются при смешении веществ, которые близки по своим химическим и физическим свойствам (изотопы, оптические изомеры).

Растворы, образованные из молекул, принадлежащих к одному классу соединений (метилловый спирт — этиловый спирт, гептан — гексан и др.), приближаются по своим свойствам к идеальным.

Для идеальных растворов справедлив **закон Рауля**. Для бинарного раствора при $T = \text{const}$

$$P_A = P_A^0 X_A; \quad P_B = P_B^0 X_B, \quad (8.18)$$

где P_A и P_B — парциальные давления насыщенного пара компонентов *A* и *B* над раствором; P_A^0 и P_B^0 — давления

насыщенного пара над чистыми жидкостями A и B ; X_A и X_B — молярные доли компонентов A и B в растворе.

При равновесии раствора со своим насыщенным паром выполняется условие химического равновесия:

$$\begin{aligned}\mu_A^{p-p} &= \mu_A^{\text{пар}}; \\ \mu_B^{p-p} &= \mu_B^{\text{пар}},\end{aligned}\tag{8.19}$$

где μ_A^{p-p} и μ_B^{p-p} — химические потенциалы компонентов A и B в растворе.

Если пар рассматривать как идеальный газ, то, используя выражение (6.42) для химического потенциала идеального газа, выражение (8.19) можно записать в виде

$$\begin{aligned}\mu_A^{p-p} &= \mu_A^0 + RT \ln P_A; \\ \mu_B^{p-p} &= \mu_B^0 + RT \ln P_B.\end{aligned}\tag{8.20}$$

Подставляя уравнение (8.18) в (8.20), получим

$$\begin{aligned}\mu_A^{p-p} &= \mu_A^0 + RT \ln X_A + RT \ln P_A^0 = \mu_A^0 + RT \ln X_A; \\ \mu_B^{p-p} &= \mu_B^0 + RT \ln X_B,\end{aligned}\tag{8.21}$$

где μ_A^0 и μ_B^0 — стандартные химические потенциалы компонентов A и B в растворе, которые отвечают соответствующим значениям химических потенциалов при $X_A = 1$ или $X_B = 1$.

Таким образом, для i -го компонента идеального раствора справедливо

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i.\tag{8.22}$$

Реальные растворы по своим свойствам, конечно, отличаются от идеальных. При образовании этих растворов $\Delta_{mix}H \neq 0$, $\Delta V_{mix} \neq 0$ и уравнения (8.18) не выполняются.

Уравнение (8.22) для химического потенциала компонента идеального раствора в сочетании с условием химического равновесия (8.4) позволяет провести термодинамический анализ гетерогенных систем с участием растворов (расплавов).

8.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ (РАСПЛАВОВ), НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ, ГАЗОМ ИЛИ ДРУГИМ ИДЕАЛЬНЫМ РАСТВОРОМ

При использовании термодинамического метода для анализа гетерогенных систем осуществляют следующие действия:

- записывают условие фазового равновесия (см. уравнение (8.4)) и выражения для химических потенциалов (см. уравнения (6.42) и (8.22));
- затем получают уравнение изотермы (см. уравнение (6.54)), связывающее функции концентрации компонента раствора с энергией Гиббса;
- далее переходят к уравнению изобары (см. уравнение (6.67)) и анализу полученных уравнений.

Алгоритм действий термодинамического метода представлен на рисунке 8.3.

Приведем несколько примеров, когда вещество распределяется между твердой фазой и раствором, между раствором и газом и между двумя жидкими фазами.

Равновесие насыщенный идеальный раствор — твердый компонент. Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из компонентов *A* и *B*. Пусть имеем насыщенный ра-



Рис. 8.3

Иллюстрация к выводу уравнений,
характеризующих фазовое равновесие

створ, который находится в равновесии при $P, T = \text{const}$ с твердым компонентом A или B . Тогда, используя термодинамический метод, можем записать для идеального раствора:

$$\begin{aligned}\mu_A^{\text{ТВ}} &= \mu_A^{\text{нас. р-р}} = \mu_A^{0(\text{ж})} + RT \ln X_A; \\ \mu_B^{\text{ТВ}} &= \mu_B^{\text{нас. р-р}} = \mu_B^{0(\text{ж})} + RT \ln X_B,\end{aligned}\quad (8.23)$$

где $\mu_A^{0(\text{ж})}$ и $\mu_B^{0(\text{ж})}$ — стандартные химические потенциалы чистых жидких веществ A и B , т. е. в качестве стандартного состояния выбирается такое гипотетическое состояние, которое предполагает, что при выбранной температуре вещества A и B находятся в жидком состоянии.

Далее запишем уравнение изотермы:

$$RT \ln X_A = -[\mu_A^{0(\text{ж})} - \mu_A^{0(\text{ТВ})}] = -\Delta\mu_A^{0(\text{ТВ} \rightarrow \text{ж})}, \quad (8.24)$$

где $\Delta\mu_A^{0(\text{ТВ} \rightarrow \text{ж})}$ — изменение химических потенциалов, т. е. работа, связанная с переносом одного моля вещества A из твердого в жидкое состояние.

Как было показано ранее (см. раздел 6.9), из уравнения (8.24) можно получить уравнение изобары:

$$d \ln X_A = \frac{\Delta_m H_A^0}{RT^2} dT; \quad d \ln X_B = \frac{\Delta_m H_B^0}{RT^2} dT, \quad (8.25)$$

где $\Delta_m H_A^0, \Delta_m H_B^0$ — теплоты плавления твердых компонентов A и B .

Проинтегрируем уравнение (8.25) от $X_A = 1$ (чистый компонент A) до соответствующего значения X . Температура при этом изменится от температуры плавления чистого компонента T_0 до какого-то значения T . Считаем, что теплота плавления не зависит от температуры:

$$\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln X_A = \frac{\Delta_m H_A^0}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad (8.26)$$

или

$$\ln X_A = -\frac{\Delta_m H_A^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\Delta_m H_A^0 (T - T_0)}{RTT_0}. \quad (8.27)$$

Уравнение (8.27) описывает, как меняется концентрация компонента A в насыщенном им растворе (расплаве)

с уменьшением температуры. Поскольку $\Delta_m H_A^0 > 0$, то с уменьшением температуры $\frac{\Delta_m H_A^0 (T - T_0)}{RTT_0} < 0$, $\ln X_A < 0$, и концентрация компонента X_A в растворе (расплаве) уменьшается.

Аналогичное уравнение можно получить и для компонента B :

$$\ln X_B = \frac{\Delta_m H_B^0 (T - T_0)}{RTT_0}. \quad (8.28)$$

Уравнения (8.27) и (8.28) называются **уравнениями Шредера**. Если их совместно решить, то получим концентрации компонентов A и B в растворе, который насыщен обоими компонентами. В этом случае раствор находится в равновесии с твердыми компонентами A и B . На рисунке 8.4 показано изменение растворимости компонентов с изменением температуры.

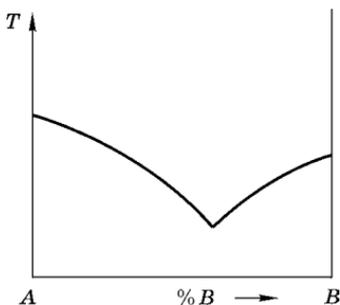


Рис. 8.4
Зависимость температуры кристаллизации от состава раствора (жидкой фазы)

Из уравнений (8.27) и (8.28) следует, что, если к чистому компоненту (например, воде) добавлять какое-то вещество ($X_{H_2O} < 1$), то температура замерзания уменьшается. Это обстоятельство широко используется на практике. Так, чтобы вызвать плавление льда на улицах или дорогах, их посылают поваренной солью. Образуется

раствор, температура замерзания которого меньше, чем температура замерзания чистой воды.

Метод, основанный на измерении уменьшения температуры замерзания, называется **криометрией**. Если концентрация добавки (например, соли) не очень велика, то $\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T \ll T_0$, т. е. $T \approx T_0$. В этом случае уравнение (8.27) можно записать как

$$-\ln X_A = \frac{\Delta_m H_A^0 \Delta T_{\text{зам}}}{RT_0^2}. \quad (8.29)$$

Уравнение (8.29) можно преобразовать и представить в виде

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} m, \quad (8.30)$$

где $K_{\text{зам}} = \frac{RT_0^2}{\Delta h}$; m — концентрация раствора (моль/1000 г растворителя — моляльность); $\Delta h \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right)$ — удельная теплота плавления растворителя; T_0 — температура замерзания чистого растворителя.

Уравнение (8.30) позволяет определить моляльность раствора и соответственно молярную массу растворенного вещества.

Равновесие идеальный раствор — газ. Хорошо известно, что растворимость таких газов, как азот, кислород, водород, аргон, в воде и водных растворах мала. Поэтому растворы таких газов можно рассматривать как идеальные. Используя алгоритм, представленный на рисунке 8.3, для i -го компонента газа запишем:

$$\begin{aligned} \mu_i^g &= \mu_i^{\text{p-p}}; \\ \mu_i^{0(g)} + RT \ln P_i &= \mu_i^{0(\text{ж})} + RT \ln X_i; \\ RT \ln \frac{X_i}{P_i} &= -[\mu_i^{0(\text{ж})} - \mu_i^{0(g)}] = -\Delta\mu_i^0. \end{aligned}$$

Если в качестве стандартного состояния выбрать гипотетическое состояние — сжиженный газ, для которого $X_i = 1$, то $\Delta\mu_i^0$ — изменение химического потенциала при переносе 1 моля вещества из газа в сжиженное состояние.

При $T = \text{const}$ $\Delta\mu_i^0 = \text{const}$ и, следовательно,

$$\frac{X_i}{P_i} = K. \quad (8.31)$$

Данное уравнение соответствует **закону Генри** и показывает, что растворимость газа при $T = \text{const}$ прямо пропорциональна его парциальному давлению. От уравнения изотермы (8.31) перейдем к уравнению изобары:

$$d \ln \frac{X_i}{P_i} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT = -\frac{\Delta_{vap} H^0}{RT^2} dT, \quad (8.32)$$

где ΔH^0 и $\Delta_{vap} H^0$ — теплоты конденсации и испарения ($\Delta H^0 = -\Delta_{vap} H^0$).

Так как теплота испарения $\Delta_{vap} H^0 > 0$, то при $P = \text{const}$ из уравнения (8.32) следует, что с увеличением температуры ($dT > 0$) растворимость газа для идеальных растворов уменьшается ($d \ln X_i < 0$).

Равновесие идеальный раствор — идеальный раствор.

Пусть имеем две несмешивающиеся жидкости, которые находятся в контакте друг с другом, составляя две отдельные фазы. Обозначим их I и II. Предположим, что какое-либо вещество растворяется как в одной, так и в другой жидкости. Рассмотрим, как распределяется это вещество A в этих двух фазах. Используя алгоритм, представленный на рисунке 8.3, запишем:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II}; \quad \mu_A^{0I} + RT \ln c_A^I = \mu_A^{0II} + RT \ln c_A^{II}. \quad (8.33)$$

В этом уравнении c_A^I и c_A^{II} — концентрации компонента A в I и II фазах, выраженные в моль/л. Если $c_A = 1$ моль/л, то $\mu_A = \mu_A^0$. Следовательно, за стандартное состояние выбирается раствор с концентрацией 1 моль/л.

Уравнение изотермы будет выглядеть как

$$RT \ln \frac{c_A^{II}}{c_A^I} = -(\mu_A^{0II} - \mu_A^{0I}) = -\Delta \mu_A^0, \quad (8.34)$$

где $\Delta \mu_A^0$ — изменение химического потенциала при переносе одного моля вещества A из раствора I фазы с концентрацией 1 моль/л в раствор II фазы с аналогичной концентрацией.

Поскольку при $T = \text{const}$ $\Delta \mu_A^0 = \text{const}$, то из (8.34) следует, что

$$\frac{c_A^{II}}{c_A^I} = K. \quad (8.35)$$

Уравнение (8.35) соответствует **закону распределения вещества** в двух фазах. Соотношение (8.35) отвечает частному случаю, когда растворы вещества A в обеих фазах можно рассматривать как идеальные и в растворах не

происходит химических реакций, связанных с диссоциацией или ассоциацией молекул вещества C .

Осмотическое давление.

Если раствор и чистый растворитель разделены полупроницаемой мембраной, через которую могут проходить только молекулы растворителя, то молекулы растворителя будут переходить в раствор до тех пор, пока не установится равновесие. Это явление получило название **осмоса**. В сосуд, содержащий растворитель, опустим трубку с полупроницаемой мембраной, в которой находится раствор (рис. 8.5).

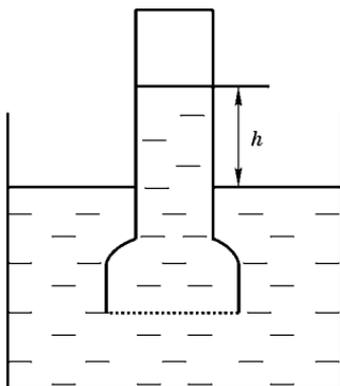


Рис. 8.5

Схема простейшего осмометра

За счет явления осмоса растворитель переходит в трубку, вследствие чего уровень жидкости в трубке поднимается на величину h над уровнем чистого растворителя.

Возникает избыточное давление, называемое **осмотическим давлением**:

$$\pi = h\rho g, \quad (8.36)$$

где g — ускорение силы тяжести; ρ — плотность раствора.

Вант-Гоффом получено простое уравнение, связывающее осмотическое давление π с концентрацией раствора c (моль/л):

$$\pi = cRT. \quad (8.37)$$

Уравнение (8.37) аналогично уравнению состояния идеального газа. Но аналогия с идеальным газом случайна, и не следует в ней искать физического смысла.

Выражение (8.37) можно получить, применяя термодинамический метод, если рассматривать раствор как идеальный. В этом случае из равенства химических потенциалов получают уравнение

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln X_1, \quad (8.38)$$

где X_1 — молярная доля растворителя.

Для бинарного раствора $X_1 = 1 - X_2$, где X_2 — молярная доля растворенного вещества. Если $X_2 \ll 1$, то функцию $\ln(1 - X_2)$ можно разложить в ряд и, ограничиваясь первым членом разложения, получить уравнение (8.37).

Используя уравнение (8.37), легко определить концентрацию раствора. Уравнение Вант-Гоффа также широко используется для определения молярных масс больших биомолекул, для которых удается подобрать соответствующие полупроницаемые мембраны. Диапазон измеряемых молярных масс лежит в пределах $10^3 \dots 10^6$ г/моль.

Свойства, зависящие от числа частиц растворенного вещества (концентрации) и независящие его от природы, получили название **коллигативных свойств**.

Для идеальных растворов были получены уравнения:

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i; \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} \cdot m; \quad \Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} \cdot m;$$

$$P_i = K \cdot c; \quad \pi = cRT.$$

Из этих уравнений следует, что парциальное давление газа (P_i), осмотическое давление (π), понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$) и повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) являются коллигативными свойствами.

8.6. ЭКСТЕНСИВНЫЕ СВОЙСТВА И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ. УРАВНЕНИЯ ГИББСА — ДЮГЕМА

Термодинамические функции V , U , H , G , S , C_p зависят от числа частиц в системе и поэтому являются **экстенсивными свойствами**. Экстенсивные свойства обычно относят ко всему раствору, а не к отдельным его компонентам, из которых раствор состоит. Так, например, объем раствора V зависит от давления, температуры, состава и количества раствора, т. е. $V = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_n)$. Если $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то изменение объема при добавлении dn_1 молей первого компонента, dn_2 молей второго компонента и т. д. при условии, что состав раствора не изменится, будет

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_n} \right)_{P,T,n} dn_n. \quad (8.39)$$

Величина $\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n}$ называется **парциальным молярным объемом**.

Она показывает изменение объема системы при добавлении i -го компонента при заданном составе раствора. Очевидно, что химический потенциал

$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n}$ является парциальной молярной энергией

Гиббса.

Если уравнение (8.39) проинтегрировать при условии постоянства состава, то получим

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots + \bar{V}_n n_n, \quad (8.40)$$

где n_1, n_2, \dots, n_n — число молей первого, второго, n -го компонента, находящихся в растворе.

Уравнение (8.40) называется первым уравнением Гиббса — Дюгема. Аналогичное уравнение можно получить и для любой другой экстенсивной термодинамической функции. Например, для энтальпии раствора определенного состава справедливо

$$H = \sum \bar{H}_i n_i. \quad (8.41)$$

Если одновременно изменяется состав раствора и его количество, то при дифференцировании, например, уравнения (8.40) получаем общее изменение экстенсивного свойства:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots + n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots \quad (8.42)$$

Приравнивая уравнения (8.39) и (8.42), получим второе уравнение Гиббса — Дюгема:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots + n_n d\bar{V}_n = 0. \quad (8.43)$$

Уравнение (8.43) можно записать в другой форме, разделив обе его части на сумму молей:

$$X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 + \dots + X_n d\bar{V}_n = 0, \quad (8.44)$$

где X_1, X_2, \dots, X_n — молярные доли компонентов раствора.

Аналогичное уравнение можно записать и для других экстенсивных свойств раствора. Например, для энергии Гиббса:

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 + \dots + X_n d\bar{G}_n = 0, \quad (8.45)$$

где

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} = \mu_i.$$

Для бинарного раствора

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0. \quad (8.46)$$

Рассмотрим бинарный раствор, образованный из n_1 молей первого компонента и n_2 молей второго компонента. До смешения этих компонентов суммарный объем системы:

$$V_{\text{сист}} = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0, \quad (8.47)$$

где V_1^0 и V_2^0 — молярные объемы чистых компонентов.

После смешения объем раствора будет:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2. \quad (8.48)$$

Для идеального раствора $\Delta V = V - V_{\text{сист}} = 0$, тогда из уравнений (8.47) и (8.48) следует, что

$$\Delta V = (\bar{V}_1 - V_1^0) n_1 + (\bar{V}_2 - V_2^0) n_2 = 0. \quad (8.49)$$

Так как $n_1 \neq 0$ и $n_2 \neq 0$, то $\bar{V}_1 = V_1^0$ и $\bar{V}_2 = V_2^0$, т. е. парциальный молярный объем компонента в идеальном растворе равен молярному объему чистого компонента. Аналогично можно показать, что в идеальном растворе парциальная молярная энтальпия компонента раствора равна молярной энтальпии чистого компонента. Для реального раствора эти выводы уже несправедливы.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

9.1. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

Реальные растворы в подавляющем большинстве не подчиняются законам идеальных растворов, в том числе и закону Рауля. Известны как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля.

На рисунках 9.1 и 9.2 представлены зависимости парциальных давлений (P_A и P_B) и общего давления ($P_{\text{общ}}$) насыщенного пара от состава бинарного раствора AB при отрицательных и положительных отклонениях от закона Рауля.

При отрицательных отклонениях давление насыщенного пара компонента над раствором меньше, а при положительных соответственно больше рассчитанного по закону

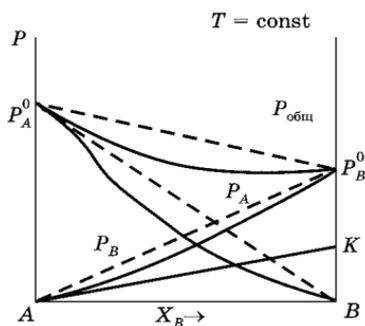


Рис. 9.1

Диаграмма давления пара для раствора с отрицательными отклонениями от закона Рауля

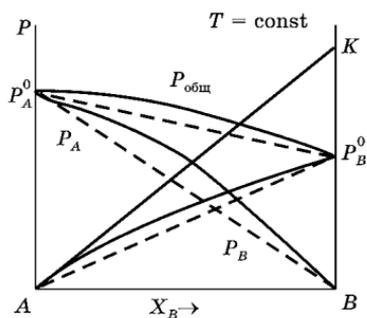


Рис. 9.2

Диаграмма давления пара для раствора с положительными отклонениями от закона Рауля

Рауля. Анализ экспериментальных данных показывает, что при высоких концентрациях компонента ($X_A \rightarrow 1$ или $X_B \rightarrow 1$) парциальное давление насыщенного пара этого компонента практически совпадает с величиной, вычисленной по закону Рауля. В области низких концентраций ($X_A \rightarrow 0$ или $X_B \rightarrow 0$) выполняется закон Генри:

$$P_A = K_A \cdot X_A; P_B = K_B \cdot X_B, \quad (9.1)$$

где $K_A \neq P_A^0$ и $K_B \neq P_B^0$.

Если бы выполнялись равенства $K = P_A^0$ и $K = P_B^0$, то раствор обладал бы свойствами идеального раствора. На рисунках 9.1 и 9.2 линия АК соответствует закону Генри.

В принципе зависимость парциального давления насыщенного пара компонента от состава раствора формально можно описать уравнениями:

$$P_A = P_A^0 a_A = P_A^0 X_A f_A; P_B = P_B^0 a_B = P_B^0 X_B f_B, \quad (9.2)$$

в которых a_A и a_B — активности компонентов; f_A и f_B — коэффициенты активности.

Значения a и f нельзя рассчитать теоретически, их можно определить только из экспериментальных данных. При $X_i \rightarrow 1$ коэффициенты активности компонентов стремятся к единице. В области низких концентраций, когда выполняется закон Генри, $f_A \neq 1$ и $f_B \neq 1$.

Причины отклонения свойств реальных растворов от идеальных связаны как с энергией взаимодействия между частицами A и B , образующими раствор, так и с уменьшением размера частиц при образовании раствора из чистых компонентов.

Изменение внутренней энергии системы при образовании раствора можно описать уравнением

$$\Delta U = U_{A-B} - \frac{U_{A-A} + U_{B-B}}{2}, \quad (9.3)$$

где U_{A-A} и U_{B-B} — средние энергии взаимодействия между однородными частицами, отнесенные к одному молю чистых компонентов A и B ; U_{A-B} — средняя энергия взаимодействия между частицами A и B в растворе, отнесенная к одному молю раствора; ΔU характеризует выделение или

поглощение тепла при образовании реального раствора. При образовании идеального раствора $\Delta U = 0$ и тогда

$$U_{A-B} = \frac{U_{A-A} + U_{B-B}}{2}. \quad (9.4)$$

Так как при образовании идеальных растворов химические и физические свойства компонентов A и B близки друг к другу, то можно считать, что

$$U_{A-B} \approx U_{A-A} \approx U_{B-B}, \quad (9.5)$$

причем $U_{A-B} < 0$, $U_{A-A} < 0$ и $U_{B-B} < 0$, так как эти энергии характеризуют притягательное взаимодействие между частицами. В противном случае компоненты A и B и раствор не могли бы существовать в виде жидких фаз.

Если

$$|U_{A-B}| > \frac{|U_{A-A} + U_{B-B}|}{2}, \quad (9.6)$$

то наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, так как чем сильнее притягательное взаимодействие между частицами A и B , тем труднее эти частицы перевести из раствора в газообразную фазу. Из уравнений (9.3) и (9.6) следует, что в этом случае $\Delta U < 0$, т. е. при образовании раствора теплота выделяется.

Если же

$$|U_{A-B}| < \frac{|U_{A-A} + U_{B-B}|}{2}, \quad (9.7)$$

то наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля и образование такого раствора сопровождается поглощением тепла.

При образовании растворов возможно изменение среднего размера частиц, из которых состоит раствор. Во многих жидкостях частицы связаны между собой. Так, в чистой уксусной кислоте существуют димеры $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, в плавиковой кислоте частицы образуют ассоциаты $(\text{HF})_6$, а в воде — ассоциаты переменного состава $(\text{H}_2\text{O})_n$. При образовании растворов ассоциаты могут разрушаться или, наоборот, возникать. Изменение размеров частиц, связанное с образованием раствора, приводит к положительным или отрицательным отклонениям от закона Рауля. Если

при образовании раствора происходит разрушение ассоциатов, то в растворе существуют частицы, имеющие меньшую массу, что облегчает их переход в газовую фазу. В этом случае наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля. При отрицательных отклонениях образование раствора сопровождается увеличением среднего размера частиц.

9.2. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА РЕАЛЬНОГО РАСТВОРА. АКТИВНОСТЬ. ВЫБОР СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ

Выражение для химического потенциала i -го компонента идеального раствора было получено из условия равенства химических потенциалов в газообразной и жидкой фазах с использованием уравнения (8.18). Как уже отмечалось ранее, формально зависимость парциального давления насыщенного пара от состава неидеального раствора можно описать уравнением (9.2). Если использовать термодинамический метод (глава 8) и уравнение (9.2), то для химического потенциала i -го компонента реального раствора нетрудно получить

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln f_i. \quad (9.8)$$

По определению химический потенциал характеризует работу, связанную с переносом одного моля i -го компонента из бесконечности в раствор при условии, что $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ и состав раствора остается постоянным. Данную работу нельзя измерить, можно определить только разность химических потенциалов, т. е. $\mu_i - \mu_i^0$. Но для этого необходимо выбрать стандартное состояние. В принципе можно выбрать любое стандартное состояние. Однако на практике при описании свойств растворов неэлектролитов обычно используют симметричный выбор стандартного состояния. Экспериментальные данные, полученные при измерении парциальных давлений насыщенного пара над бинарным раствором, показывают, что при $X_A \rightarrow 1$ или при $X_B \rightarrow 1$ зависимости P_A от X_A и P_B от X_B описываются

уравнением Рауля, справедливым для идеальных растворов. Тогда из уравнения (9.2) следует, что в этих условиях $a_A \approx X_A$ или $a_B \approx X_B$ и, следовательно, $f_A \rightarrow 1$ или $f_B \rightarrow 1$. Если для обоих компонентов бинарного раствора выбирается одно и то же стандартное состояние, то такой выбор называется **симметричным**. В этом случае принимают

$$\begin{aligned} a_A &= X_A = 1; f_A = 1; \\ a_B &= X_B = 1; f_B = 1. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Из уравнения (9.8) тогда следует, что μ_A^0 и μ_B^0 — стандартные химические потенциалы чистых веществ A и B , т. е. при симметричном выборе за стандартное состояние для растворителя и растворенного вещества выбираются чистые вещества.

В растворе коэффициенты активности f_A и f_B могут существенно отличаться от единицы. Покажем это на примере, когда одно вещество очень плохо растворимо в другом. Пусть находятся в равновесии насыщенный раствор воды в бензоле (I фаза) и насыщенный раствор бензола в воде (II фаза). При равновесии химические потенциалы воды в обеих фазах должны быть одинаковы, т. е. $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^I = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{II}$. Для воды в насыщенном растворе бензола справедливо уравнение

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^I = (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)^I + RT \ln X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нас}} f_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}, \quad (9.10)$$

где $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нас}}$ — молярная доля воды в насыщенном растворе бензола; $f_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}$ — коэффициент активности воды в этом растворе, который можно считать бесконечно разбавленным; $(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)^I$ — стандартный химический потенциал, равный химическому потенциалу чистой воды.

Так как растворимость бензола в воде крайне мала, а за стандартное состояние принимается чистая вода, то справедливо

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{II} \approx (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)^I. \quad (9.11)$$

Тогда, учитывая уравнения (9.10) и (9.11), условие равенства химических потенциалов примет вид

$$(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)^I = (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0)^I + RT \ln X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нас}} f_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}$$

или

$$\ln X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нас}} f_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} = 0; \quad f_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} \approx \frac{1}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нас}}}, \quad (9.12)$$

т. е. коэффициенты активности f_i^{∞} могут иметь очень большие значения.

Рассмотрим физический смысл, который вкладывается в понятие коэффициента активности. Для химического потенциала i -го компонента с учетом уравнений (8.22) и (9.8) можно записать:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i f_i = \mu_{i, \text{ид}} + RT \ln f_i. \quad (9.13)$$

В этом уравнении $\mu_{i, \text{ид}}$ — химический потенциал i -го компонента в идеальном растворе, так как в случае идеального и неидеального раствора выбирается одно и то же стандартное состояние, а именно чистое вещество. Из (9.13) следует, что

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_{i, \text{ид}} = RT \ln f_i, \quad (9.14)$$

где $\Delta\mu$ — работа, связанная с переносом одного моля i -го компонента из идеального в реальный раствор того же состава.

В случае растворов электролитов (глава 11) обычно используется несимметричный выбор стандартного состояния. При таком подходе в качестве стандартного состояния для растворителя выбирается чистое вещество, для растворенного вещества — гипотетический (реально несуществующий) раствор с концентрацией 1 моль/кг растворителя, который обладает свойствами идеального раствора:

$$a_1 = X_1 = 1; \quad f_1 = 1; \quad a_2 = m_2 = 1; \quad \gamma_2 = 1. \quad (9.15)$$

В реальном растворе имеется аналогия с реальным газом (раздел 6.5), т. е. если $m_2 \rightarrow 0$, то $\gamma_2 \rightarrow 1$. Таким образом, очевидно существенное различие между коэффициентами активности f и γ .

Используя термодинамический метод, изложенный в главе 8, и выражение для химического потенциала (9.8) для растворов неэлектролитов, нетрудно получить уравнение для понижения температуры замерзания реального раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = -\frac{RT_0^2}{\Delta_m H} \ln a_1, \quad (9.16)$$

где a_1 — активность растворителя.

Уравнение (9.16) аналогично уравнению (8.29) для идеальных растворов, в котором молярная доля растворителя заменена на активность. Однако для реальных растворов нельзя получить уравнение, аналогичное (8.30), заменив концентрацию m активностью, так как при выводе уравнения (8.30) использовалось положение, что сумма молярных долей растворителя и растворенного вещества равна единице. Сумма же активностей компонентов, составляющих раствор, не равна единице.

Аналогичное уравнение можно записать и для повышения температуры кипения реальных растворов:

$$\Delta T_{\text{кип}} = -\frac{RT_0^2}{\Delta_v H} \ln a_1. \quad (9.17)$$

Для осмотического давления реального раствора справедливо уравнение

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln a_1. \quad (9.18)$$

Выводы. Если в выражение для химического потенциала i -го компонента идеального раствора вместо молярной доли подставить активность, то, используя термодинамический метод, нетрудно получить уравнения (9.16)... (9.18), связывающие свойства неидеальных растворов с активностью растворителя. Для расчета этих свойств необходимо знать численные величины коэффициентов активности, которые могут быть определены только экспериментальным путем.

9.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Активность компонента раствора можно определить, измеряя давление его насыщенного пара над реальным раствором, по уравнению (9.2). Такой способ применим для летучих веществ.

Активность растворителя вычисляют по понижению температуры замерзания раствора или по повышению его температуры кипения (уравнения (9.16) и (9.17)). Для определения активности растворителя можно использовать также измерение осмотического давления (уравнение (9.18)). Так как сумма активностей растворителя и растворенного вещества не равна единице, то для расчета активности растворенного вещества a_2 при известной активности растворителя a_1 приходится использовать уравнение Гиббса — Дюгема (8.46). При подстановке выражения для химического потенциала компонентов реального раствора в уравнение (8.46) получим

$$X_1 RT d \ln a_1 + X_2 RT d \ln a_2 = 0$$

или

$$d \ln a_2 = - \frac{X_1}{X_2} d \ln a_1. \quad (9.19)$$

Проинтегрировав это выражение, можно вычислить активность растворенного вещества a_2 .

9.4. РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКИЙ РАСТВОР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

В двухкомпонентной жидкой системе, находящейся в равновесии с насыщенным паром при $T = \text{const}$ или $P = \text{const}$, число степеней свободы, вычисленное по уравнению Гиббса, $s = k + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$. Следовательно, при $T = \text{const}$ давление насыщенного пара над раствором будет являться функцией состава раствора. Аналогично, при $P = \text{const}$ температура кипения раствора зависит от его состава.

Рассмотрим идеальный двухкомпонентный раствор, находящийся в равновесии с идеальным двухкомпонентным газом (паром). Для идеального газа (смеси газов) справедлив закон Дальтона:

$$P_A = P_{\text{общ}} X_A^{\text{пар}}; \quad P_B = P_{\text{общ}} X_B^{\text{пар}}, \quad (9.20)$$

а для идеального раствора — закон Рауля:

$$P_A = P_A^0 X_A^{\text{ж}}; \quad P_B = P_B^0 X_B^{\text{ж}}. \quad (9.21)$$

Следовательно, общее давление насыщенного пара линейно зависит от состава раствора:

$$P_{\text{общ}} = P_A + P_B = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) X_B^{\text{ж}}.$$

Сравнив выражения (9.20) и (9.21), получим

$$\frac{X_A^{\text{пар}}}{X_A^{\text{ж}}} = \frac{P_A^0}{P_{\text{общ}}}; \quad \frac{X_B^{\text{пар}}}{X_B^{\text{ж}}} = \frac{P_B^0}{P_{\text{общ}}}. \quad (9.22)$$

Из уравнения (9.22) следует, что состав пара отличается от состава жидкости и равен составу жидкого раствора только в том случае, если $P_A^0 = P_B^0 = P_{\text{общ}}$.

Согласно **I закону Гиббса — Коновалова** пар по сравнению с раствором обогащен тем компонентом, добавление которого приводит к увеличению общего давления насыщенного пара над раствором (или понижению температуры кипения). Этот закон был экспериментально обнаружен Коноваловым и теоретически обоснован Гиббсом. Поэтому на диаграммах «общее давление — состав» или «температура — состав» приводят зависимости параметров как от состава жидкой, так и парообразной фазы. На рисунке 9.3 приведены диаграммы равновесия пар — жидкий раствор для двухкомпонентных систем с небольшим отклонением от закона Рауля.

На диаграммах можно выделить три области. В области низких давлений или высоких температур в системе имеется одна фаза — пар. При высоких давлениях или низких температурах пар конденсируется и весь переходит в жидкость. В промежуточной области в равновесии находятся две фазы: пар и жидкий раствор. Кривая $P_A^0 a P_B^0$ ($T_A a T_B$) характеризует зависимость P или T от состава жидкой фазы, а кривая $P_A^0 b P_B^0$ ($T_A b T_B$) — зависимость P или T от состава пара. Предположим, что в системе имеется только одна жидкая фаза. При понижении давления или повышении температуры достигается такое значение

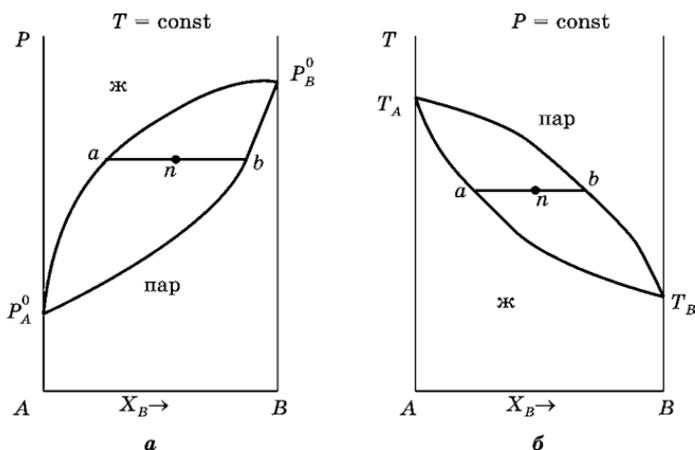


Рис. 9.3

Диаграммы «давление — состав» и «температура — состав» для двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью жидкостей

параметров (точка a), когда система закипает и появляется газовая фаза. Отметим, что жидкость закипит при условии, что давление насыщенного пара над ней станет равным внешнему давлению. Для определения состава пара, соответствующего кипящей жидкости, необходимо провести **ноду** — линию, параллельную оси состава до пересечения с первой значащей линией (кривая $P_A^0 b P_B^0$ ($T_A b T_B$)). Состав пара соответствует точке b на диаграмме. Согласно закону Гиббса — Коновалова, для системы, изображенной на рисунке 9.3, пар обогащен компонентом B .

Относительные количества фаз, находящихся в двухфазной области, можно определить по **правилу рычага**. Если имеем систему, которая находится в состоянии, характеризуемом точкой n на диаграмме, то

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{nb}{na}. \quad (9.23)$$

На практике для анализа чаще используются диаграммы «температура — состав».

Если в двухкомпонентной системе наблюдаются достаточно большие положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля, то на кривых « P — состав» или

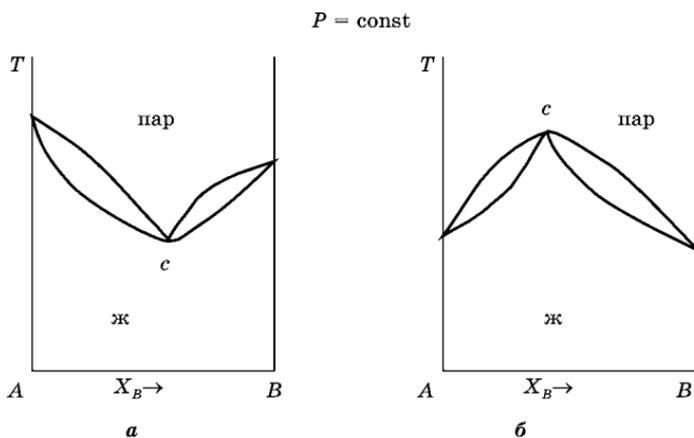


Рис. 9.4

Диаграммы «температура — состав» для систем со значительными положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля

« T — состав» появляются максимумы или минимумы (рис. 9.4). Согласно II закону Гиббса — Коновалова максимум на кривых « P — состав» соответствует минимуму на кривых « T — состав», и в точках экстремумов составы пара и жидкости одинаковы. Такие смеси называются **азеотропными** или нераздельно кипящими. На рисунке 9.4 азеотропная смесь обозначена точкой c .

Примером азеотропной смеси может служить раствор, содержащий 96 масс. % этилового спирта и 4 масс. % воды. Температура кипения этой смеси равна $78,17^\circ\text{C}$, тогда как температура кипения чистого спирта при атмосферном давлении равна $78,3^\circ\text{C}$, а температура кипения воды — 100°C . При изменении внешнего давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора. Это указывает на тот факт, что азеотропная смесь не является химическим соединением. Азеотропные смеси образуются не только в системах со значительными отклонениями от закона Рауля, но и в случае, если компоненты системы имеют близкие температуры кипения. В этом случае $P_A^0 \approx P_B^0$, и на диаграмме состояния появляется экстремум в средней части диаграммы. Термодинамика не накладывает ограничений на число азеотропных

точек в системе. В основном известны бинарные растворы с одной азеотропной точкой. Однако в системе $C_6H_6-C_6F_6$ экспериментально обнаружены две азеотропные точки.

Отличие в составах жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии пара используют для разделения жидкой смеси на отдельные компоненты методом перегонки. Различают **простую** и **фракционную перегонку**. Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкости в определенном температурном интервале с отводом образующегося пара и последующей его конденсацией. В этом случае получаются две смеси, одна из которых обогащена компонентом *A* по сравнению с исходным составом, а вторая — компонентом *B*. Метод эффективен, если разница между температурами кипения чистых веществ *A* и *B* невелика (рис. 9.5).

Пусть, например, исходная смесь имеет состав X_1 . При достижении температуры T_1 (фигуративная точка *a*) смесь закипит и появляется пар состава Y_1 (фигуративная точка *b*), т. е. пар обогащен компонентом *A*. Этот пар конденсируется. В процессе перегонки жидкий раствор обогащается компонентом *B* и изменяется, например, от X_1 до X_2 , а состав конденсированного пара изменяется от Y_1 до Y_2 . В результате перегонки один раствор будет иметь состав, лежащий между точками X_1 и X_2 (обогащенный компонентом *B*), а состав второго раствора лежит между точками Y_1 и Y_2 (обогащен компонентом *A*).

Фракционная перегонка состоит из следующих стадий:

а) нагревание исходной смеси состава *X* до температуры кипения (фигуративная точка *a* на рисунке 9.6), в результате чего появляется пар состава, соответствующего фигуративной точке *b*;

б) конденсация полученного пара (точка a_1);

в) испарение полученного конденсата (точка b_1);

г) конденсация полученного пара (точка a_2) и т. д.

В итоге можно получить чистый компонент *A*, но количество его будет очень мало.

На практике смеси обычно разделяют путем непрерывной фракционной перегонки в ректификационных колоннах периодического или непрерывного действия. Такой

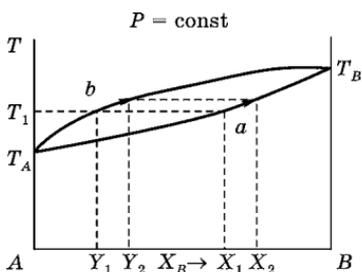


Рис. 9.5
Простая перегонка бинарной смеси

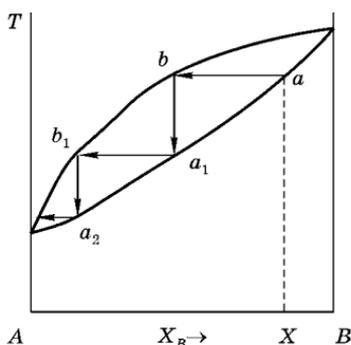


Рис. 9.6
Схема фракционной перегонки бинарного раствора

процесс называется **ректификацией**. Представленную на рисунке 9.6 смесь ректификацией можно разделить на чистые компоненты A и B . Если система имеет азеотропную точку, то отгоняется компонент, который находится в избытке по сравнению с азеотропной смесью. В итоге разделения получается чистый компонент A или B и азеотропная смесь.

9.5. РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКИЙ РАСТВОР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ВЗАИМНОЙ НЕРАСТВОРИМОСТЬЮ И ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

В природе нет веществ, которые полностью нерастворимы друг в друге. Однако если взаимная растворимость крайне мала, например смесь воды со ртутью, то такие жидкости можно рассматривать как взаимно нерастворимые. В такой бинарной системе существуют три фазы: две практически чистые жидкости и пар. Число степеней свободы, вычисленное по уравнению Гиббса, составит $s = k + + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$. Если $T = \text{const}$ или $P = \text{const}$, то $s = 0$, т. е. система безвариантна. При $T = \text{const}$ общее давление насыщенного пара не зависит от состава раствора

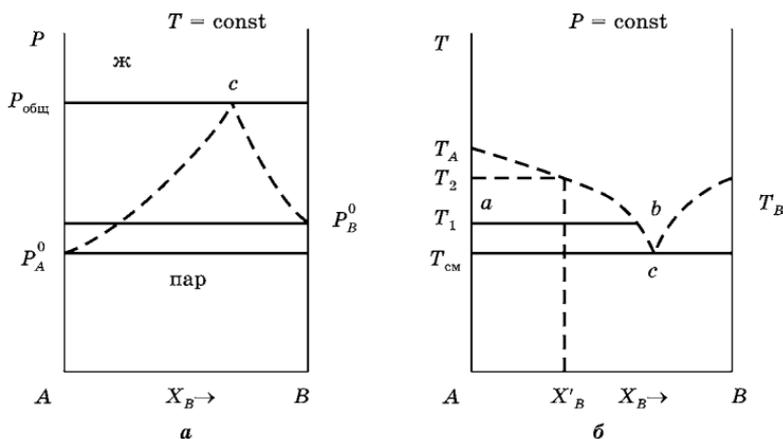


Рис. 9.7

Диаграммы «давление — состав» и «температура — состав» для бинарной смеси, образованной взаимно нерастворимыми жидкостями

и равно сумме давлений насыщенного пара над чистыми компонентами A и B (рис. 9.7).

$$P_{\text{общ}} = P_A^0 + P_B^0. \quad (9.24)$$

Так как $P_{\text{общ}} > P_A^0$ и $P_{\text{общ}} > P_B^0$, то такие смеси кипят при более низкой температуре, чем чистые компоненты. Если пар обладает свойствами идеального газа, то в соответствии с законом Дальтона

$$X_A^{\text{пар}} = \frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0}; \quad X_B^{\text{пар}} = \frac{P_B^0}{P_A^0 + P_B^0}, \quad (9.25)$$

т. е. при заданной температуре состав пара постоянен (фигуративная точка c на рисунке 9.7).

Рассмотрим кипение жидкой смеси состава X'_B . Кипение начнется при температуре $T_{\text{см}}$, и появится пар с составом, соответствующим точке c . Пар по сравнению с исходной жидкостью обогащен компонентом B , поэтому по мере испарения при $T = T_{\text{см}}$ жидкость обогащается компонентом A . Температура остается постоянной ($s = 2 + 1 - 3 = 0$) до тех пор, пока жидкий компонент B полностью не перейдет в пар и останется только жидкий компонент A . В этом случае в равновесии будут существовать две фазы:

пар и чистый компонент A , и число степеней свободы станет $s = 1$. Следовательно, температура может увеличиваться, при этом пар будет обогащаться компонентом A . Составы фаз при температуре T_1 в двухфазной области можно определить, проведя ноду до пересечения со значащими линиями. Состав жидкой фазы определяется точкой a (чистый компонент A), а состав пара — точкой b . Пунктирные линии на диаграммах ($T_A c T_B$ или $P_A^0 c P_B^0$) характеризуют состав пара, находящегося в равновесии с одним из жидких компонентов. Жидкость полностью испарится при температуре T_2 .

Понижение температуры кипения смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей используется при перегонке с водяным паром, которая применяется в случае очистки или выделения веществ с высокой температурой кипения или веществ, разлагающихся при температуре кипения. Так как один из компонентов — вода, то температура кипения смеси будет при $P = 1$ атм обязательно ниже 100°C .

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей наблюдается в системах с большими положительными отклонениями от закона Рауля. В этом случае энергия взаимодействия между однородными частицами значительно больше энергии взаимодействия между разнородными частицами раствора. Если внешнее давление намного выше давления насыщенного пара каждого из чистых компонентов и растворов любого состава, то газовая фаза будет отсутствовать, все фазы — жидкие. При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ жидкая система, состоящая из двух фаз, безвариантна ($s = 0$). Это означает постоянство составов жидких равновесных фаз, что возможно только при условии, что растворы взаимно насыщены. Тогда добавление любого компонента приводит лишь к изменению количеств равновесных фаз, но состав фаз останется постоянным. С ростом температуры взаимная растворимость компонентов раствора обычно увеличивается. При увеличении температуры возрастает кинетическая энергия частиц и их способность переходить из одного насыщенного раствора в другой. На рисунке 9.8 пред-

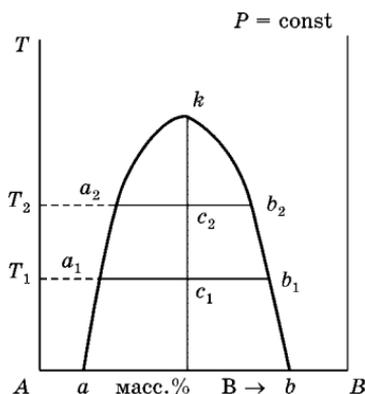


Рис. 9.8
 Диаграмма растворимости
 бинарной системы с верхней
 критической точкой

гомогенный раствор, затем при концентрациях, соответствующих точкам a , a_1 или a_2 , образуются два насыщенных раствора: компонента B в A (точки a) и компонента A в B (точки b). При дальнейшем добавлении в систему компонента B составы растворов не меняются, а увеличивается количество раствора компонента A в B и уменьшается количество раствора B в A . При достижении концентраций, соответствующих точкам b , b_1 или b_2 снова имеем гомогенную систему. Точка k называется верхней критической точкой расслоения (растворимости). В ней составы насыщенных растворов сближаются, и выше температуры, соответствующей этой точке, компоненты A и B растворимы в любых соотношениях. Положение точки k можно определить, используя **правило Алексеева**: середины нод, расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая kc_2c_1). Это правило приближенно и оправдывается только в том случае, если составы выражены в масс. %.

Существуют системы (вода — триэтиламин; вода — 2,4,6-триметилпиридин и др.), в которых растворимость увеличивается с уменьшением температуры, т. е. системы с нижней критической точкой. Имеются системы и с

ставлена диаграмма растворимости для таких систем. Кривая akb , которая называется **бинодалью**, делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую выше кривой, и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения. Такие диаграммы наблюдаются для многих систем: бутиловый спирт — вода; фенол — вода; Zn — Pb (выше $418^\circ C$) и др.

При добавлении к компоненту A компонента B при $T = \text{const}$ сначала образуется

верхней и с нижней критическими температурами, например система вода — никотин. Во многих системах критические точки не достигаются, так как с повышением температуры одна из жидкостей испаряется, а при понижении температуры одна из жидкостей кристаллизуется.

Рассмотрим двухкомпонентную систему с ограниченной растворимостью жидких фаз, находящуюся в равновесии с насыщенным паром. На рисунке 9.9 представлена диаграмма « T — состав» для случая, когда общее давление насыщенного пара над раствором любого состава больше, чем над чистыми компонентами ($P_A^0 < P_{\text{общ}} > P_B^0$). Кривая c_1ckdd_1 показывает, как меняется растворимость компонентов с ростом температуры. Точка E соответствует составу насыщенного пара над двумя несмешивающимися растворами, составы которых определяются точками c и d . Жидкая система, состоящая из двух насыщенных растворов, общий состав которой (X_E) совпадает с составом пара, называется **гетероазетропом** (фигуративная точка E). Линии acc_1 и bdd_1 характеризуют изменение с температурой состава жидких фаз, а линии aE и bE — состава пара. Если смесь двух растворов с составом X нагреть до температуры T_e , то жидкость закипит и появится пар состава E ($s = 2 + 1 - 3 = 0$). Пар по сравнению с исходной смесью обогащен компонентом B . Поэтому по мере испарения количество жидкой фазы, состав которой соответствует точке d , уменьшается, а затем этот раствор полностью исчезает. Остается только раствор, имеющий состав, обозначенный на диаграмме точкой c . Число степеней свободы станет $s = 1$, и по мере дальнейшего нагревания температура будет увеличиваться. Составы жидкой и парообразной фаз соответствуют концам ноды, проведенной при $T = \text{const}$ (линия nm). Жидкость полностью испарится при температуре T_2 .

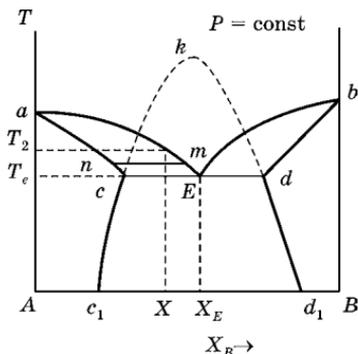


Рис. 9.9

Диаграмма «температура — состав» для бинарной системы с ограниченной растворимостью жидкостей

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛЫ — ЖИДКИЙ РАСТВОР (РАСПЛАВ)

10.1.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Растворимость твердых тел зависит от природы растворимого вещества растворителя, от температуры и давления. Причина различной растворимости твердых тел в различных растворителях недостаточно выяснена.

Существует эмпирическое правило: полярные вещества (соли, щелочи) хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, ацетонитрил и т. д.) и плохо — в неполярных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод и т. д.). Наоборот, неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях.

Растворимость твердых веществ в жидкостях, так же как и растворимость газов, ограничена. Уравнение, описывающее зависимость растворимости твердого тела от температуры, можно получить, используя термодинамический метод (глава 8) и рассматривая насыщенный раствор компонентов *A* и *B* как идеальный. В этом случае растворимость (*X*) компонента *A* описывается уравнением Шредера:

$$\ln X_A = \frac{\Delta_m H_A^0 (T - T_0)}{RTT_0}, \quad (10.1)$$

где $\Delta_m H_A^0$ и T_0 — теплота и температура плавления чистого компонента *A* соответственно.

Аналогичное уравнение можно записать и для компонента *B*. Так как теплоты плавления $\Delta_m H > 0$, то при уве-

личении температуры растворимость компонентов A и B в идеальном растворе всегда увеличивается.

При образовании неидеальных растворов зависимость растворимости от температуры определяется знаком последней теплоты растворения ΔH_S , т. е. теплоты, сопровождающей процесс перехода 1 моля растворяемого твердого вещества в состояние насыщенного раствора. Если $\Delta H_S > 0$, то растворимость твердых тел в жидкости с ростом температуры увеличивается, если же $\Delta H_S < 0$, то растворимость уменьшается.

Изменение давления слабо влияет на растворимость твердых тел в жидкости и заметно проявляется только в области очень высоких давлений (10^8 Па). Используя термодинамический метод, сущность которого изложена в главе 8, можно получить уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln X_2}{\partial P}\right)_T = \frac{V_2^0(T) - V_2^0(\text{ж})}{RT}, \quad (10.2)$$

где X_2 — молярная доля твердого вещества в растворе; $V_2^0(T)$ и $V_2^0(\text{ж})$ — молярные объемы вещества в твердом и жидком состояниях соответственно при $T = \text{const}$.

Так как разность $V_2^0(T) - V_2^0(\text{ж})$ всегда мала, то и влияние давления на растворимость твердых тел незначительно.

10.2. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ (ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Для изучения равновесия «кристаллы — жидкость» широко применяются плоские диаграммы состояния «температура — состав», построенные при $P = \text{const}$. Расчет диаграмм растворимости (а их можно назвать также диаграммами плавкости, так как двухкомпонентный расплав — это тоже раствор) возможен только для идеальных систем с использованием уравнения Шредера. Для построения диаграмм состояния реальных систем необходимо определять растворимость каждого компонента в растворе при различных температурах.

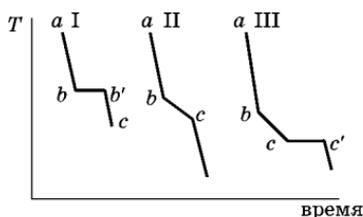


Рис. 10.1
Вид типичных кривых
охлаждения при термическом
анализе

Возможность построения диаграмм плавкости дает широко используемый метод термического анализа, в основе которого лежит измерение температуры охлаждаемой системы. Полученные зависимости «температура — время» называются кривыми охлаждения. В соответствии с **принципом**

непрерывности Н. С. Курнакова при постепенном охлаждении расплавленной системы или раствора заданного состава температура снижается равномерно, пока в системе не происходят фазовые превращения. Процесс кристаллизации всегда сопровождается выделением тепла, поэтому при возникновении твердой фазы скорость охлаждения изменяется и на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. В зависимости от природы и состава системы кривые охлаждения имеют различный вид (рис. 10.1). Для анализа кривых охлаждения используют правило фаз Гиббса (п. 8.2).

Кривая *I* характеризует охлаждение однокомпонентной системы. При температуре выше температуры плавления вещество находится в жидком состоянии (одна фаза). Тогда число степеней свободы $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 1 = 1$. Это означает, что может изменяться только один параметр, а именно температура без изменения числа и вида фаз. Процесс охлаждения одной фазы характеризуется линией *ab*. При достижении температуры, соответствующей точке *b*, начинается кристаллизация вещества. Так как число фаз равно двум (жидкая фаза и кристаллы), то $s = 1 + 1 - 2 = 0$. Следовательно, температура остается постоянной до тех пор, пока все вещество не перейдет в твердую фазу (прямая *bb'*). При дальнейшем понижении температуры происходит охлаждение твердой фазы (линия *b'c*).

Кривые *II* и *III* показывают, как может изменяться температура с течением времени при охлаждении двухкомпонентных систем. Кривая *II* характеризует охлаждение состава, из которого выкристаллизовывается одна

твердая фаза (твердый раствор). Наклон участка bc меньше, чем ab , так как при кристаллизации выделяется тепло, частично компенсирующее теплоотвод. Кривая III — типичная кривая при охлаждении двухкомпонентных систем. Отрезок ab соответствует охлаждению жидкой фазы ($s = 2$). На участке bc существуют две фазы: расплав (раствор) и кристаллы ($s = 2 + 1 - 2 = 1$). На участке cc' одновременно существуют три фазы (одна жидкая и две твердые), поэтому $s = 2 + 1 - 3 = 0$ и $T = \text{const}$ до тех пор, пока не исчезнет одна фаза (расплав).

В более сложных случаях на кривых охлаждения можно наблюдать несколько наклонных и горизонтальных участков. Реальные кривые охлаждения имеют менее правильную форму, что обычно связано с затруднениями при зарождении новой фазы (переохлаждением). Имея набор кривых охлаждения для различных составов двухкомпонентной системы, можно построить диаграммы «температура — состав» при $P = \text{const}$.

На практике диаграммы «температура — состав» используются для определения:

- температуры кристаллизации (плавления) чистых веществ;
- температуры кристаллизации расплавов любого состава;
- температуры плавления смеси любого состава;
- состава жидкой и твердой фаз при любой температуре;
- количества твердой и жидкой фаз при $T = \text{const}$ (правило рычага);
- наличия устойчивых и неустойчивых химических соединений;
- наличия твердых растворов;
- состава эвтектической смеси.

Для определения составов фаз, находящихся в равновесии в гетерофазной области диаграммы при данной температуре, необходимо провести **ноду** (линию, параллельную оси состава) до пересечения с первыми значащими линиями на диаграмме «температура — состав».

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся типы диаграмм плавкости.

10.3. СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ И С ПОЛНОЙ НЕРАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Одним из основных типов диаграмм плавкости является диаграмма состояния с простой эвтектикой, приведенная на рисунке 10.2. Такая диаграмма плавкости характерна для компонентов A и B , не образующих в твердом виде химического соединения. В этом случае при охлаждении расплава любого состава всегда кристаллизуется чистый компонент.

На диаграмме точки a и b соответствуют температурам кристаллизации (плавления) чистых компонентов A и B ($T_{0,A}$ и $T_{0,B}$). Кривые охлаждения для чистых компонентов A и B аналогичны кривым I , представленным на рисунке 10.1, с горизонтальными площадками при $T_{0,A}$ и $T_{0,B}$. Кривые ae и be называются линиями ликвидуса. Каждая точка на этих кривых соответствует составу расплава, находящегося в равновесии с кристаллами A (линия ae) или B (линия be) при определенной температуре, т. е. показывает температуру, при которой начинается кристаллизация из заданного расплава компонентов A или B . Одновременно точки на линиях ae и be показывают раство-

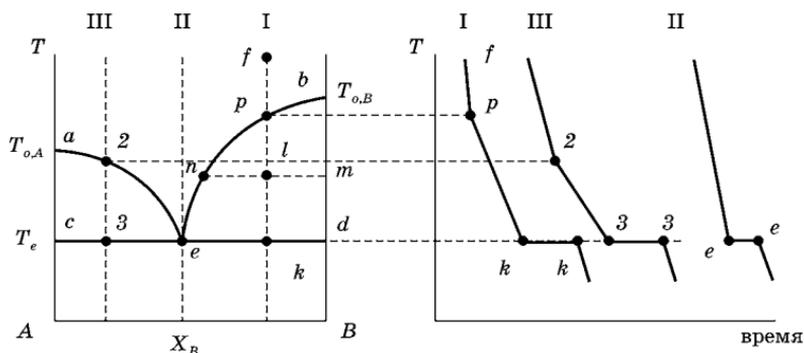


Рис. 10.2

Диаграмма плавкости и кривые охлаждения для двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

римость веществ A и B соответственно в расплаве при данной температуре. Поле диаграммы выше кривых ae и be — область существования гомогенной жидкой фазы. Точка e пересечения кривых ae и be показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества A и вещества B . Точка e называется **эвтектической точкой**, состав расплава, соответствующий данной точке, — эвтектическим расплавом, а температура — эвтектической температурой (T_e). Смесь кристаллов A и B , выпадающая одновременно из расплава при эвтектической температуре, называется эвтектической смесью или просто твердой эвтектикой. Линия ced , проходящая через эвтектическую точку, — линия солидуса. Ниже этой линии располагается область устойчивого существования двух твердых фаз: кристаллов A и кристаллов B . Составы равновесных жидкой и кристаллической фаз, находящихся в областях ace и ade , связаны нодой. Например, для фигуративной точки l состав жидкой фазы определяется точкой n , а состав твердой — точкой m (кристаллы B). Относительные массы этих равновесных фаз можно определить по правилу рычага (п. 9.4):

$$\frac{\text{масса кристаллов } m_{\text{ТВ}}}{\text{масса расплава } m_{\text{ж}}} = \frac{\text{отрезок } nl \text{ (масс. \%)}}{\text{отрезок } lm \text{ (масс. \%)}}.$$

Кристаллизация двухкомпонентных систем, в отличие от чистых веществ, происходит в большинстве случаев не при постоянной температуре, а в определенном интервале температур, в зависимости от состава системы. Например, при охлаждении расплава, отвечающего фигуративной точке f , кристаллизация компонента B начинается при температуре, соответствующей точке p . В результате кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по линии pe (обедняется компонентом B). При кристаллизации компонента B из расплава температура продолжает понижаться ($s = 1$, так как $\Phi = 2$), но скорость охлаждения уменьшается из-за тепловыделения при кристаллизации (участок pk на кривой охлаждения I , рисунок 10.2). При достижении температуры, соответствующей точке k , состав жидкой фазы достигает эвтектического состава и одновременно

с кристаллами компонента B начинается выпадение кристаллов компонента A . При этом в равновесии будут находиться три фазы (жидкая и две твердые) и число степеней свободы $s = 0$. Значение $s = 0$ означает, что три данные фазы могут находиться в равновесии только при вполне определенных условиях, когда температура равна эвтектической температуре T_e , а раствор имеет эвтектический состав (точка e). На кривой охлаждения появляется горизонтальная площадка kk . Аналогично, при кристаллизации вещества A из расплава, соответствующего сечению III , содержание компонента A в расплаве уменьшается по линии ae и также достигает эвтектического состава. Таким образом, в системах с полной взаимной нерастворимостью в твердом состоянии из расплава в первую очередь выпадают кристаллы того компонента, который присутствует в избытке по сравнению с эвтектическим составом. В ходе кристаллизации состав расплава приближается к эвтектическому. Полное затверждение — исчезновение последних капель жидкости происходит в эвтектической точке. Если для кристаллизации взять расплав, состав которого соответствует точке e , то кривая охлаждения будет иметь вид II (рис. 10.2). При достижении расплавом температуры T_e происходит одновременная кристаллизация компонентов A и B ($\Phi = 3$, $s = 0$). Эвтектика кристаллизуется при постоянной температуре (линия ee). Системы с простой эвтектикой образуют самые разнообразные вещества: $Ag-Pb$; $K-Na$; $Bi-Cd$; $KCl-AgCl$; $KCl-LiCl$; нафталин — азобензол; нафталин — дифениламин; циклогексан — бензол и др.

10.4. СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Если компоненты A и B могут образовать химическое соединение (например, состава A_xB_y), плавящееся без разложения, т. е. **конгруэнтно**, то на диаграмме плавкости кривая ликвидуса образует максимум, соответствующий температуре плавления этого химического соединения (точка c на рисунке 10.3).

Такая диаграмма представляет собой сочетание двух диаграмм плавкости, каждая из которых имеет одну эвтектику. Если состав системы находится между чистым компонентом A и химическим соединением A_xB_y , то при эвтектической температуре T_{e_1} в равновесии с эвтектическим расплавом, соответствующим точке e_1 , находятся кристаллы компонента A и химического соединения A_xB_y . Если содержание компонента B в системе больше, чем в химическом соединении A_xB_y , то при температуре, соответствующей эвтектической точке e_2 , эвтектический расплав сосуществует с кристаллами A_xB_y и B .

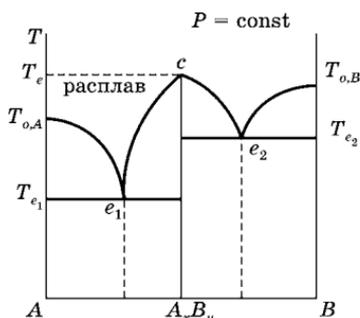


Рис. 10.3
Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение

Система, изображенная на диаграмме точкой c , инвариантна ($s = 1 + 1 - 2 = 0$). При этом составе число независимых компонентов равно единице, так как система может быть образована из одного химического соединения A_xB_y . Кристаллизация A_xB_y идет при постоянной температуре. Примерами систем с одним конгруэнтно плавящимся химическим соединением служат Sn-Mg , Mg-Si , $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$. Если компоненты A и B образуют несколько химических соединений, плавящихся без разложения, на диаграмме плавкости каждому химическому соединению отвечает свой максимум.

На рисунке 10.4 представлена диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, когда компоненты A и B образуют химическое соединение AB , плавящееся с разложением. В этом случае состав жидкой фазы, появившейся при плавлении твердого соединения AB , отличается от состава исходных кристаллов. Такое плавление называют **инконгруэнтным**.

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение AB устойчиво только ниже температуры T_c . При температуре T_c химическое соединение распадается на жидкую фазу

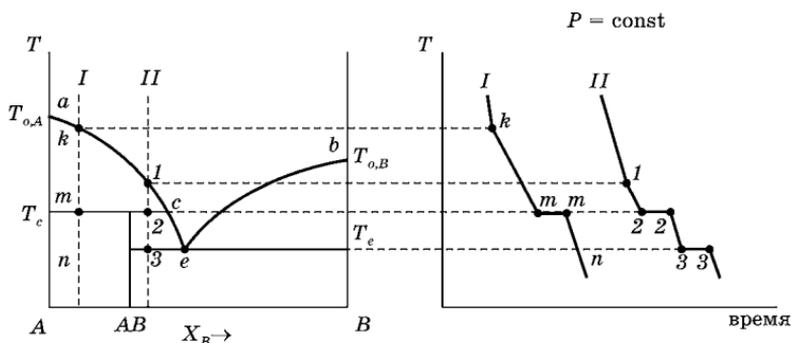


Рис. 10.4

Диаграмма плавкости и кривые охлаждения для веществ, образующих неустойчивое при плавлении химическое соединение

с составом, соответствующим точке c , и кристаллы компонента A . Рассмотрим охлаждение расплава состава I . Когда температура достигнет точки k , находящейся на линии ликвидуса ace , начнется кристаллизация компонента A . В интервале температур между точками k и m система двухфазна и число степеней свободы $s = 1$. В точке m (температура T_c) начинается и продолжается кристаллизация химического соединения AB . При этом в равновесии будут находиться три фазы: расплав, кристаллы A и кристаллы AB . Число степеней свободы $s = 2 + 1 - 3 = 0$, что указывает на постоянство температуры (T_c), состава расплава (точка c) и состава химического соединения. Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией AB ранее выпавшие кристаллы A должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента A в расплаве. Точка c называется **перитектикой** (или переходной), а температура T_c и состав расплава, ей соответствующий, — перитектической температурой и перитектическим расплавом. В перитектической точке, так же как и в эвтектической, в равновесии находятся три фазы: расплав и две твердые фазы. Однако процессы при охлаждении трехфазной системы существенно отличаются: в эвтектической точке одновременно кристаллизуются из расплава две твердые фазы, в перитектической — одна кристаллическая фаза выпадает, а другая растворя-

ется. На кривой охлаждения при перитектической температуре наблюдается горизонтальный участок (линия mt на рисунке 10.4). Дальнейшее понижение температуры становится возможным после исчезновения жидкой фазы (участок tn).

При охлаждении расплава, соответствующего сечению II , на кривой охлаждения будут наблюдаться две горизонтальные площадки. При температуре перитектики (участок 2–2) полностью растворятся кристаллы компонента A . Дальнейшее охлаждение системы (участок 2–3) сопровождается кристаллизацией соединения AB . В результате жидкая фаза обогащается компонентом B (изменение состава по линии ce) и затверждение заканчивается кристаллизацией эвтектики (участок 3–3), состоящей из кристаллов AB и B .

10.5. СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ, КОМПОНЕНТЫ КОТОРЫХ НЕОГРАНИЧЕННО И ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Твердыми растворами называют однородные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Взаимная растворимость в твердом состоянии может быть неограниченной и ограниченной. Различают твердые растворы двух видов: **замещения** и **внедрения**. В твердых растворах замещения частицы (атомы, молекулы, ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента (изоморфизм). Для образования такого раствора необходимо выполнение ряда условий. Например, для соединений с ионной кристаллической решеткой должны быть близки радиусы ионов, одинаковые заряды ионов, сходство симметрии и типа кристаллической решетки. Частицы компонентов замещают друг друга в узлах решетки совершенно хаотично. Твердые растворы замещения во многих отношениях подобны неограниченно смешиваемым жидкостям. Основные типы диаграмм плавкости

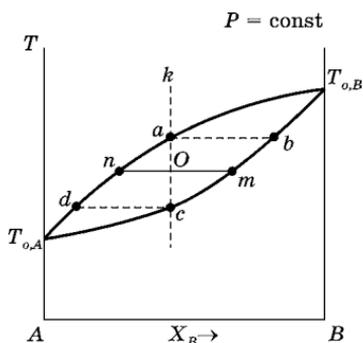


Рис. 10.5
 Диаграмма плавкости
 двухкомпонентной системы,
 образующей твердый раствор
 замещения

плавкости равновесные твердая и жидкая фазы имеют одинаковый состав. На рисунке 10.5 представлена диаграмма плавкости для систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

Ниже линии солидуса $T_{0,A}cbT_{0,B}$ находится область существования твердого раствора; выше линии ликвидуса $T_{0,A}daT_{0,B}$ — область гомогенного жидкого раствора (расплава), между линиями ликвидуса и солидуса расположена область равновесного существования жидкого и твердого растворов.

Вид кривых охлаждения для различных составов аналогичен кривой *II*, изображенной на рисунке 10.1. При охлаждении состава, обозначенного фигуративной точкой *k*, кристаллизация твердого раствора начинается при достижении температуры, соответствующей точке *a*. В ходе кристаллизации состав расплава обогащается компонентом *A* и изменяется по линии *ad*. Состав твердого раствора, все время оставаясь в соответствии с I правилом Розебома более богатым компонентом *B*, чем жидкость, тоже постепенно обогащается компонентом *A* (линия *bc*). Если охлаждение ведется настолько медленно, что состав твердого раствора вследствие диффузии становится совершенно однородным, то твердая фаза успевает прийти в истинное равновесие с жидкой. В интервале температур от точ-

таких систем вполне аналогичны диаграммам «температура — состав» и подчиняются правилам Розебома, которые подобны законам Гиббса — Коновалова.

I правило Розебома: твердый раствор по сравнению с равновесной жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого повышает температуру начала равновесной кристаллизации.

II правило Розебома: в точках экстремумов диаграмм

ки a до точки c число степеней свободы $s = 1$, и каждой температуре соответствуют определенные составы жидкой и твердой фаз. По правилу рычага можно найти относительные количества этих фаз. Например, для системы, соответствующей фигуративной точке o , состав жидкой фазы определяется точкой n , состав твердой фазы — точкой m . Относительные количества фаз, находящихся в равновесии, рассчитываются по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество расплава}}{\text{количество кристаллов}} = \frac{om}{on}.$$

В условиях равновесного протекания процесса к моменту окончания кристаллизации состав твердой фазы приближается к исходному составу жидкой (точка c). Последние капли жидкости (точка d), растворяясь в твердой фазе, образуют кристаллы конечного состава, отвечающего точке c .

Если охлаждение протекает быстро, то сначала происходит кристаллизация твердого раствора, обогащенного компонентом B , а в расплаве накапливается компонент A . В конце кристаллизации выпадают кристаллы, содержащие избыточное количество компонента A . Получающаяся твердая фаза неоднородна, и в этом случае использовать диаграмму плавкости для определения состава твердой фазы уже нельзя. Метод неравновесного охлаждения используется для получения сверхчистых веществ (зонная плавка).

Диаграммы плавкости показанного на рисунке 10.5 типа довольно многочисленны. К ним относятся изоморфные смеси многих металлов ($K-Pb$, $Ag-Au$, $Cu-Ni$, $Au-Pt$ и др.), солей ($AgCl-NaCl$, $AgBr-NaBr$, $NiCl-KCl$ и др.), органических веществ (β -нафтол — нафталин; антрацен — фенантрен и др.).

На рисунке 10.6 представлен другой тип диаграммы плавкости с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях. В экстремальной точке составы жидкой и твердой фаз совпадают. Система, изображенная на диаграммах фигуративной точкой c , невариантна, так как $s = 2 - 2 = 0$.

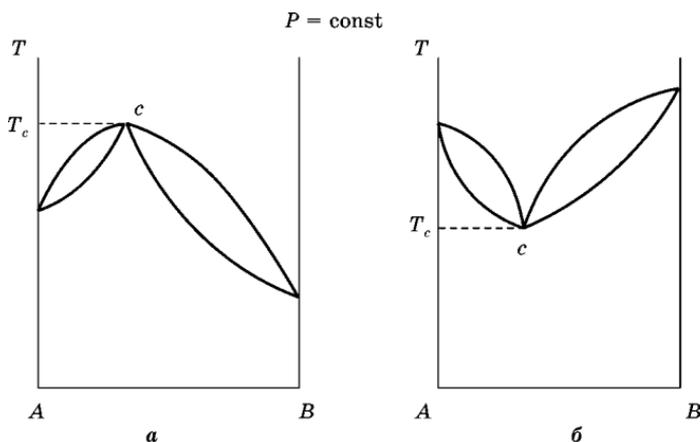


Рис. 10.6

Вид диаграмм плавкости двухкомпонентных систем с экстремальными точками:

a — max; b — min.

Применяя правило фаз Гиббса для анализа систем, отвечающих экстремальным точкам, следует учитывать дополнительное уравнение: равенство составов равновесных фаз. Поэтому при $P = \text{const}$ правило фаз Гиббса $s = k - \Phi$. Следовательно, при охлаждении состава, соответствующего экстремальным точкам, на кривой охлаждения будет горизонтальная площадка при температуре T_c .

Изоморфные смеси с минимумами температуры плавления (рисунок 10.6б: Ni–Fe; Au–Cu; NaOH–KOH; AgBr–AgCl и др.) более распространены, чем с максимумами (рисунок 10.6а: Tl–Pb; Na_2SO_4 – CaSO_4 ; Na_2CO_3 – CaCO_3 и др.).

Твердые растворы внедрения обычно образуются при растворении в металлах неметаллов (бора, углерода, водорода, азота). Атомы или молекулы растворенного вещества при этом внедряются в пустоты кристаллической решетки основного компонента — растворителя. Заполнение пустот возможно только до определенного предела, поэтому при образовании такого типа твердых растворов растворимость ограничена.

Различают два типа диаграмм состояния с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

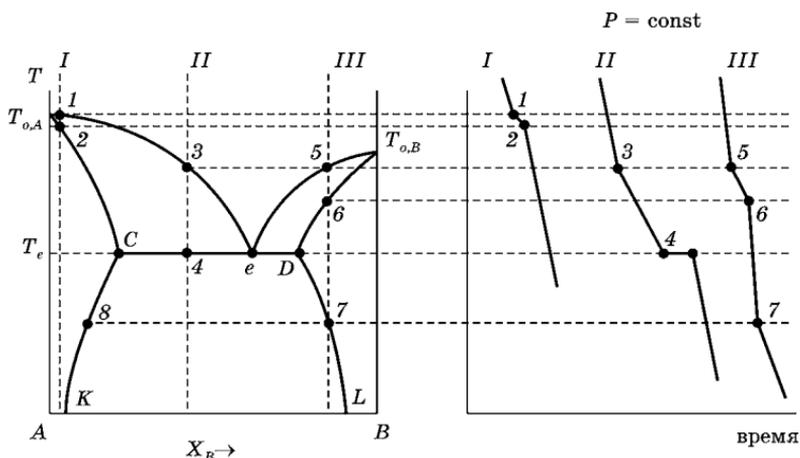


Рис. 10.7

Диаграмма плавкости и кривые охлаждения двухкомпонентных систем с твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах

Системы с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, описываются диаграммой, изображенной на рисунке 10.7.

Кривые $T_{0,A}13e$ и $T_{0,B}5e$ (линии ликвидуса) отображают состав расплавов, находящихся в равновесии с твердыми растворами, состав которых указывают линии $T_{0,A}2CK$ и $T_{0,B}6D7L$ (линии солидуса). При температуре эвтектики T_e расплав имеет состав, соответствующий точке e , и находится в равновесии с твердыми растворами, состав которых определяется фигуративными точками C и D . Область $AKCT_{0,A}$ соответствует устойчивому существованию твердого раствора компонента B в A , а область $BLDT_{0,B}$ — твердого раствора компонента A в B . В области $KCeDL$ находятся в равновесии оба твердых раствора, содержание компонентов в которых изменяются с изменением температуры по линиям CK и DL . Кривая охлаждения I на рисунке 10.7 тождественна кривой II на рисунке 10.1. Точки 1 и 2 характеризуют температуры, при которых, соответственно, начинается и заканчивается кристаллизация твердого раствора B в A . Кривая охлаждения II на рисунке 10.7 аналогична кривым охлаждения для систем с простой эвтектикой (см. рис. 10.2). Кристал-

лизация твердого раствора B в A для выбранного состава начинается при температуре, соответствующей точке 3 . По мере кристаллизации состав расплава изменяется по линии $3e$, а состав твердого раствора — по линии $T_{0,A}C$. При достижении температуры эвтектики T_e расплав становится насыщенным и относительно твердого раствора A в B , и в равновесии будут находиться три фазы: расплав и два твердых раствора ($s = 0$).

Несколько отличается от разобранных примеров кристаллизация расплава, отвечающего сечению III . При достижении температуры, соответствующей точке 5 , расплав становится насыщенным относительно твердого раствора компонента A в B и появляются первые кристаллы этого твердого раствора. При равновесной кристаллизации процесс должен закончиться при температуре, соответствующей точке 6 . В интервале температур $6...7$ происходит охлаждение кристаллов твердого раствора A в B . В точке 7 гомогенный твердый раствор распадается на два взаимно насыщенных раствора, составы которых определяются точками 7 и 8 .

Реальные системы, имеющие рассмотренный тип диаграммы плавкости: Sn–Pb; Ag–Cu; Zn–Cd; AgCl–CuCl и др.

Существуют также системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, у которых один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры. Диаграмма состояния такого типа представлена на рисунке 10.8.

Твердый раствор компонента B и A устойчив только при температуре T_p и ниже. Кривая охлаждения I не отличается от кривой I на рисунке 10.1. В интервале температур, соответствующих точкам 7 и 8 , идет кристаллизация твердого раствора компонента B в A . При охлаждении расплава, соответствующего сечению II , кристаллизация твердого раствора компонента A в B начинается в точке 1 . При дальнейшем охлаждении состав твердого раствора меняется по линии FD , а состав расплава — по кривой $P1$. При температуре T_p (и ниже) твердый раствор компонента B в A устойчив (состав его соответствует точке C). Поэтому при охлаждении до температуры T_p из расплава на-

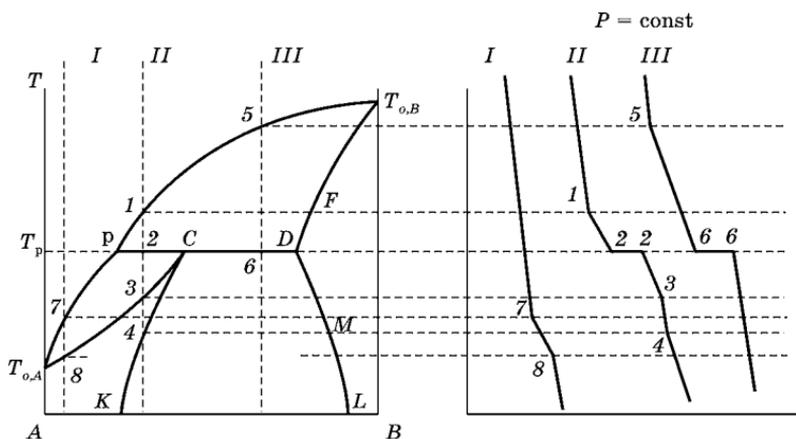


Рис. 10.8

Диаграмма плавкости и кривые охлаждения двухкомпонентной системы, образующей твердые растворы, один из которых устойчив в определенной области температур

чинают выпадать кристаллы твердого раствора B в A . Число степеней свободы трехфазной системы $s = 0$, следовательно, и температура T_p и составы трех фаз, определяемые точками P , C и D , должны оставаться постоянными. Для поддержания постоянного состава расплава (точка P) при кристаллизации твердого раствора компонента B в компоненте A (точка C) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора A в B (точка D) должны растворяться. Температура T_p — температура перитектики, линия PCD — линия перитектики. Процесс заканчивается исчезновением кристаллов твердого раствора A в B . При дальнейшем охлаждении двухфазной системы (расплав и кристаллы твердого раствора B в A) температура понижается от точки 2 до точки 3 и продолжается кристаллизация твердого раствора B в A . Состав расплава изменяется по кривой $P7$, состав твердого раствора — по линии $C3$. В точке 3 весь расплав закристаллизуется. Далее в интервале температур $3...4$ идет охлаждение твердого раствора B в A ($\Phi = 1$, $s = 2$). При температуре, соответствующей точке 4, однородный твердый раствор распадается на два твердых раствора и далее идет охлаждение смеси двух твердых растворов с изменением их составов по линиям $K4$ и ML .

Если охлаждать расплав, соответствующий сечению *III*, то при температуре перитектики T_p (точка *b*) кристаллы ранее выпавшего твердого раствора *A* в *B* превращаются в кристаллы твердого раствора *B* в *A* ($\Phi = 3$, $s = 0$, так же как и для сечения *II*). Однако жидкая фаза исчезнет раньше, чем растворятся кристаллы твердого раствора *A* в *B*. Ниже точки *b* система состоит из двух равновесных твердых растворов. Диаграммы подобного типа характерны для систем: Ag–Pt; Cu–Co; AgCl–LiCl и др.

10.6. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

10.6.1. ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Анализ уравнения правила фаз Гиббса для трехкомпонентной системы ($s = 3 + 2 - \Phi$) показывает, что максимальное число степеней свободы в этом случае может быть равно 4. Следовательно, для характеристики такой системы следует задать четыре параметра: температуру, давление и содержание двух компонентов, а для графического изображения необходимы четыре координатные оси. При $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ максимальное число сосуществующих фаз равно 4, а максимальное число степеней свободы (при $\Phi = 1$) равно 3. Это означает, что для изображения свойств трехкомпонентной системы можно использовать трехмерную диаграмму, в которой однофазной системе соответствует некоторый элемент объема, двухфазной — поверхность, трехфазной — линия, а четырехфазной — точка. Объемные диаграммы неудобны для построения и анализа, поэтому часто рассматривают сечения объемных диаграмм, т. е. плоскостные двухмерные диаграммы при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. На таких диаграммах однофазной системе соответствует часть плоскости, двухфазной — линия, трехфазной — точка.

Для изображения состава трехкомпонентной системы обычно используют равносторонние треугольники. Каж-

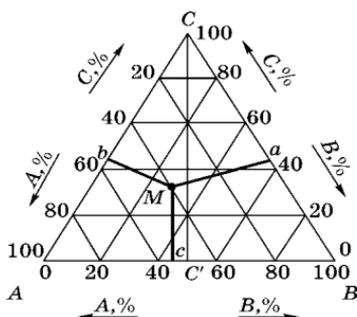


Рис. 10.9

Равносторонний треугольник Гиббса для изображения состава трехкомпонентной системы

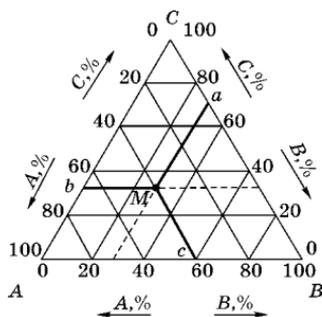


Рис. 10.10

Равносторонний треугольник Розебома для изображения состава трехкомпонентной системы

дая вершина треугольника соответствует однокомпонентной системе, а сторона — двухкомпонентной системе. Любая точка внутри треугольника отвечает трехкомпонентной системе.

В методе Гиббса (рис. 10.9) используется свойство равностороннего треугольника, согласно которому сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника: $Ma + Mb + Mc = Cc'$.

Если принять высоту треугольника Cc' за 100 условных единиц, то длины перпендикуляров Ma , Mb и Mc будут соответствовать процентному содержанию компонентов A , B и C . Для удобства треугольник размечают линиями, параллельными сторонам треугольника. Содержание компонента равно длине перпендикуляра, расположенного напротив соответствующей вершины, т. е. содержание компонента A указывает перпендикуляр Ma , компонента B — Mb , а компонента C — Mc . Отсчет ведется в направлениях, показанных на рисунке 10.9 стрелками. Точка M на диаграмме соответствует составу: 40% A ; 28% B и 32% C .

В методе Розебома через точку M , определяющую состав системы, проводятся линии, параллельные сторонам треугольника (рис. 10.10). Сумма этих отрезков линий (Ma , Mb и Mc) равна стороне треугольника. Если сторону треугольника принять за 100 условных единиц, то указанные

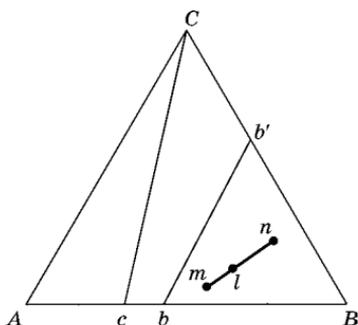


Рис. 10.11
Свойства некоторых линий
в треугольнике

отрезки выразят процентное содержание компонентов A , B и C .

Из рисунка 10.10 видно, что отсчет состава можно вести по отрезкам, отсеченным параллельными линиями на сторонах треугольника.

Оба метода дают согласованные результаты для состава трехкомпонентной системы.

Следует отметить свойства некоторых линий в треугольнике, отображающем состав трехкомпонентной системы (рис. 10.11).

Линии, соединяющие вершину треугольника с противоположной стороной, являются геометрическим местом точек, изображающих системы, в которых меняется содержание вещества, отвечающего вершине треугольника, и остается постоянным отношение концентраций двух других компонентов. Следовательно, линия Cc соответствует переменному содержанию компонента C , отношение же компонентов A и B остается постоянным. Линии, параллельные сторонам треугольника, являются геометрическим местом точек, обозначающих составы с одинаковым содержанием того компонента, который соответствует противоположной вершине, и переменным соотношением двух других компонентов. На линии bb' рисунка 10.11 состав компонента B постоянен. Если трехкомпонентная система распадается на две фазы и точки m и n (рис. 10.11) лежат на линиях, отображающих составы этих фаз, то относительные количества равновесных фаз можно определить по правилу рычага. Так, для фигуративной точки l справедливо:

$$\frac{\text{количество фазы состава } m}{\text{количество фазы состава } n} = \frac{\text{отрезок } ln}{\text{отрезок } ml}.$$

Отрезки ln и ml вычисляются по составам любого из трех компонентов.

Кроме рассмотренных методов изображения состава трехкомпонентной системы, существуют и другие способы. Так, например, при изучении растворимости двух солей с одинаковым ионом в одном и том же растворителе для изображения состава удобно использовать прямоугольную систему координат, при этом начало координат соответствует чистому растворителю.

10.6.2. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Ограниченно смешивающиеся жидкости. Известно, что хлороформ и вода при комнатной температуре практически нерастворимы друг в друге. Добавление к этой гетерогенной бинарной смеси третьего компонента — уксусной кислоты — приводит к увеличению взаимной растворимости хлороформа и воды (рис. 10.12). Уксусная кислота с водой и хлороформом смешиваются неограниченно.

При достаточно высоком содержании кислоты система переходит в однофазную при любом исходном содержании воды и хлороформа. Линия aKb ограничивает область существования двух жидких фаз. Ноды ab , $a'b'$ и др.

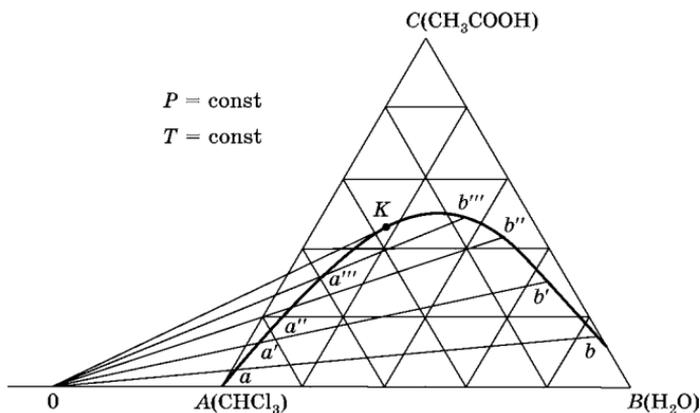


Рис. 10.12
Диаграмма ограниченной растворимости для системы
 $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$ при комнатной температуре

соединяют точки, определяющие составы равновесных растворов. В отличие от двухкомпонентных систем, ноды не параллельны оси составов и не параллельны друг другу. Это связано с разной растворимостью уксусной кислоты в хлороформе и воде. Из экспериментальных данных следует, что во многих системах продолжения нод пересекаются примерно в одной точке (точка O на рисунке 10.12). Это правило приближенное и в ряде случаев не выполняется. Точки $a, a', \dots, a''', K, b''', b', \dots, b$ соответствуют составам находящихся в равновесии двух трехкомпонентных фаз. В точке K составы двух жидких фаз становятся одинаковыми.

При изучении равновесий в трехкомпонентных жидкостях были обнаружены системы с двумя или тремя гетерогенными областями (рис. 10.13). Вид изотермы растворимости может изменяться в зависимости от температуры, при которой изучается система.

Растворимость двух солей с одинаковым ионом. Раствор двух солей с одинаковым ионом является трехкомпонентной системой, содержащей две соли и воду. Если

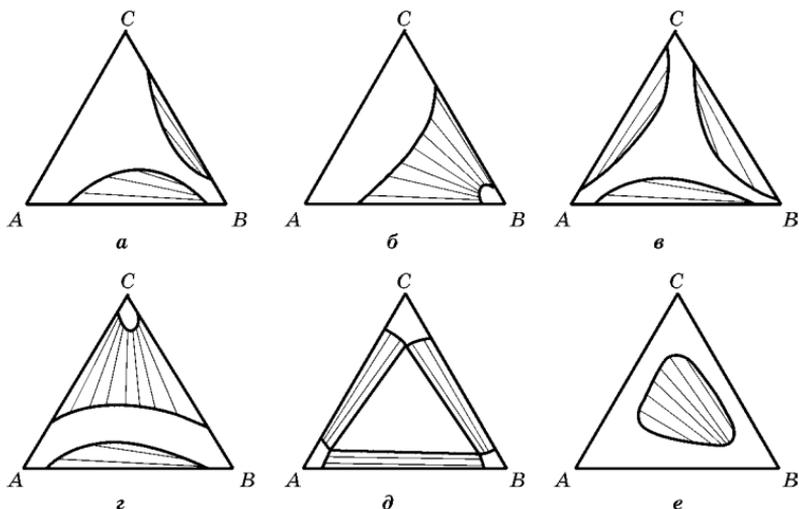


Рис. 10.13

Виды диаграмм взаимной растворимости жидкостей в трехкомпонентных системах при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

имеется раствор двух солей без общего иона, например NaCl и KNO_3 , то вследствие реакции обмена $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ образуются две новые соли и система будет состоять из четырех компонентов (пять составляющих системы веществ и одно уравнение, их связывающее).

Для раствора двух солей с одинаковым ионом (KCl и NaCl или KCl и KNO_3) при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ правило фаз Гиббса примет вид $s = 3 - \Phi$. На рисунке 10.14 представлена диаграмма растворимости для такой системы.

На диаграмме можно выделить следующие области. Область, ограниченная линией $AbdEc$, соответствует водному раствору, содержащему KCl и NaCl . Области, ограниченные линиями BbE и CcE , соответствуют растворам, находящимся в равновесии с кристаллами KCl и NaCl соответственно.

Рассмотрим, как изменяется состав раствора, обозначенного на диаграмме фигуративной точкой D , по мере его выпаривания. В этом процессе изменяется количество воды, а отношение концентраций KCl и NaCl остается постоянным. Следовательно, состав системы будет изменяться по линии $ADdfk$. При достижении точки d начнется кристаллизация KCl и состав жидкой фазы будет обогащаться компонентом NaCl . По мере кристаллизации хлорида калия состав жидкой фазы будет смещаться по линии bdE . При достижении точки f состав жидкой фазы определяется фигуративной точкой E . В этом случае раствор станет насыщенным как компонентом KCl , так и компонентом NaCl . Количество жидкой и твердой фаз можно определить по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество испаренной воды}}{\text{количество исходной системы}} = \frac{Df}{fA}.$$

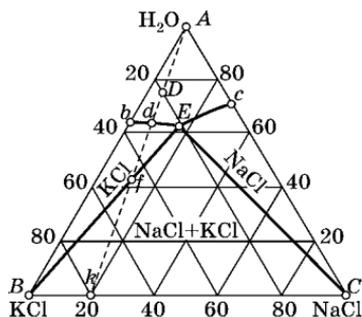


Рис. 10.14
Диаграмма растворимости солей в системе $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ при $t = 100^\circ\text{C}$

Используя это соотношение, легко вычислить количество испаренной воды.

Если процесс выпаривания продолжить, то состав жидкой фазы остается постоянным (точка E на диаграмме), а количество воды будет уменьшаться до тех пор, пока она полностью не исчезнет (точка k на диаграмме).

Изотермы растворимости используются на практике для расчета количества какой-либо соли, которую необходимо получить, выпаривая исходный раствор.

Пример. Раствор, содержащий 5% NaCl, 20% KCl и 75% H₂O (точка D на диаграмме 10.14), выпаривается при $t = 100^\circ\text{C}$. Общее количество раствора равно 100 кг. Определить максимально возможное количество чистого KCl, которое можно выделить из смеси в процессе упаривания, а также количество воды, которое при этом испаряется.

Процесс выпаривания можно проводить до тех пор, пока фигуративная точка не достигнет точки E на диаграмме. Состав раствора, соответствующий этой точке: 17% NaCl, 21,6% KCl, 61,4% H₂O. В процессе упаривания содержание NaCl не меняется и в исходном, и в конечном растворе составляет 5 кг. Тогда общее количество раствора, соответствующего точке E , равно $(5 \cdot 100)/17 = 29,4$ кг. Содержание KCl в этом количестве раствора $0,216 \cdot 29,4 = 6$ кг. В исходном растворе содержание KCl составляло 20 кг, следовательно, в осадок выпало 14 кг хлорида калия. В растворе после выпаривания количество воды равно $0,614 \cdot 29,4 = 18,2$ кг. Следовательно, количество испарившейся воды составляет $75 - 18,2 = 56,8$ кг.

Количество испарившейся воды можно определить по правилу рычага. Измеряя длину отрезков Df и fA линейкой, легко найти, что $Df/fA = (46 - 20)/46 = 0,568$. Отсюда, общее количество испарившейся воды из 100 кг раствора: $100 \cdot 0,568 = 56,8$ кг.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ
РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

11.1.
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ
В РАСТВОРЕ

Электролитом называется вещество, которое в расплаве или в растворе по крайней мере частично находится в форме заряженных частиц, т. е. ионов. Распад нейтральных молекул на заряженные ионы получил название электролитической диссоциации. Положительно заряженные ионы называют катионами, отрицательно заряженные — анионами. Эти термины были введены Фарадеем еще в 1830-х гг.

Поскольку молекулы или ионные кристаллы не заряжены, общее число положительных зарядов на катионах в растворе равно числу отрицательных зарядов на анионах, поэтому суммарный заряд равен нулю. Если имеется s сортов различных ионов с молярной концентрацией m_i , которые несут заряды z_i , то

$$\sum_{i=1}^s m_i z_i = 0. \quad (11.1)$$

Это условие электронейтральности выполняется для любой гомогенной части системы.

Вант-Гофф предложил уравнения для коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов (см. главу 8.5) записывать в виде

$$\pi = iRTc; \quad (11.2)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{зам}}m; \quad (11.3)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{кип}}m.$$

Коэффициент i , получивший название изотонического коэффициента Вант-Гоффа, показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе вследствие диссоциации. В сильно разбавленных растворах некоторых электролитов (называемых сейчас сильными электролитами) величина этого коэффициента приближалась к небольшим целочисленным значениям. Так, осмотическое давление (π) разбавленного раствора хлорида натрия с концентрацией c равно $2RTc$ (т. е. $i = 2$). Это легко объяснялось тем, что концентрация частиц в растворе вдвое превышает величину концентрации, которая была рассчитана исходя из навески соли NaCl, растворенной в определенном объеме. Небольшие отклонения от целочисленных значений связывали с экспериментальными ошибками. Теперь в этом усматривают влияние коэффициентов активности.

Для других электролитов, которые называют слабыми, получили дробные значения i , зависящие от общей концентрации электролита. Аррениус объяснил этот эффект с помощью представлений о реакции диссоциации электролита. Пусть имеется слабый электролит BA , диссоциирующий в растворе на ν ионов (ν_+ катионов B и ν_- анионов A). Тогда для практической константы диссоциации K_c можно записать

$$K_c = \frac{c_B^{\nu_+} c_A^{\nu_-}}{c_{BA}}. \quad (11.4)$$

По определению степень диссоциации α равна доле молекул, которые распались (диссоциировали) на ионы при данной концентрации электролита, равной c . Концентрация непродиссоциировавших молекул c_{BA} составит

$$c_{BA} = c(1 - \alpha), \quad (11.5)$$

а концентрации образовавшихся ионов будут

$$c_B = \nu_+ \alpha c; \quad c_A = \nu_- \alpha c. \quad (11.6)$$

Из уравнений (11.4)...(11.6) следует, что

$$K_c = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \frac{\alpha^{\nu} c^{\nu-1}}{1 - \alpha}. \quad (11.7)$$

Для бинарного электролита ($\nu = 2$, $\nu_+ = \nu_- = 1$) и

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (11.8)$$

Следовательно,

$$\alpha = -\frac{K_c + \sqrt{K_c^2 + 4K_c c}}{2c}. \quad (11.9)$$

Иногда выражение (11.9) называют законом разведения Оствальда.

Если принять, что $K_c = \text{const}$ и выполняется условие $c \gg K_c$, то $\sqrt{K_c^2 + 4K_c c} \approx \sqrt{4K_c c} \gg K_c$. Тогда из уравнений (11.8) и (11.9) следует, что $\alpha \approx \sqrt{K_c/c}$, т. е. $\alpha \ll 1$.

Если величина концентрации c соизмерима со значением константы диссоциации, то при дальнейшем разбавлении $\alpha \rightarrow 1$. Так, при $K_c = c = 10^{-5}$ степень диссоциации, рассчитанная по (11.9), $\alpha \cong 0,6$.

Нетрудно установить связь между изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации α . С одной стороны, общее число частиц равно ic , а с другой стороны, из уравнений (11.5) и (11.6) следует, что

$$ic = c(1 - \alpha) + (\nu_+ + \nu_-)\alpha c. \quad (11.10)$$

Тогда

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (11.11)$$

Определяя экспериментально осмотическое давление или понижение температуры замерзания раствора, по уравнениям (11.2) и (11.3) можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа i , а затем по (11.11) определить степень диссоциации α и рассчитать константу диссоциации K_c . Величину K_c также можно определить, используя кондуктометрический (глава 13) и потенциометрический (глава 12) методы. Рассчитанные разными методами K_c хорошо согласуются друг с другом, что служит убедительным доказательством справедливости электролитической теории Аррениуса для слабых электролитов.

Ионы в растворе могут существовать вследствие их взаимодействия с молекулами растворителя. Если растворитель полярный, то его молекулы обладают постоянным дипольным моментом и коэффициентом поляризуемости. Чем больше эти величины, тем сильнее взаимодействие ион — диполь и ион — индуцированный диполь (раздел 4.2). Число молекул растворителя, прочно связанных с ионом, называется числом первичной сольватации (гидратации, если растворитель вода) иона. Радиус сольватированного (гидратированного) иона может быть значительно больше, чем радиус «голого» иона, поэтому ионы в растворе не могут подойти друг к другу на близкие расстояния. Кроме того, в полярном растворителе закон Кулона следует записать как

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}, \quad (11.12)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

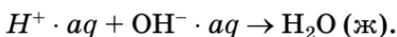
Для воды при $T = 298 \text{ К}$ $\epsilon = 78,25$. Таким образом, силы взаимодействия между ионами в воде во много раз меньше, чем в вакууме, что и обуславливает их существование в растворе.

Сильным электролитом, как уже упоминалось ранее, называют вещество, полностью диссоциирующее при любых концентрациях в растворе. На полную диссоциацию сильных электролитов указывают некоторые экспериментальные факты.

1. В случае сильных электролитов константы электролитической диссоциации, вычисленные разными методами (термодинамическим, кондуктометрическим, потенциометрическим), отличаются друг от друга. Кроме того, рассчитанные по уравнениям (11.2), (11.3) и (11.11) константы сильно зависят от концентрации электролита. Так, например, константа диссоциации KCl при $c = 0,001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ равна $4,56 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, а при $c = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ равна $0,534 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, т. е. константа изменяется более чем в 10 раз. Следовательно, теория электролитической диссоциации Аррениуса неприменима к сильным электролитам.

2. В ионных кристаллах (NaCl, KF) в узлах кристаллической решетки находятся ионы (раздел 1.3). Так как молекулы в кристаллах отсутствуют, то еще менее вероятно их появление в растворе, где силы взаимодействия между ионами в десятки раз меньше.

3. Установлено, что реакция нейтрализации одного моля сильной одноосновной кислоты (HCl, HNO₃) щелочью (NaOH, KOH и др.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается практически одинаковым экзотермическим тепловым эффектом $-55,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Это можно объяснить только тем, что эти кислоты и основания полностью диссоциированы и тепловой эффект соответствует реакции образования воды:



Выводы. В растворе слабого электролита присутствуют как ионы, так и нейтральные молекулы. Количество ионов и молекул можно рассчитать, если известна константа электролитической диссоциации. Сильный электролит в растворе диссоциирует полностью. Отклонение изотонического коэффициента i от числа ионов в растворе ν обусловлено не наличием нейтральных молекул в растворе, а электростатическим взаимодействием ионов.

11.2. СРЕДНЯЯ ИОННАЯ АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Классическая теория растворов уподобляет ионы в растворе частицам, которые перемещаются в гомогенной среде примерно таким же образом, как частицы газа в замкнутом объеме. Кулоновские силы взаимодействия, в отличие от других сил (раздел 4.2), являются дальнедействующими и поэтому оказывают влияние на свойства раствора даже в области низких концентраций сильного электролита. Это обуславливает отклонение свойств раствора электролита от свойств идеального раствора. Величина, учитывающая это отклонение, называется коэффициентом активности электролита. Он подобен коэффи-

циенту летучести, который учитывает взаимодействие между молекулами реального газа, отсутствующее в идеальном газе (раздел 6.5).

В силу электронейтральности (уравнение (11.1)) нельзя получить раствор, содержащий только ионы одного знака и, следовательно, нельзя определить экспериментально активность или коэффициент активности отдельно катионов или анионов. Но это не так и важно, так как в практически значимые уравнения (например, в выражение для ЭДС гальванического элемента) входят не активности отдельных ионов, а их произведение $a_+^{v_+} a_-^{v_-}$. Поэтому для растворов электролитов вводят понятие средней ионной активности и соответственно среднего ионного коэффициента активности.

Если молекула электролита диссоциирует на v_+ катионов и v_- анионов, то средняя ионная активность электролита

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v_+ + v_-}, \quad (11.13)$$

где a_+ и a_- — активности катионов и анионов соответственно; $v = v_+ + v_-$ — общее число ионов, образовавшихся при диссоциации одной молекулы.

Например, для раствора CdCl_2

$$a_{\pm} = (a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}.$$

Для отдельных ионов, находящихся в растворе, можно записать:

$$a_+ = \gamma_+ v_+ m; \quad a_- = \gamma_- v_- m, \quad (11.14)$$

где m — моляльность электролита; γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона. Тогда из уравнений (11.13) и (11.14) следует, что

$$a_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} \gamma_{\pm} m$$

и

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}. \quad (11.15)$$

Коэффициент γ_{\pm} называют средним ионным коэффициентом активности.

Электролит называют симметричным, если при его диссоциации $\nu_+ = \nu_- = 1$. В этом случае

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m. \quad (11.16)$$

Если при диссоциации электролита $\nu_+ \neq \nu_-$, то такой электролит называют несимметричным.

Для раствора CdCl_2 ($\nu_+ = 1$ и $\nu_- = 2$) и H_2SO_4 ($\nu_+ = 2$ и $\nu_- = 1$) средняя ионная активность вычисляется по формуле

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} m = 1,59 \gamma_{\pm} m.$$

Для раствора AlCl_3 ($\nu_+ = 1$ и $\nu_- = 3$)

$$a_{\pm} = \sqrt[4]{27} \gamma_{\pm} m \approx 2,28 \gamma_{\pm} m.$$

Значение коэффициента активности зависит от того, в каких единицах выражается концентрация электролита. Если концентрация электролита выражена в моль·л⁻¹, то коэффициент активности обозначается f_{\pm} . В разбавленных водных растворах $m \cong c$ и соответственно $\gamma_{\pm} \cong f_{\pm}$. Для неводных растворителей $\gamma_{\pm} \neq f_{\pm}$.

Для химического потенциала μ симметричного электролита можно записать:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a_{\pm} = \mu^{\circ} + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (11.17)$$

Из уравнения (11.17) видно, что $\mu = \mu^{\circ}$, если $m = 1$, $\gamma_{\pm} = 1$ и $a_{\pm} = 1$, т. е. в качестве стандартного состояния выбирается гипотетический (реально несуществующий) раствор. По аналогии с реальными газами (раздел 6.5) процесс реализации стандартного состояния можно представить состоящим из нескольких стадий.

1. Реальный раствор при $T = \text{const}$ разбавляется от концентрации m до очень низкой концентрации. Предполагается, что в бесконечно разбавленном растворе, когда расстояние между ионами очень велико, взаимодействием ион — ион можно пренебречь и такой раствор можно рассматривать как идеальный, т. е. в таком растворе $\gamma_{\pm} = 1$ и $a_{\pm} = m$.

2. Далее мысленно проводится разряд ионов с зарядом $z_i e$, что не приводит к изменению свойств идеального

раствора. Работу, связанную с этим процессом, легко рассчитать по уравнению Борна:

$$W_1 = \int_{z_i e}^0 \psi_1 dq = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i}, \quad (11.18)$$

где ψ_1 — потенциал, создаваемый заряженной сферой с радиусом r_i ; dq — изменение заряда; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

3. Полученный гипотетический идеальный раствор, содержащий нейтральные частицы, концентрируется от $m \cong 0$ до $m = 1$ (стандартное состояние). Если зарядить частицы в этом растворе, то получим реальный раствор, который характеризуется химическим потенциалом μ и активностью a_{\pm} .

Для растворителя, в частности, например, для воды, выбирается стандартное состояние, соответствующее чистому веществу, когда $X = 1$, $\gamma = 1$ и $a = 1$. Такой выбор стандартного состояния для электролита и растворителя называется несимметричным.

Среднюю ионную активность и коэффициент активности экспериментально определяют несколькими методами: по понижению температуры замерзания раствора, по повышению температуры кипения раствора, по давлению насыщенного пара над раствором, по растворимости трудно растворимых соединений и т. д. Основным же экспериментальным методом определения a_{\pm} является измерение ЭДС гальванического элемента без переноса (глава 12).

Полученные экспериментальные данные позволили установить некоторые закономерности. Так, Бренстед обнаружил, что для 1–1-зарядных электролитов при $c \leq 0,01$ моль·л⁻¹ в водном растворе выполняется эмпирическое соотношение

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5\sqrt{c}. \quad (11.19)$$

Из уравнения (11.19) следует, что с увеличением концентрации γ_{\pm} убывает, т. е. становится меньше единицы. В целом же было найдено, что величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора I . По определению

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (11.20)$$

где m_i — моляльность i -го иона; z_i — его заряд. Если концентрация ионов выражается в моль·л⁻¹, то ионную силу также будем обозначать буквой I .

Ионная сила раствора зависит от концентрации всех ионов, входящих в состав электролита. Так, в растворе NaCl при $m = 0,1$ моль·кг⁻¹

$$I_m = \frac{1}{2}(0,1 + 0,1) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1},$$

а в растворе CuCl₂ с такой же концентрацией

$$I_m = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1) = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Было установлено, что по мере увеличения ионной силы раствора коэффициенты активности сначала убывают до какой-то величины, а затем начинают возрастать, т. е. зависимость γ_{\pm} от I_m проходит через минимум.

Выводы. Для расчета средней ионной активности симметричного электролита достаточно знать концентрацию электролита и средний ионный коэффициент активности. Если же электролит несимметричный, то в формулу для расчета γ_{\pm} необходимо ввести поправку, численное значение которой зависит от числа катионов и анионов, образующих электролит. В бесконечно разбавленном растворе электролита γ_{\pm} принимается равным единице. Величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора.

11.3.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

Теория Дебая — Хюккеля ставит и пытается решить задачу, связанную с вычислением коэффициентов активности отдельных ионов при различных концентрациях сильного электролита. В ее основе лежит термодинамическое уравнение (11.17), которое можно записать в виде

$$\Delta\mu_i = \mu - \mu_{ид} = RT \ln \gamma_i. \quad (11.21)$$

Из этого уравнения следует, что параметр $RT \ln \gamma_i$ характеризует работу, связанную с переносом одного γ -моля ионов из идеального раствора в реальный раствор. По определению (раздел 6.5)

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial(\Delta G_i)}{\partial n_i}. \quad (11.22)$$

Для вычисления изменения энергии Гиббса ΔG_i рассматривается следующая модель процесса. При $m \rightarrow 0$ происходит процесс удаления зарядов с ионов, при этом затрачивается работа W_1 , которая вычисляется по уравнению (11.18). Раствор, содержащий незаряженные частицы, обладает свойствами идеального раствора. Затем концентрацию раствора увеличивают до m , при этом тепло не выделяется и не поглощается. При концентрации m ионы вновь заряжаются и идеальный раствор превращается в реальный. Соответствующую работу W_2 вычисляют по уравнению

$$W_2 = \int_0^{z_i e} \psi_k dq. \quad (11.23)$$

В это уравнение входит электростатический потенциал ψ_k в точке, где находится центр выбранного иона, и который создается всеми ионами, находящимися в растворе.

Изменение энергии Гиббса, соответствующее переходу из идеального раствора в реальный, можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_i = W_1 + W_2. \quad (11.24)$$

Следовательно, задача сводится к нахождению потенциала ψ_k . Для решения этой задачи вводится представление об ионной атмосфере. Если бы в растворе отсутствовало тепловое движение, то ионы располагались бы так же, как в ионном кристалле (раздел 1.3). Каждый катион был бы окружен определенным числом анионов, и каждый анион — определенным числом катионов. Тепловое движение разрушает такую решетку, но все-таки можно утверждать, что вокруг катиона преимущественно группируются анионы (рис. 11.1) и наоборот.

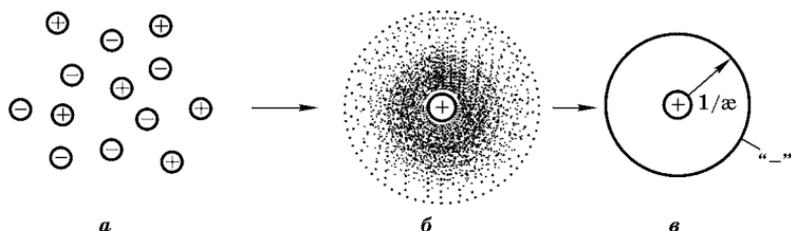


Рис. 11.1
Распределение зарядов в ионной атмосфере:

a — в реальной ионной атмосфере; *б* — в модели с размазанным зарядом; *в* — в модели сферического конденсатора.

Выбор центрального иона является условным, т. е. каждый ион можно рассматривать в качестве центрального иона и в то же время входящего в состав ионной атмосферы других ионов. Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются в пространстве. В результате ионную атмосферу можно представить в виде облака размазанного заряда, плотность которого уменьшается по мере удаления от центрального иона. В то же время ионную атмосферу можно рассматривать как заряженную сферу с радиусом $r = 1/\alpha$, за пределами которого энергия теплового движения больше, чем энергия кулоновского взаимодействия, вследствие чего за пределами ионной атмосферы движение ионов считается хаотичным.

Уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\psi_k}{dr^2} + \frac{e}{r} \frac{d\psi_k}{dr} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (11.25)$$

связывает объемную плотность заряда ρ с потенциалом ψ_k .

Для решения этого уравнения и нахождения значения потенциала ψ_k в теории были сделаны следующие допущения:

- 1) собственным размером ионов пренебрегают;
- 2) растворитель рассматривается как континуум (бесструктурный диэлектрик), характеризующийся диэлектрической проницаемостью чистого растворителя;
- 3) предполагается, что $z_i e \ll kT$.

Сделанные допущения справедливы только для разбавленных растворов сильных электролитов. В результате совместного решения уравнений (11.21)...(11.25) было получено

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (11.26)$$

где $A = \text{const}$, численное значение которой зависит от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры; γ_i — коэффициент активности i -го иона.

Как уже упоминалось ранее, экспериментальными методами нельзя определить коэффициент активности отдельного иона. Поэтому по формуле (11.15) с учетом условия электронейтральности (11.1) вычисляется средний ионный коэффициент активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+ z_- \sqrt{I}. \quad (11.27)$$

Для водных растворов при $T = 298 \text{ K}$ $A = 0,509$, если концентрация, входящая в ионную силу раствора выражена в моль·л⁻¹. В уравнении (11.27) заряды ионов берутся по абсолютной величине. Очевидно, что для 1–1-зарядного электролита уравнение (11.27) совпадает с эмпирическим уравнением Бренстеда (11.19).

Сопоставление рассчитанных по (11.27) коэффициентов активности с экспериментальными величинами показывает, что заметные расхождения начинаются уже при концентрации $c = 0,005$ моль·л⁻¹, т. е. уравнение (11.27) справедливо только в области очень разбавленных растворов. Этого следовало ожидать, учитывая те допущения, которые были сделаны при создании теории.

Во втором приближении теории Дебая — Хюккеля учитываются собственные размеры ионов, т. е. считается, что электрические центры двух ионов могут сблизиться друг с другом только на расстояние a . Тогда окончательный результат для среднего ионного коэффициента активности имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}. \quad (11.28)$$

В водном растворе при $T = 298$ К константа $B = 0,3287$ (\AA^{-1}) моль $^{-1/2}$ ·л $^{-1/2}$, если расстояние a выражено в ангстремах (\AA), а концентрация — в моль·л $^{-1}$.

Так как в растворах ионы сольватированы (гидратированы), то не известно истинное значение параметра a . Как правило, величина $a \sim (3 \dots 5)$ \AA . Тогда для всех ионов параметр $aB \cong 1$ и уравнение (11.28) можно записать в виде

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (11.29)$$

Уравнение (11.29) хорошо описывает зависимость γ_{\pm} от \sqrt{I} для многих электролитов вплоть до $I = 0,1$ моль·л $^{-1}$. Проведем анализ уравнения (11.29). Если $\sqrt{I} \ll 1$, то выражение (11.29) перейдет в уравнение (11.27), соответствующее первому приближению теории. Если же $\sqrt{I} \gg 1$, то значение $\lg \gamma_{\pm}$ стремится к пределу, равному $-z_+ z_- A$ (рис. 11.2).

На рисунке 11.2 приведена опытная зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} .

Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость имеет минимум. Для согласования опытных и расчетных коэффициентов активности зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от ионной силы представляется в виде

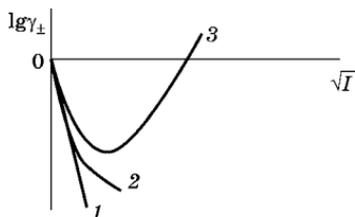
$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + cI, \quad (11.30)$$

где $c = \text{const}$, которая находится из экспериментальных данных.

Уравнение (11.30) позволяет описать зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{I_m}$ вплоть до концентраций $m \sim (1 \dots 2)$ моль·кг $^{-1}$.

Рис. 11.2
Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от корня квадратного из ионной силы раствора для 1-1-зарядного электролита:

1 — первое приближение теории Дебая — Хюккеля; 2 — второе приближение; 3 — экспериментальная зависимость.



В более концентрированных растворах теорию Дебая — Хюккеля использовать нельзя. Во-первых, в концентрированных растворах растворитель нельзя рассматривать как континуум, так как все молекулы растворителя входят в сольватные оболочки ионов. Во-вторых, в концентрированных растворах электролитов ионы могут образовывать различные ассоциаты.

Выводы. Теория Дебая — Хюккеля применима только к очень разбавленным растворам сильных электролитов. Несмотря на это, теория широко используется при анализе экспериментальных данных, относящихся к растворам слабых электролитов, растворам трудно растворимых соединений, при изучении электрической проводимости (глава 13). Теория используется при изучении кинетики химических реакций, происходящих с участием ионов (глава 15) и электрохимических процессов (глава 17).

11.4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ К РАСТВОРАМ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В теории Аррениуса используется практическая константа равновесия K_a , выраженная через концентрации нейтральных молекул и ионов (11.4). Так как при диссоциации слабого электролита образуются ионы, то необходимо учитывать ион — ионное взаимодействие и константу равновесия следует выражать через активности участников реакции электролитической диссоциации. Для слабого электролита ВА термодинамическая константа равновесия

$$K_a = \frac{a_B^{v_+} a_A^{v_-}}{a_{BA}}. \quad (11.31)$$

Для активностей ионов B и A справедливо

$$a_B = v_+ f_B c_B; \quad a_A = v_- f_A c_A, \quad (11.32)$$

где f_B и f_A — коэффициенты активности, соответствующие концентрации, выраженной в моль·л⁻¹.

Так как отличие активности от концентрации обусловлено только ион — ионным взаимодействием, то для ней-

тральных молекул BA коэффициент активности равен единице, и $a_{BA} = c_{BA}$. Из уравнений (11.4), (11.31) и (11.32) следует, что

$$K_a = \frac{c_B^{v_+} c_A^{v_-}}{c_{BA}} f_B^{v_+} f_A^{v_-} v_+^{v_-} v_-^{v_+} = K_c f_B^{v_+} f_A^{v_-} v_+^{v_-} v_-^{v_+}. \quad (11.33)$$

В качестве примера рассмотрим бинарный электролит ($v_+ = v_- = 1$), растворимый в воде при $T = 298$ К. Средний ионный коэффициент активности этого электролита

$$f_{\pm} = (f_B f_A)^{1/2}. \quad (11.34)$$

Из уравнений (11.33) и (11.34) следует, что для бинарного электролита

$$K_a = K_c f_{\pm}^2. \quad (11.35)$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\lg K_c = \lg K_a - 2 \lg f_{\pm}. \quad (11.36)$$

Если константа диссоциации лежит в пределах $10^{-4} \dots 10^{-6}$, то концентрация ионов в растворе мала и можно использовать первое приближение теории Дебая — Хюккеля для водных растворов:

$$\lg f_{\pm} = -0,5\sqrt{I}. \quad (11.37)$$

Так как степень диссоциации электролита равна α , то ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\alpha c + \alpha c) = \alpha c. \quad (11.38)$$

Из уравнений (11.36)...(11.38) следует, что

$$\lg K_c = \lg K_a + \sqrt{\alpha c}, \quad (11.39)$$

т. е. зависимость $\lg K_c$ от $\sqrt{\alpha c}$ должна быть линейной с наклоном, равным единице. Экстраполируя значения $\lg K_c$ на $c \rightarrow 0$, можно найти термодинамическую константу равновесия.

Измерения в водных растворах слабых органических кислот подтвердили вывод о линейной зависимости $\lg K_c$ от $\sqrt{\alpha c}$ с наклоном, предсказываемым теорией Дебая — Хюккеля, и позволили найти термодинамические константы электролитической диссоциации этих соединений.

11.5. АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ

Н. Бьеррум и В. К. Семенченко указали, что в теории Дебая — Хюккеля не учитывается возможность приближения катиона и аниона на такие расстояния, при которых энергия их электростатического взаимодействия будет больше энергии теплового движения ионов. В результате этого образуется новая частица — ионная пара. Для растворов симметричных электролитов ионная пара незаряжена, но обладает дипольным моментом. В растворах несимметричных электролитов ионные пары несут заряд.

Ионные пары находятся в динамическом равновесии с ионами раствора. Время существования отдельной ионной пары мало. Однако в каждый момент времени часть ионов оказывается связанной в ионные пары. Существование ионных пар подтверждено спектрофотометрическими методами, методами ЭПР и ЯМР.

По аналогии с константой электролитической диссоциации для процесса образования ионных пар $B^+ + A^- \leftrightarrow B^+A^-$ можно записать выражение для константы ассоциации:

$$K_{\text{асс}} = \frac{a_{B^+A^-}}{a_{B^+} a_{A^-}}. \quad (11.40)$$

Константы ассоциации находят, используя кондуктометрический и спектрофотометрический методы. Ионные пары следует отличать от нейтральных молекул, так как ионные пары образованы сольватированными ионами и расстояние между ионами B^+ и A^- больше, чем межъядерное расстояние в обычной молекуле.

Теория Бьеррума указывает, что вероятность образования ионных пар растет с увеличением зарядов ионов и уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

В таблице 11.1 приведены значения констант ассоциации NaBrO_3 в смесях диоксан — вода, в которых можно изменять диэлектрическую проницаемость в широких пределах от $\epsilon = 78,6$ (вода) до $\epsilon = 2,2$ (диоксан).

Таблица 11.1

**Константы ассоциации NaBrO_3
в смесях диоксан — вода**

Содержание диоксана, %	ε	$K_{асс}$
0	78,6	0,5
20	61,9	0,9
40	44,5	2,73
55	31,5	11,8

В настоящее время ионные пары подразделяются на следующие типы:

- сольватированные ионные пары, в которых катион и анион связаны друг с другом через одну молекулу растворителя;
- сольватно разделенные ионные пары, в которых катион и анион разделены несколькими молекулами растворителя;
- ионные тройники типа $B^+A^-B^+$, $A^-B^+A^-$;
- квадрупольные типа $B^+A^-B^+A^-$ и т. д.



ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ
**ТЕРМОДИНАМИКА
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ**

12.1.
**МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ
СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА
И ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — РАСТВОР
ЭЛЕКТРОЛИТА**

При погружении двух металлов в раствор или растворы электролитов между ними возникает разность потенциалов, и при замыкании металлов на внешнее сопротивление можно зарегистрировать протекание во внешней цепи электрического тока. Таким образом, система из двух проводников первого рода — металлов, разделенных проводником второго рода — электролитом, может совершать электрическую работу, т. е. служить источником электрической энергии. Такая электрохимическая система называется гальваническим элементом.

Первый гальванический элемент в 1798 г. создал А. Вольта, предполагавший, что источником электродвижущей силы (ЭДС) является контакт двух металлов. В противовес физической теории ЭДС вскоре возникла химическая теория, согласно которой источником ЭДС является граница раздела металл — электролит, на которой идут химические процессы. Это положение было развито в конце XIX в. Оствальдом и Нернстом, применившим к процессам в элементе термодинамический метод и получившим ряд важных для теории ЭДС уравнений. Бесспорность этих уравнений связана с тем, что детальный механизм процессов неважен при их термодинамическом рассмотрении.

В XX в. в связи с дальнейшим развитием кинетики электродных процессов вопрос о месте возникновения ЭДС и роли скачков потенциала на границах раздела двух фаз в электрохимических системах возник снова. Современ-

ная теория ЭДС принимает во внимание скачок потенциала между двумя металлами — контактную разность потенциалов, но полагает, что основным источником электрической энергии является граница раздела металл — электролит, на которой идут электрохимические реакции. При соприкосновении проводника первого рода (металла) и проводника второго рода (раствора электролита) на границе раздела могут протекать обменные процессы. Простейший случай такой системы — металл в растворе своей соли (Ag в растворе AgNO_3 , Cu в CuSO_4 и т. д.). При погружении металла в раствор электролита, содержащий ионы данного металла, начинается переход ионов из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом, т. е. из кристаллической решетки металла в раствор или наоборот (см. рис. 12.1). Переход ионов металла в раствор приводит к появлению отрицательного заряда на поверхности металла и скоплению положительно заряженных ионов у границы раздела (рис. 12.1a). Обратный переход приводит к тому, что поверхность металла заряжается положительно и анионы из раствора притягиваются к поверхности металла. В обоих случаях образуется так называемый **двойной электрический слой**, который в первом приближении может быть уподоблен электрическому конденсатору, поле которого уравнивает стремление ионов к переходу из одной фазы в другую, возникающее под действием разности химических потенциалов. Плоскость, в которой находятся центры сольватированных ионов $X = d$, называется внешней плоскостью Гельмгольца. Толщина плотной части двойного слоя (поверхностного слоя), состоящего из молекул воды, по разным оценкам составляет 0,3...0,6 нм. В присутствии адсорбированных на электроде органических поверхностно-активных веществ толщина поверхностного слоя возрастает до 0,6...1,5 нм. Центры адсорбированных анионов расположены внутри плотной части двойного слоя, в так называемой внутренней плоскости Гельмгольца. Тепловое движение и градиент концентраций стремятся перевести ионы металла из внешней плоскости Гельмгольца внутрь раствора электролита. Внешняя обкладка конденсатора как бы

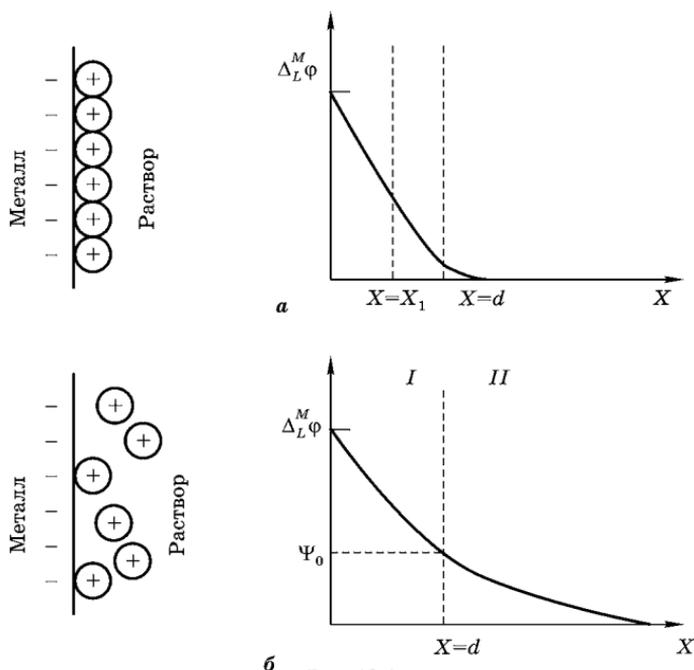


Рис. 12.1

Модель двойного электрического слоя и распределение скачка потенциала в зависимости от расстояния X от поверхности металла:

a — концентрация соли металла в растворе достаточно велика; *б* — концентрация соли мала (область *I* соответствует плотной части двойного слоя, область *II* — диффузной. Плоскость $X = d$ определяет внешнюю плоскость Гельмгольца, плоскость $X = X_1$ соответствует плоскости, в которой находится разряжающийся ион).

размывается (рис. 12.1б). Таким образом, в общем случае двойной слой состоит из плотной части (поверхностный слой) и диффузной части. Потенциал в плоскости Гельмгольца называют ψ_0 -потенциалом.

Положительный или отрицательный заряд поверхности металла замедляет реакцию, способствующую его образованию, и увеличивает скорость обратного процесса. В итоге на границе раздела металл — раствор устанавливается некоторое стационарное состояние, отвечающее равенству скоростей прямого и обратного процессов:



в условиях, близких к равновесным.

Общий скачок потенциала между фазами включает, кроме скачка в ионном двойном слое, контактный и адсорбционный скачки потенциалов. Первый из них связан с тем, что электронное облако частично выходит за пределы металла в раствор. В результате в растворе возникает избыточный отрицательный заряд и появляется скачок потенциала между плоскостями, лежащими в растворе и в металле. Адсорбционный скачок связан с определенным образом ориентированными на поверхности металла диполями растворителя или молекулами поверхностно-активного вещества. Диполи могут быть ориентированы в сторону металла своим отрицательным или положительным полюсом.

Рассмотрим только скачок потенциала в ионном двойном слое, так как именно с его существованием связана зависимость потенциала электрода от концентрации раствора. При переходе заряженной частицы — иона из одной фазы в другую совершается работа против химических и электрических сил.

Следовательно, изменение энергии Гиббса при $P, T = \text{const}$ для переноса одного моля ионов через границу раздела фаз будет

$$d\tilde{G}_T = \Delta\mu_i + zF\Delta_L^M\varphi. \quad (12.2)$$

В уравнении (12.2) $\Delta_L^M\varphi = \varphi^M - \varphi^L$ — скачок потенциала между металлом M и раствором L , равный разности внутренних потенциалов фаз (гальвани-потенциал). Внутренний потенциал φ отвечает работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме вглубь данной фазы; μ_i — химический потенциал; $\tilde{\mu}_i$ — электрохимический потенциал, используемый при термодинамическом описании процессов, в которых участвуют заряженные частицы; \tilde{G} — электрохимическая энергия Гиббса, зависящая, кроме давления, температуры и состава, от потенциала электрического поля:

$$d\tilde{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i z\varphi dn_i. \quad (12.3)$$

По аналогии с химическим потенциалом

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} . \quad (12.4)$$

Из уравнения (12.3) следует, что

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n} = \mu_i + z_i F \varphi . \quad (12.5)$$

При равновесии между металлом и раствором электрохимические потенциалы всех компонентов во всех фазах равны:

$$\tilde{\mu}_i^M = \tilde{\mu}_i^L, \quad (12.6)$$

и, следовательно,

$$\mu_i^M + z_i F \varphi^M = \mu_i^L + z_i F \varphi^L. \quad (12.7)$$

Таким образом, скачок потенциала на границе раздела металл — раствор при равновесии:

$$\Delta_L^M \varphi = \varphi^M - \varphi^L$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_L^M \varphi &= \frac{\mu_i^L - \mu_i^M}{z_i F} = \\ &= \frac{\mu_i^{oL} - \mu_i^{oM}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^L}{a_i^M} \right). \end{aligned} \quad (12.8)$$

В этом выражении μ_i^{oM} и a_i^M — стандартный химический потенциал и активность ионов в металле (активность восстановленной формы a_{Red}); μ_i^{oL} и a_i^L — в растворе (активность окисленной формы a_{Ox}).

При $a_i^M = a_i^L = 1$

$$\Delta_L^M \varphi^o = \frac{\mu_i^{oL} - \mu_i^{oM}}{z_i F} = \text{const}$$

и

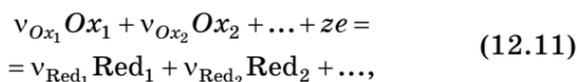
$$\Delta_L^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right). \quad (12.9)$$

Если проводник первого рода — чистый металл, то для такого типа электродов $a_i^M = 1$ и

$$\Delta_L^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (12.10)$$

Последнее уравнение, в которое вместо активности потенциалопределяющих ионов в растворе $a_{M^{z+}}$ (заменяемой обычно средней ионной активностью электролита) входила концентрация, было впервые выведено Нернстом и называется **уравнением Нернста**.

В общем случае, если на электроде протекает обратимая реакция



где v_{Ox} — стехиометрические коэффициенты окисленных (Ox_i); v_{Red} — восстановленных (Red) форм веществ, то при равновесии

$$\Delta_L^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{Ox_1}^{v_{Ox_1}} a_{Ox_2}^{v_{Ox_2}} \dots}{a_{Red_1}^{v_{Red_1}} a_{Red_2}^{v_{Red_2}} \dots}. \quad (12.12)$$

Таким образом, величина скачка потенциала на границе раздела металл — раствор электролита зависит от активности (концентрации) потенциалопределяющих веществ.

Вывод. Величина скачка потенциала на границе раздела металл — раствор электролита зависит от активности (концентрации) потенциалопределяющих веществ. Недостаток уравнения (12.12) в том, что скачок потенциала $\Delta_L^M \varphi$ нельзя измерить экспериментально, и, следовательно, использовать это уравнение на практике нельзя.

12.2. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Любая электрохимическая система состоит из твердых металлических фаз (электроды и токоподводы), жидких фаз (растворы или расплавы электролитов, примыкающие к электродам) и газовой фазы, граничащей с растворами и электродами. На границе раздела всех фаз существуют

скачки потенциалов, непосредственно измерить которые невозможно. Это обусловлено тем, что одновременно с электрической работой переноса элементарного электрического заряда из одной фазы в другую совершается химическая работа, связанная с разными химическими потенциалами элементарной частицы электричества (электрона) в различных фазах. Определить можно только общий эффект, отвечающий изменению электрохимического потенциала, но не отдельных его слагаемых.

ЭДС (напряжение) всей электрохимической системы E можно измерить непосредственно, так как это **разность потенциалов между точками, лежащими в одной и той же фазе** — металле или вакууме

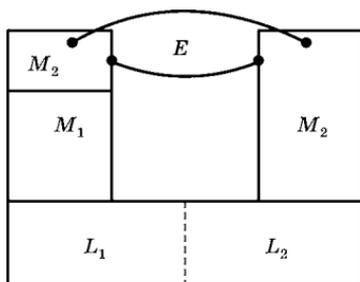


Рис. 12.2
Схематическое изображение
гальванического элемента

у поверхности металла. На рисунке 12.2 приведено схематичное изображение простейшей электрохимической системы, содержащей два металла M и два раствора L . ЭДС такой правильно разомкнутой электрической цепи (т. е. начинающейся и заканчивающейся одним и тем же металлом M) равна сумме всех скачков потенциала по направлению сле-

ва направо (так как в правильно разомкнутой электрической цепи положительное электричество движется против часовой стрелки):

$$E = \chi_B^{M_2} + \Delta_{M_2}^{M_1} \phi + \Delta_{M_1}^{L_1} \phi + \Delta_{L_1}^{L_2} \phi + \Delta_{L_2}^{M_2} \phi + \chi_{M_2}^B, \quad (12.13)$$

где χ — **поверхностный потенциал** между металлом и вакуумом, отвечающий работе переноса отрицательного элементарного заряда из точки в вакууме, расположенной в непосредственной близости от поверхности данной фазы, в глубину фазы.

Скачки потенциала на границе металла и вакуума (воздуха) равны по величине и обратны по знаку ($\chi_B^{M_2} = -\chi_{M_2}^B$) и, следовательно, не входят в окончательное выражение для ЭДС:

$$E = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_1}^{L_2} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi. \quad (12.14)$$

Если заменить $\Delta_{M_1}^{L_1} \varphi$ на равный по абсолютной величине и обратный по знаку $\Delta_{L_1}^{M_1} \varphi$, а $\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi$ представить как разность двух внутренних потенциалов металлов $\varphi^{M_1} - \varphi^{M_2}$, тогда

$$E = (\Delta_{L_2}^{M_2} \varphi - \varphi^{M_2}) - (\Delta_{L_1}^{M_1} \varphi - \varphi^{M_1}) + \Delta_{L_1}^{L_2} \varphi, \quad (12.15)$$

где $\Delta_{L_1}^{L_2} \varphi$ — скачок потенциала между двумя жидкостями.

Жидкостный, или диффузионный, потенциал во многих случаях близок к нулю. В этом случае ЭДС элемента будет просто равна разности абсолютных потенциалов E^{ab} положительного и отрицательного электродов, так как принято считать ЭДС положительной величиной:

$$E = E_{(+)}^{ab} - E_{(-)}^{ab}. \quad (12.16)$$

Из сравнения выражений (12.15) и (12.16) следует, что абсолютный потенциал электрода включает в себя, кроме скачка потенциала на границе раздела металл — раствор, еще внутренний потенциал металла (составную часть разности потенциалов между двумя металлами). Так, например, ЭДС элемента Даниэля — Якоби



равна

$$E = (\Delta_{\text{CuSO}_4}^{\text{Cu}} \varphi - \varphi^{\text{Cu}}) - (\Delta_{\text{ZnSO}_4}^{\text{Zn}} \varphi - \varphi^{\text{Zn}}). \quad (12.17)$$

Запись медно-цинкового элемента является общепринятой: слева находится отрицательный электрод, справа — положительный, металл и раствор разделяются вертикальной чертой. Двойная черта в середине показывает, что диффузионный потенциал на границе раздела растворов устранен, иначе вместо нее используется пунктир:



Вместо солей в растворах могут быть указаны потенциалопределяющие ионы:



Предполагается, что на концах цепи находятся одинаковые металлы, т. е. имеется граница $\text{Zn}|\text{Cu}$, но в схематической записи элемента это обычно опускается. В реальных гальванических элементах в качестве таких металлов выступают медные проводники, используемые для измерения ЭДС.

Нужно отметить, что ЭДС элементов, составленных из двух газов или окислительно-восстановительных электродов (см. раздел 12.4) с одинаковыми металлами (например, Pt), не включают в себя скачок потенциала $\Delta_{M_1}^{M_2}$ ф.

Выводы. При записи гальванического элемента принято слева записывать отрицательный электрод, а справа — более положительный электрод.

ЭДС гальванического элемента всегда должна быть положительной величиной. В выражение для ЭДС (уравнения (12.15) и (12.17)) входят значения абсолютных потенциалов электродов, которые нельзя непосредственно измерить.

12.3. РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОДА. ВОДОРОДНАЯ ШКАЛА ПОТЕНЦИАЛОВ

Скачок потенциала на границе раздела металл — раствор и внутренний потенциал металла определить невозможно, потому и абсолютный потенциал электрода $E^{\text{аб}}$ измерить нельзя. Принято измерять потенциалы электродов относительно одного и того же электрода сравнения, потенциал которого условно принят за нуль шкалы потенциалов.

Обычно в качестве универсального электрода сравнения используется стандартный водородный электрод $\text{H}^+|\text{H}_2$, Pt ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$; $a_{\text{H}^+} = 1$) (см. разделы 12.4 и 12.5).

Таким образом, потенциалом электрода $L_1|M_1$ в водородной шкале называется ЭДС элемента, состоящего из стандартного водородного электрода (слева) и исследуемого электрода (справа) (12.15):

$$\begin{aligned}
 & \text{Pt, } | \text{H}_2 | \text{HCl} || \text{L}_1 | \text{M}_1 | \text{Pt}; \\
 & P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}; \quad a_{\text{H}^+} = 1; \\
 & E_1 = (\Delta_{\text{L}_1}^{M_1} \varphi - \varphi^{M_1}) - (\Delta_{\text{HCl}}^{\text{Pt}} \varphi - \varphi^{\text{Pt}}). \quad (12.18)
 \end{aligned}$$

Для электрода $\text{L}_2 | \text{M}_2$ потенциал в водородной шкале равен ЭДС элемента:

$$\begin{aligned}
 & \text{Pt, } \text{H}_2 | \text{HCl} || \text{L}_2 | \text{M}_2 | \text{Pt}; \\
 & P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}; \quad a_{\text{H}^+} = 1; \\
 & E_2 = (\Delta_{\text{L}_2}^{M_2} \varphi - \varphi^{M_2}) - (\Delta_{\text{HCl}}^{\text{Pt}} \varphi - \varphi^{\text{Pt}}). \quad (12.19)
 \end{aligned}$$

ЭДС элемента $\text{M}_2 | \text{M}_1 | \text{L}_1 || \text{L}_2 | \text{M}_2$ (см. рис. 12.2) равна разности потенциалов электродов:

$$E = E_2 - E_1 = (\Delta_{\text{L}_2}^{M_2} \varphi - \varphi^{M_2}) - (\Delta_{\text{L}_1}^{M_1} \varphi - \varphi^{M_1}), \quad (12.20)$$

что совпадает с уравнением (12.15), если $\Delta_{\text{L}_1}^{\text{L}_2} \varphi = 0$.

Таким образом, от использования относительных (т. е. измеренных относительно какого-либо электрода сравнения), а не абсолютных потенциалов выражение для ЭДС гальванического элемента не меняется.

Равновесный потенциал электрода $\text{L} | \text{M}$, на котором установилось равновесие в соответствии с реакцией (12.1), с учетом уравнений (12.10) и (12.18) равен

$$\begin{aligned}
 E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} &= -\Delta_{\text{HCl}}^{\text{Pt}} \varphi + \varphi^{\text{Pt}} - \varphi^{M_1} + \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} = \\
 &= E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}, \quad (12.21)
 \end{aligned}$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода в водородной шкале. $E^0 = E$ при $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ (здесь $a_{\text{M}^{z+}} = 1$).

В общем случае, когда на электроде идет реакция (12.11), выражение для равновесного потенциала имеет следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{\Pi a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}, \quad (12.22)$$

где символ Π обозначает произведение активностей.

Выводы. Замена абсолютных потенциалов электродов на потенциалы, измеренные относительно выбранного электрода сравнения, не сказывается на величине ЭДС гальванического элемента. Уравнение (12.22) позволяет, если известна электродная реакция и стандартный потенциал, рассчитать величину равновесного потенциала электрода в водородной шкале.

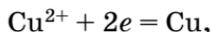
12.4. ВЫРАЖЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Все разновидности электродов можно условно разделить на четыре типа: **первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные** (редокс) и **ионно-обменные**.

Электроды первого рода, в свою очередь, разделяют на электроды, **обратимые относительно катиона** или **относительно аниона** (потенциалоопределяющим ионом является катион или анион). Электроды первого рода могут быть металлические, амальгамные и газовые. Примером металлического электрода является металл в растворе своей соли (Cu в растворе CuSO_4 и др.). Эта система схематично может быть записана следующим образом:



На таком электроде идет реакция (принято записывать ее в направлении процесса электровосстановления):



и в соответствии с формулой (12.21) или (12.22) его равновесный потенциал будет

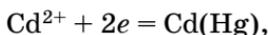
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (12.23)$$

так как активность металлической меди $a_{\text{Cu}} = 1$.

В случае амальгамного электрода активность восстановленной формы уже не единица, а равна активности (концентрации) металла в амальгаме. Таким образом, на электроде



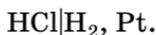
протекает реакция



и равновесный потенциал его подчиняется уравнению

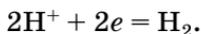
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(Hg)}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(Hg)}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd(Hg)}}}. \quad (12.24)$$

Примером газовых электродов, обратимых относительно катиона, является водородный электрод:



Его основой является благородный металл (Pt) с настолько прочной кристаллической решеткой, что он не может посылать свои ионы в раствор (или, вернее, скорость этого процесса ничтожна). В отсутствие растворенных газов и ионов данного металла на нем не возникает ионного скачка потенциала, отвечающего равновесию с раствором (идеально поляризуемый электрод). Если же поверхность такого металла может адсорбировать молекулы, атомы или ионы веществ, имеющих в растворе и способных восстанавливаться или окисляться, то на нем возможно установление равновесия с раствором.

В случае водородного электрода платина погружается в раствор, содержащий ионы водорода, и омывается газобразным водородом, который адсорбируется на ее поверхности, в результате чего и устанавливается равновесие



На металле газового электрода не должно идти больше никаких процессов, иначе потенциал его не будет отвечать данной реакции. Обычно для увеличения истинной поверхности такой электрод электролитическим способом покрывают слоем платиновой (или палладиевой) черни. Кроме инертности по отношению к другим реакциям, носитель газового электрода должен обладать высокой каталитической активностью в протекающем на нем процессе, иначе равновесие на таком электроде (и его

потенциал) будет устанавливаться в течение слишком большого времени. Именно поэтому в качестве носителей водородного электрода используется платина, хорошо адсорбирующая водород, а не золото.

Потенциал водородного электрода:

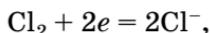
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}.$$

При небольших давлениях водорода $a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}$, и так как $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, то

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (12.25)$$

Электроды, обратимые относительно аниона, бывают газовыми ($\text{HCl}|\text{Cl}_2$, Pt) и кристаллическими ($\text{KI}|\text{I}_2$ (кр) Pt).

Реакция, протекающая на хлорном электроде:



а его равновесный потенциал

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}.$$

При условии $a_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 1$ атм

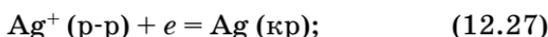
$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (12.26)$$

Сравнение выражений для потенциала электродов, обратимых относительно катиона (12.23) и аниона (12.26), показывает, что для первых потенциал при повышении концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе сдвигается в положительную сторону, а для вторых — в отрицательную.

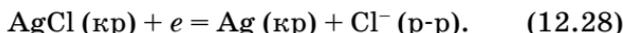
Электроды второго рода состоят из металла, его трудно растворимого соединения и раствора, в котором содержатся ионы, общие с этим соединением. Например, хлор-серебряный электрод $\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$; каломельный электрод $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$.

В случае электродов второго рода возможно протекание реакции по двум механизмам:

- жидкофазному:



- твердофазному:



Таким образом, данный электрод обратим как относительно катионов Ag^+ , так и относительно анионов Cl^- , и выражение для равновесного потенциала может быть выведено двумя способами. Однако результат будет одинаков, так как концентрации катиона и аниона в растворе над $\text{AgCl} (\text{кр})$ связаны произведением растворимости труднорастворимого соединения L .

Для реакции (12.27)

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+ (\text{p-p})} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \end{aligned} \quad (12.29)$$

так как

$$a_{\text{Ag}^+ (\text{p-p})} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Для реакции (12.28) справедливо

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \end{aligned} \quad (12.30)$$

так как $a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}} = 1$.

Из сравнения выражений (12.29) и (12.30) очевидно, что

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}}.$$

Электроды второго рода обладают хорошо воспроизводимым и устойчивым потенциалом и используются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения. В кислых и нейтральных растворах, кроме хлорсеребряно-

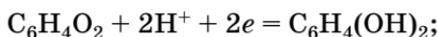
го и каломельного, используется еще ртутно-сульфатный электрод $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$, в щелочных обычно применяют оксидно-ртутный электрод $\text{KOH}|\text{HgO}|\text{Hg}$.

Окислительно-восстановительные (редокс) электроды состоят из инертного металла (Pt, Au), опущенного в раствор, содержащий ионы или соединения разной степени окисленности, способные переходить друг в друга. Например, $M^{Z_1}, M^{Z_2}|\text{Pt}$ или хингидронный электрод $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+|\text{Pt}$.

В любом случае потенциал такого электрода может быть рассчитан по уравнению (12.22). В частности, потенциал электрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$, на котором идет реакция $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$, будет

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (12.31)$$

В реакции на хингидронном электроде участвуют продукты распада хингидрона — эквимолекулярного соединения хинона и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. В растворе межмолекулярная связь разрывается и хингидрон распадается на молекулу хинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) и молекулу гидрохинона ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). На инертном (платиновом, золотом) электроде между ними устанавливается окислительно-восстановительное равновесие с участием ионов водорода, в связи с чем потенциал электрода зависит от pH раствора:



$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

В кислых и нейтральных растворах активности хинона и гидрохинона одинаковы, поэтому

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = E_{\text{ХГ}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}. \quad (12.32)$$

Ионообменные (или ионоселективные) электроды отличаются от других тем, что электроны не участвуют в потенциалоопределяющей реакции, идущей на границе

раздела ионит — раствор электролита (два проводника второго рода). В ионитах подвижными являются обычно ионы только одного знака (анионы или катионы), и их обмен с раствором определяет величину потенциала электрода. Ионообменными свойствами обладают некоторые природные искусственные силикаты (цеолиты), щелочно-силикатные стекла, органические смолы и т. д. На основе полупроницаемых мембран из этих материалов, обладающих повышенной избирательностью по отношению к определенному типу ионов, изготавливают электроды, позволяющие определить активность данных ионов. В случае катионообменной мембраны с фиксированными анионами, разделяющей два раствора, содержащих катионы в различных концентрациях, мембранный потенциал складывается из скачков потенциала, отвечающих равновесию «свободных» и «связанных» ионов на обеих сторонах мембраны, и диффузионного потенциала, связанного с наличием градиента концентрации диффундирующих через мембрану ионов (раздел 12.7). Величина диффузионного потенциала, как показывает опыт, во многих случаях незначительна и может не учитываться.

Наиболее широкое распространение получили стеклянные электроды, основной частью которых является тонкая мембрана из стекла (рис. 12.3).

В случае стеклянного электрода происходит переход катионов щелочного металла из стекла в раствор:



При протекании этой реакции на поверхности стекла появляются отрицательные заряды, а около поверхности находятся катионы M^+ . Следовательно, возникает двойной

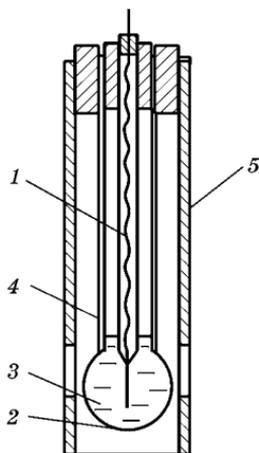
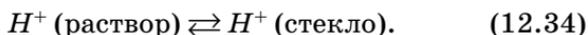


Рис. 12.3
Устройство стеклянного электрода:

1 — внутренний электрод;
2 — мембрана; 3 — внутренний раствор; 4 — толстостенная трубка; 5 — защитная трубка для шарикового электрода.

электрический слой и скачок потенциала на границе раздела стекло — раствор. Этот скачок потенциала препятствует переходу катионов из стекла в раствор и способствует обратному процессу. В результате возникает подвижное равновесие, характеризующее реакцию (12.33). В водном растворе всегда находятся катионы H_3O^+ . Протон из раствора может переходить на свободное место в стекле, т. е., кроме реакции (12.33), возможно протекание реакции



Чем больше концентрация H_3O^+ в растворе, тем больше катионов H^+ перейдет в стекло. Это приводит к изменению скачка потенциала на границе раствор — стекло, и величина этого скачка, обусловленного одновременным протеканием реакций (12.33) и (12.34), зависит от концентрации протонов в растворе.

Равновесиям (12.33) и (12.34) соответствуют константы равновесия:

$$K_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}^+}^I}{c_{\text{H}^+}^{II}}; \quad K_{\text{M}^+} = \frac{a_{\text{M}^+}^I}{c_{\text{M}^+}^{II}},$$

где $a_{\text{H}^+}^I$ и $a_{\text{M}^+}^I$ — активности соответствующих катионов в растворе электролита; $c_{\text{H}^+}^{II}$ и $c_{\text{M}^+}^{II}$ — концентрации связанных катионов H^+ и M^+ в стекле (мембране). Мембрану обычно рассматривают как идеальный раствор, и поэтому активности можно заменить концентрациями. Сумма концентраций

$$c_{\text{H}^+}^{II} + c_{\text{M}^+}^{II} = c (\text{const}).$$

Отношение $K_{\text{H}^+}/K_{\text{M}^+}$ является константой реакции обмена катионов:

$$K = \frac{K_{\text{H}^+}}{K_{\text{M}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}^I c_{\text{M}^+}^{II}}{c_{\text{H}^+}^{II} a_{\text{M}^+}^I} = \frac{a_{\text{H}^+}^I (c - c_{\text{H}^+}^{II})}{c_{\text{H}^+}^{II} a_{\text{M}^+}^I} \quad (12.35)$$

или

$$K a_{\text{M}^+}^I = \frac{a_{\text{H}^+}^I c}{c_{\text{H}^+}^{II}} - a_{\text{H}^+}^I. \quad (12.36)$$

Из уравнения (12.36) следует, что

$$\frac{a_{\text{H}^+}^I}{c_{\text{H}^+}^{II}} = \frac{a_{\text{H}^+}^I + K a_{M^+}^I}{c}. \quad (12.37)$$

При равновесии ионита с раствором электрохимические потенциалы участвующих в обменной реакции ионов в обеих фазах равны, и так как $\Delta \tilde{\mu}_i = 0$, то

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II},$$

где I — раствор, II — ионит.

Если записать выражения электрохимического потенциала для катионов H^+ , находящихся в растворе и стекле, то нетрудно получить уравнение для скачка потенциала, возникающего на границе раствор — стекло:

$$\Delta_I^{II} \varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^I}{c_{\text{H}^+}^{II}}, \quad (12.38)$$

где

$$\text{const} = \frac{\mu_i^{0I} - \mu_i^{0II}}{F}.$$

В результате получается уравнение, подобное уравнению Нернста.

Используя уравнения (12.37) и (12.38), получают для стеклянного электрода:

$$\begin{aligned} \Delta_I^{II} \varphi &= \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}^I + K a_{M^+}^I) = \\ &= \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}^I + K a_{M^+}^I), \end{aligned} \quad (12.39)$$

где

$$\varphi_{\text{ст}}^0 = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c$$

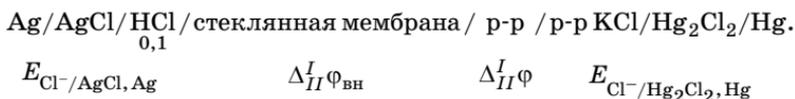
— при заданной температуре постоянная величина, а индекс I опущен.

Для стекол с водородной функцией характерна высокая поглощающая способность по отношению к ионам водорода. Для них $K \ll 1$ ($\sim 10^{-10}$), и в растворах, содержащих не очень много ионов M^+ , $a_{\text{H}^+} \gg K a_{M^+}$.

Тогда

$$\Delta_I^H \varphi = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{ст}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}. \quad (12.40)$$

В отличие от металлов, в стекле нет свободных электронов, и поэтому потенциал $\Delta_I^H \varphi$ недоступен измерению, но разность потенциалов между двумя растворами, расположенными с двух сторон стеклянной мембраны (рис. 12.3), можно измерить. Для этого составляют цепь из хлорсеребряного электрода, стеклянной мембраны и каломельного электрода:



Хлорсеребряный электрод (внутренний электрод на рисунке 12.3) — серебряная проволока, покрытая пастой из AgCl и опущенная в раствор соляной кислоты, находящейся внутри мембраны.

Так как внутри стеклянного шарика концентрация HCl не изменяется, то

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}} = \text{const};$$

$$\Delta_I^H \varphi_{\text{вн}} = \text{const}.$$

Для скачка потенциала $\Delta_I^H \varphi$ справедливо уравнение (12.40). Измеряется ЭДС между двумя электродами второго рода (хлорсеребряным и каломельным), которые разделены стеклянной мембраной

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \text{pH}, \quad (12.41)$$

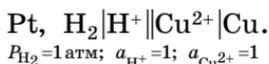
где $E_{\text{ст}}^0$ представляет собой сумму скачков потенциалов $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}$, $\Delta_I^H \varphi_{\text{вн}}$ и $\varphi_{\text{ст}}^0$.

Измерение pH растворов стеклянным электродом требует калибровки последнего, так как величина $E_{\text{ст}}^0$, в отличие от стандартных потенциалов других электродов, не может быть рассчитана.

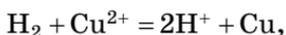
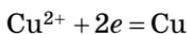
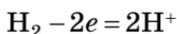
12.5. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Если активности всех потенциалопределяющих веществ равны единице, то потенциал такого электрода называется стандартным. Действительно, из уравнения (12.22) следует, что при $a_{Oxi} = a_{Redi} = 1$ $E = E^0$. Стандартный потенциал характеризует электрохимическую и химическую активности данной системы независимо от концентрации раствора. Он определяется только природой электрода. В связи с этим представляется интересным измерить и сопоставить стандартные потенциалы разных электродов. Чтобы определить стандартный потенциал системы, нужно составить элемент из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода при активностях всех потенциалопределяющих веществ, равных единице.

В схематической записи такого элемента согласно Международной конвенции об электродных материалах (1953) водородный электрод должен быть слева. Например, для определения стандартного потенциала электрода $Cu^{2+}|Cu$ нужно составить элемент



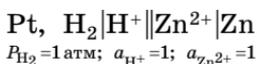
При этом предполагается, что на границе между двумя растворами, обозначенной двойной чертой, скачок потенциала отсутствует. В этом элементе электроны во внешней цепи пойдут от водородного электрода к медному, так как для окисления H_2 нужно затратить меньше энергии, чем для окисления металлической меди. На электродах и в элементе пойдут реакции:



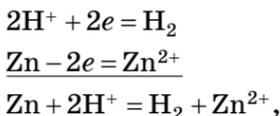
т. е. молекулярный водород будет вытеснять медь из раствора или, иными словами, окисляться ионами меди. Таким образом, водородный электрод будет в этом элементе

отрицательным, а медный — положительным. ЭДС этого элемента будет положительной: $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$.

Если составить такой же элемент, но с цинковым электродом в растворе с активностью катионов цинка $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$, то электроны во внешней цепи пойдут уже от цинка к водородному электроду, так как цинк окисляется легче, чем молекулярный водород. В элементе

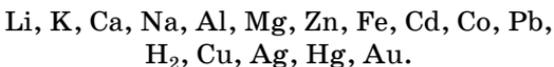


пойдут реакции:



т. е. цинк будет вытеснять водород из раствора или окисляться ионами водорода. ЭДС этого элемента будет отрицательной: $E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$.

Из приведенных примеров видно, что стандартные потенциалы являются количественным отображением окислительной способности элементов. Для удобства сопоставления стандартных потенциалов наиболее часто используемые на практике металлы приводят обычно в виде так называемого «ряда напряжений», в котором слева направо стандартные потенциалы систем металл — ионы металла возрастают. Например:



Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, могут вытеснять его из растворов кислот (т. е. окисляться ионами водорода), и каждый металл может окисляться ионами элемента, расположенного в ряду напряжений справа от него. Так, Zn, Cd и Fe могут окисляться ионами водорода, а Cu и Ag не могут; Zn может восстанавливать ионы меди и серебра, т. е. вытеснять Cu^{2+} и Ag^+ из растворов их солей.

Для количественной оценки окислительной способности элементов и решения многих проблем, связанных с

химическим равновесием в растворах, используются таблицы стандартных потенциалов, в которых приводятся стандартные потенциалы электродов всех типов: первого и второго рода и окислительно-восстановительных систем с участием ионов разной степени окисления и даже радикалов.

Ряд стандартных потенциалов является термодинамической шкалой, определяющей возможность самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных процессов. Чем положительнее стандартный потенциал системы, тем выше ее окислительная способность. Неудивительно, что в качестве окислителей в химии используют вещества, стандартный потенциал которых (в равновесии с восстановленной формой) высок (MnO_4^- , Tl^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д.), а в качестве восстановителей — системы с низким стандартным потенциалом (Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2 и т. д.).

Выводы на основе ряда стандартных потенциалов справедливы только в стандартных условиях. При изменении активностей реагирующих веществ их окислительно-восстановительная способность меняется. В соответствии с уравнением Нернста (12.21) при понижении концентрации ионов металла его равновесный потенциал смещается в отрицательную сторону, т. е. восстановительная способность металла возрастает.

Рассмотрим, как изменится стандартный потенциал электрода Ag^+/Ag в растворе, содержащем ионы CN^- . В таком растворе серебро образует комплексные ионы с константой нестойкости $K_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-22}$. Следовательно, концентрация свободных ионов Ag^+ равна

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{H}} c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}}{c_{\text{CN}^-}^2}.$$

Полагая в первом приближении активности равными концентрациям, при 298 К получают

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,059 \cdot \lg \frac{K_{\text{H}} c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}}{c_{\text{CN}^-}^2}.$$

Если $c_{\text{CN}^-} = 1$, $c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1$, то

$$E = E^0_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- / \text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \cdot \lg 8 \cdot 10^{-22} = -0,446 \text{ В.}$$

Особенно важно при работе с водными растворами учитывать изменение потенциала с изменением состава раствора для водородного и кислородного электродов. Потенциалы этих электродов при 298 К зависят от рН растворов по уравнениям:

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}; \quad E_{\text{O}_2 / \text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ рН.}$$

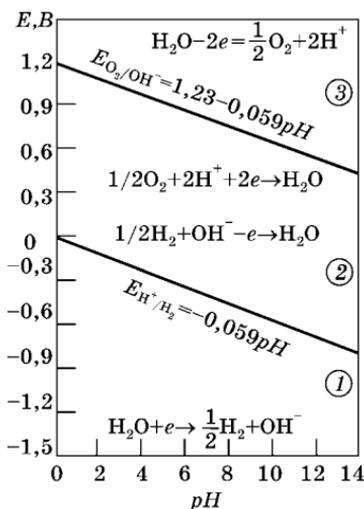
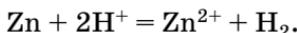


Рис. 12.4
 Диаграмма
 термодинамической
 устойчивости воды (298 К)

Откладывая по оси ординат значения потенциалов, а по оси абсцисс рН, можно построить диаграмму, показывающую область термодинамической устойчивости воды (рис. 12.4, область 2).

Все окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых расположены вне области 2, являются в водных растворах неустойчивыми и должны разлагать воду с выделением водорода (область 1) или кислорода (область 3). Например, система $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ ($E^\circ = -0,763 \text{ В}$) в кислых растворах является неустойчивой, и цинк может разлагать воду с выделением водорода по реакции:

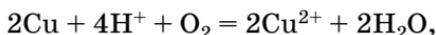


Система $\text{Au}^{3+} | \text{Au}$ ($E^\circ = 1,58 \text{ В}$) также является неустойчивой, и ионы Au^{3+} разлагают воду с выделением кислорода по реакции

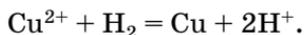


Стандартный потенциал системы $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ равен 0,337 В, т. е. эта система попадает в область термодинамической

устойчивости воды, и в отсутствие газообразных кислорода и водорода медь устойчива в водных растворах. В присутствии кислорода может идти реакция



т. е. в аэрированных кислых растворах медь будет окисляться. В присутствии водорода возможна реакция, которая иногда используется для выделения меди из раствора:



12.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

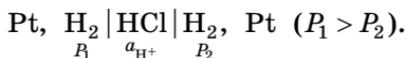
12.6.1. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Концентрационные элементы составлены из электродов, идентичных по химическим и физическим свойствам. ЭДС в элементах такого типа возникает вследствие разной концентрации потенциалопределяющих веществ на электродах или в электролитах.

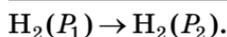
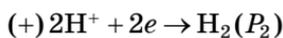
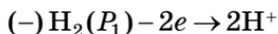
Выравнивание концентраций происходит не путем непосредственной диффузии, а с помощью реакций, происходящих на электродах, и сопровождается получением электрической работы.

Рассмотрим примеры концентрационных элементов.

1. Два водородных электрода с различным давлением водорода, опущенные в один и тот же раствор, содержащий протоны:



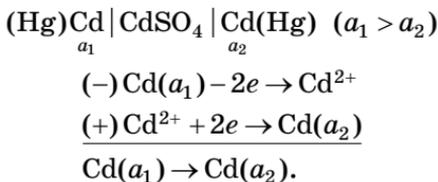
На электродах и в элементе при замыкании пойдет реакция:



При равновесии на электродах ЭДС такого гальванического элемента будет

$$E = E(+) - E(-) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_2} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_1} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right).$$

2. Два амальгамных кадмиевых электрода с различной концентрацией кадмия в амальгаме



ЭДС такого гальванического элемента составит

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right).$$

Из уравнений для ЭДС элементов следует, что при $T = 298 \text{ K}$ и при $P_1/P_2 = 10$ или $a_1/a_2 = 10$

$$E = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 9,648 \cdot 10^4} = 0,0295 \text{ В.}$$

В рассмотренных примерах вещество переносится с отрицательного электрода, где его активность больше, на положительный электрод посредством электрохимических процессов на электродах. Приведенный пример расчета показывает, что ЭДС концентрационных элементов мала, и поэтому эти элементы не используются в качестве источников тока.

12.6.2.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Электроды химических элементов различны по своей химической природе. Электрическая работа в таких элементах получается в результате изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции. Различают химические цепи с двумя (цепи с переносом) или одним (цепи без переноса) электролитом. Примером химического гальванического элемента с переносом может служить элемент



Определить, какой электрод в цепи будет отрицательным, а какой положительным, можно, если известны стандартные потенциалы этих электродов и эти потенциалы существенно отличаются друг от друга. В частности, в рассматриваемом примере $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ В}$, а $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ В}$. Электрическая работа в данной гальванической цепи совершается за счет протекания химической реакции

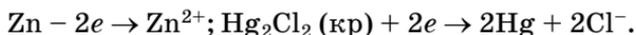


Между растворами CdSO_4 и CuSO_4 возникает диффузионный потенциал (раздел 12.7). Двойная черта в обозначении гальванического элемента означает, что диффузионный потенциал доведен до минимального значения за счет использования солевых мостиков, заполненных электролитом, состоящим из ионов с близкой подвижностью.

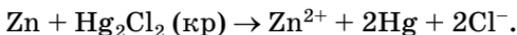
Цепи без переноса бывают двух типов. Цепи первого типа составлены из электродов первого рода и второго рода, опущенных в один и тот же раствор электролита. Например:



В данном элементе на электродах протекают реакции:



Суммарная реакция:



ЭДС этого гальванического элемента:

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \\ - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = E^0 - \frac{3 \cdot 2,3RT}{2F} \lg a_{\pm},$$

где E^0 — стандартное значение ЭДС; $a_{\pm} = (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}$ — средняя ионная активность в растворе ZnCl_2 .

В элементах второго типа с одним электролитом на обоих электродах протекают реакции с участием аниона электролита. В этом случае один электрод может быть газо-

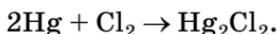
вым, а другой — электродом второго рода. Примером служит элемент



В этой цепи идут реакции:



Суммарная реакция:



ЭДС данного элемента:

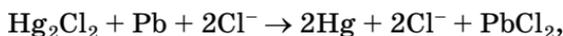
$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{\circ} - E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{\circ} - \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{P_{\text{Cl}_2} a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}.$$

Активности чистых твердых веществ всегда равны единице. Если $P_{\text{Cl}_2} = 1$, то $E = E^{\circ}$, т. е. величина ЭДС этого гальванического элемента не зависит от концентрации KCl в растворе.

Другим примером такой же цепи служит элемент, составленный из двух электродов второго рода:



В этом элементе протекает реакция



и ЭДС равна

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{Cl}^-/\text{PbCl}_2, \text{Pb}}^{\circ} = 0,268 - (-0,268) = 0,536 \text{ В},$$

т. е. и в этом элементе ЭДС не зависит от концентрации раствора электролита.

12.7.

ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В гальванических элементах с переносом на границе раздела двух растворов существует жидкостный, или диффузионный, скачок потенциала $E_D = \Delta_{L1}^{L2} \phi$. Возникновение его обусловлено различной подвижностью ионов и связанной с этим разной скоростью их диффузии, так как со-

гласно формуле Нернста коэффициент

диффузии ионов $D_i = \frac{u_i RT}{z_i F}$.

Диффузионный потенциал появляется на границе раздела двух разных растворителей, двух растворов разных электролитов в одном растворителе или одинаковых растворов, но с различной концентрацией. На рисунке 12.5 приведена схема, иллюстрирующая механизм возникновения скачка потенциала на границе двух растворов разной концентрации и соответственно разной активности ($a_1 < a_2$).

Оба иона (H^+ и Cl^-) диффундируют из концентрированного в более разбавленный раствор, но так как подвижность иона водорода примерно в четыре раза выше, чем у ионов хлора, то число ионов водорода, перешедших через границу, будет значительно больше, чем ионов хлора. Следовательно, граница со стороны раствора меньшей концентрации заряжается положительно, а с противоположной стороны — отрицательно.

Образовавшийся двойной электрический слой тормозит движение ионов с большей подвижностью (H_3O^+) и ускоряет движение ионов с меньшей (Cl^-) подвижностью. В результате через какое-то время после соприкосновения растворов весь электролит будет двигаться как единое целое, а разность в подвижностях ионов компенсируется возникшим диффузионным потенциалом. Если взять два раствора $NaOH$ ($u_{OH^-} > u_{Na^+}$), то знаки зарядов на границе будут обратными.

Граница двух растворов на рисунке 12.5 изображена линией. На самом деле она представляет собой некоторую переходную область переменного (от первого до второго раствора) состава. В этой области и локализуется диффузионный потенциал.

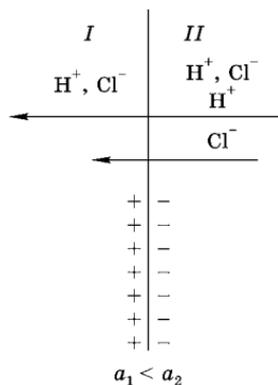


Рис. 12.5
Схема возникновения диффузионного потенциала на границе растворов HCl с различной концентрацией

Планком и Гендерсоном были получены уравнения для диффузионного потенциала при упрощающих следующих условиях:

- числа переноса (подвижности) ионов не зависят от их концентраций, которые были использованы вместо активностей;
- переходный слой имеет ограниченную толщину;
- состав раствора внутри переходного слоя плавно изменяется от раствора I до раствора II.

Такой простой модели переходного слоя отвечает следующее уравнение для диффузионного потенциала:

$$E_D = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{u_i}{z_i} (c_i^{II} - c_i^I)}{\sum_i u_i (c_i^{II} - c_i^I)} \ln \frac{\sum_i u_i c_i^I}{\sum_i u_i c_i^{II}}, \quad (12.42)$$

где u_i — подвижности ионов; z_i берется со знаком заряда данного иона.

Расчет E_D даже по приближенному уравнению (12.42) является весьма сложным. Чаще используются более простые выражения. Для случая двух одинаковых растворов разной концентрации ($c_1 > c_2$) уравнение (12.42) упрощается:

$$E_D = \frac{RT}{F} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (12.43)$$

Учитывая, что $\lambda_i = Fu_i$ и $t_i = \frac{\lambda_i}{\sum_i \lambda_i}$, для реальных ра-

створов уравнение (12.43) будет иметь вид

$$E_D = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = \frac{RT}{F} (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}, \quad (12.44)$$

где $a_{\pm 1}$ и $a_{\pm 2}$ — средние ионные активности контактирующих растворов; λ_+ и λ_- — электрические проводимости ионов; t_+ и t_- — числа переноса ионов (см. главу 13).

Из уравнения (12.44) следует, что знак и величина диффузионного потенциала зависят от соотношения активностей и чисел переноса t_i .

Пример. Проведем расчет диффузионного потенциала для нескольких электролитов при $T = 298 \text{ К}$ и $a_{+2}/a_{\pm 1} = 10$. В таблице 13.1 приведены значения числа переноса катионов для различных электролитов. В растворе соляной кислоты $t_- = 0,2$, $t_+ = 0,8$ и

$$E_D = 0,059(0,2 - 0,8)\lg 10 = -0,035 \text{ В.}$$

Такой величиной нельзя пренебрегать при расчетах, так как она близка к ЭДС концентрационных элементов. В то же время для раствора AgNO_3 $t_+ = 0,46$, $t_- = 0,54$ и $E_D = 0,005 \text{ В}$, а для раствора KCl ($t_+ = 0,49$, $t_- = 0,51$) величина диффузионного потенциала меньше одного мВ, и этим значением, конечно, при расчетах можно пренебречь.

Для случая двух разных электролитов с общим ионом, например HNO_3 и AgNO_3 , и одинаковой концентрацией диффузионный потенциал может быть рассчитан по приближенному уравнению:

$$E_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda^{II}}{\lambda^I}, \quad (12.45)$$

где λ^{II} относится к раствору HNO_3 , а λ^I — к раствору AgNO_3 . Для очень разбавленных растворов при $T = 298 \text{ К}$ величина диффузионного потенциала на границе раздела этих растворов равна $0,028 \text{ В}$.

Приближенный характер расчетных уравнений для диффузионного потенциала не позволяет определять его без погрешности. Поэтому если необходимо сделать на основании измерений ЭДС достаточно точные расчеты, то нужно использовать цепи без переноса. Если же высокая точность не нужна, то можно применять и элементы с переносом, но соединять их части **солевым** или **электролитическим мостиком**. Последний представляет собой трубочку, наполненную концентрированным раствором электролита с близкими подвижностями катиона и аниона (KCl или NH_4NO_3). При использовании солевого мостика одна граница между растворами заменяется двумя, причем ток через них в основном переносится ионами более концентрированного раствора, заполняющего мостик. Благодаря

близкой подвижности ионов диффузионные потенциалы на обеих границах малы и часто обратны по знаку. Применение солевых мостиков позволяет снизить величину диффузионного потенциала до нескольких милливольт или даже долей милливольт.

12.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Каждый отдельно взятый электрод является равновесной системой. Однако если из электродов составить гальванический элемент и соединить электроды металлическим проводником, то через проводник пойдет электрический ток и этот процесс будет необратимым. Можно провести такой процесс обратимо, если соединить электроды проводником, имеющим бесконечно большое сопротивление. В этом случае ток, протекающий через проводник, близок к нулю, процесс пойдет бесконечно медленно и система в каждый момент времени будет находиться в состоянии равновесия (раздел 6.2). На практике процесс проводят близко к обратимому, так соединяют электроды проводником с очень большим, но конечным значением сопротивления. Такие измерения могут быть проведены вольтметром с большим входным сопротивлением (порядка 100 МОм) или с помощью компенсационной схемы.

Для обратимо работающего гальванического элемента при $P, T = \text{const}$ изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{P, T}$ равно максимальной полезной работе W , взятой с обратным знаком:

$$\Delta_r G_{P, T} = -W. \quad (12.46)$$

С другой стороны, электрическая работа, связанная с переносом заряда, соответствующего одному молю вещества, между электродами с разностью потенциалов E :

$$W = W_{\text{эл}} = zFE. \quad (12.47)$$

Из уравнений (12.46) и (12.47) следует

$$\Delta_r G_{P, T} = -zFE. \quad (12.48)$$

Изменение энтропии, характеризующее электрохимическую реакцию:

$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P = zF \frac{dE}{dT}. \quad (12.49)$$

Из термодинамики известно, что

$$\Delta_r H = \Delta_r G - T\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P. \quad (12.50)$$

Учитывая уравнения (12.49) и (12.50), получим

$$\Delta_r H = zF\left(T\frac{dE}{dT} - E\right). \quad (12.51)$$

Уравнение (12.51) является одной из форм уравнения Гиббса — Гельмгольца и позволяет рассчитать тепловой эффект реакции, протекающей в элементе, если известны его электродвижущая сила и температурный коэффициент ЭДС $dE/dT \approx \Delta E/\Delta T$. Знак $\Delta_r H$ связан со знаком температурного коэффициента ЭДС. Действительно, $\Delta_r H < 0$ (теплота выделяется), если $dE/dT < 0$ или $dE/dT > 0$, но $T(dE/dT) < E$. Энтальпия увеличивается ($\Delta_r H > 0$), если $dE/dT > 0$ и $T(dE/dT) > E$. В последнем случае элемент работает с поглощением теплоты из окружающей среды. Если $dE/dT \approx 0$, то $\Delta_r H \approx \Delta_r G$, т. е. в этом случае все тепло практически можно превратить в работу, и коэффициент полезного действия такого элемента приближается к 100%.

При достижении равновесия при $T, P = \text{const}$ изменение энергии Гиббса равно нулю и

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}, \quad (12.52)$$

где $\Delta_r G_T^0$ — изменение энергии Гиббса химической реакции, протекающей при условии, что активности всех компонентов равны единице. По определению стандартный потенциал электрода — это потенциал при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице.

Стандартная ЭДС — разность стандартных потенциалов. Следовательно,

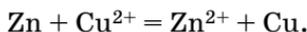
$$\Delta_r G_T^0 = -zFE^0 = -zF(E_+^0 - E_-^0), \quad (12.53)$$

где E^0 , E_+^0 , E_-^0 — стандартная ЭДС и стандартные потенциалы положительного и отрицательного электродов соответственно.

Из уравнений (12.52) и (12.53) следует, что

$$\ln K_a = \frac{zF}{RT}(E_+^0 - E_-^0). \quad (12.54)$$

Пример. Покажем, как можно вычислить константу равновесия реакции при $T = 298$ К, протекающей в гальваническом элементе. Например, в гальваническом элементе происходит реакция

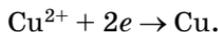


Необходимо составить гальванический элемент, соответствующий этой реакции, вычислить константу равновесия и определить концентрацию ионов меди в растворе, при которой ЭДС гальванического элемента равна нулю, если концентрация ZnSO_4 остается постоянной и равной $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

В рассматриваемом гальваническом элементе цинк окисляется:



а медь восстанавливается:



Поэтому цинковый электрод имеет отрицательный заряд, а медный — положительный, и гальванический элемент запишем как



Стандартные электродные потенциалы:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}.$$

В окислительно-восстановительной реакции принимают участие два электрона, т. е. $z = 2$. Тогда

$$\ln K_a = \frac{2 \cdot 96500}{8,31 \cdot 298} (0,337 + 0,763) = 85,7; \quad K_a = 1,7 \cdot 10^{37}.$$

Если ЭДС гальванического элемента $E = 0$, то

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}};$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Активность ионов цинка $a = \gamma_{\pm} m = 0,043 \cdot 1 = 0,043$.
Следовательно,

$$-0,763 + 0,0295 \cdot \lg 0,043 - 0,337 = 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

откуда $a_{\text{Cu}^{2+}} = 2,2 \cdot 10^{-39}$.

В этом растворе $c_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}}$ и, следовательно, реакция восстановления ионов меди пойдет до тех пор, пока все ионы не восстановятся.

12.9. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭДС

Измерения ЭДС (потенциометрические измерения) широко используются в лабораторной и промышленной практике, так как позволяют определить важные физико-химические свойства и решить целый ряд аналитических задач.

12.9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ, СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА

Для решения таких задач составляют гальванический элемент из электрода, потенциал которого зависит от активности ионов водорода, и подходящего электрода сравнения (хлорсеребряного, каломельного, ртутно-сульфатного, оксидно-ртутного и т. д.).

В качестве измерительных электродов могут быть использованы водородный, стеклянный и хингидронный

электроды. ЭДС такой цепи позволяет рассчитать рН раствора, если известен потенциал вспомогательного электрода, а диффузионный потенциал отсутствует или невелик.

Например, ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+||\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$:

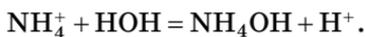
$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + 0,059 \text{ рН}.$$

Для слабых электролитов измерение рН раствора позволяет рассчитать степень α и константу диссоциации K_a , если считать, что коэффициенты активности ионов равны средним ионным γ_{\pm} . Так, для раствора уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, активность ионов водорода и ацетата $a_{\text{H}^+} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha m \gamma_{\pm}$, а активность недиссоциированной кислоты равна ее концентрации $(1 - \alpha)m$.

Определив $\text{рН} = \lg a_{\text{H}^+}$ в растворе с концентрацией m , можно найти степень и константу диссоциации по формулам.

Измерение рН раствора соли, подвергающейся гидролизу, позволяет рассчитать степень β и константу гидролиза K_{Γ} .

Для NH_4Cl уравнение гидролиза имеет следующий вид:



Равновесная активность ионов водорода $a_{\text{H}^+} = \beta m \gamma_{\pm}$, концентрация недиссоциированных молекул $\text{NH}_4\text{ОН} = \beta m$, активность ионов аммония — $(1 - \beta)m \gamma_{\pm}$; $K_{\Gamma} = \beta^2 m / (1 - \beta)$.

Таким же образом можно с помощью измерений ЭДС определить активности других ионов в растворе. С этой целью нужно составить элемент из обратимого электрода, потенциал которого определяется только активностью данных ионов, и удобного вспомогательного электрода.

Однако при использовании элементов с переносом определяемая величина включает погрешность, связанную с наличием диффузионного потенциала.

12.9.2.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СРЕДНИХ ИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для этой цели нужно использовать элементы без переноса, один электрод которых обратим относительно катиона, другой — относительно аниона исследуемого электролита. В простейшем случае коэффициенты активности в растворах галогеноводородных кислот (например, HCl) могут быть получены измерением ЭДС элемента:



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \\ &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = \\ &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned}$$

Если $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$ известен, то измерение ЭДС позволяет при данной концентрации раствора рассчитать γ_{\pm} . Если бы стандартный потенциал $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$ не был известен, то вышеприведенное уравнение было бы записано в виде

$$E + \frac{2 \cdot 2,3RT \lg m}{F} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{2 \cdot 2,3RT}{F} \lg \gamma_{\pm}.$$

Можно вычислить значения $E + \frac{2 \cdot 2,3RT \lg m}{F}$ при нескольких концентрациях кислоты, измеряя ЭДС (E).

В области низких концентраций HCl в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5\sqrt{m},$$

и, следовательно, зависимость $E + \frac{2 \cdot 2,3RT \lg m}{F}$ от \sqrt{m} должна быть линейной (см. рис. 12.6).

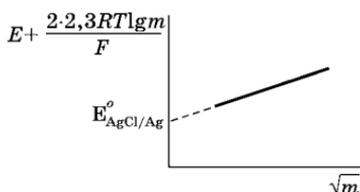


Рис. 12.6

Графическая экстраполяция при определении коэффициента активности методом измерения ЭДС

Найдем $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$, экстраполируя эту зависимость на значение $E + \frac{2 \cdot 2,3RT \lg m}{F} = 0$, так как при $m \rightarrow 0$ коэффициент активности $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$.

Рассчитать γ_{\pm} можно, определив $E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$.

Для определения коэффициентов активности в растворе серной кислоты можно использовать элемент Pt, $\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ или цепь, состоящую из двух таких элементов.

Коэффициенты активности солей щелочных металлов определяются с помощью элементов с амальгамными электродами типа $(\text{Hg})\text{M}|\text{MX}|\text{AgX}|\text{Ag}$.

Для поддержания постоянства состава амальгам электроды делаются проточными.

Пример. В качестве примера рассмотрим определение активности и коэффициента активности CdCl_2 при $T = 298 \text{ K}$ и концентрации $m = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для решения этой задачи составляют гальванический элемент без переноса



Предположим, что измеренная ЭДС этого гальванического элемента оказалась равной 0,798 В. Стандартные потенциалы $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ В}$, $E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 = 0,268 \text{ В}$. Запишем выражение для ЭДС этой цепи:

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - 0,0295 \cdot \lg a_{\pm}^3,$$

так как средняя ионная активность хлорида кадмия $a_{\pm} = (a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)^{1/3}$.

Рассчитанная величина составляет $a_{\pm} = 0,0367$, и так как электролит несимметричный, то $a_{\pm} = 1,59\gamma_{\pm}m$ и соответственно $\gamma_{\pm} = 0,23$.

12.9.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрическое титрование может быть использовано в тех случаях, когда обычный объемный анализ с цветными индикаторами нельзя применять. Потенциометрическое титрование может быть основано на реакциях нейтрализации, осаждения и окисления или восстановления. Во всех случаях составляется элемент из индикаторного электрода, потенциал которого определяется концентрацией исследуемого вещества, и электрода сравнения. В точке эквивалентности концентрация исследуемых ионов и ЭДС элемента изменяются наиболее резко.

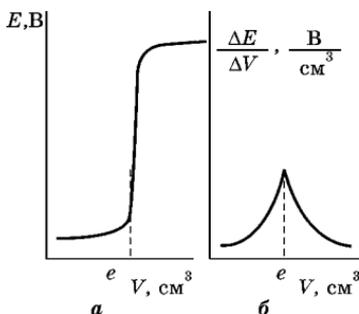


Рис. 12.7

График потенциометрического титрования в координатах:

$a - E = f(V)$; $b - \Delta E/\Delta V = f(V)$.

Построение зависимости электродвижущей силы объема титрующего реагента V или $\Delta E/\Delta V = f(V)$ позволяет определить точку эквивалентности e и количество анализируемого вещества (рис. 12.7).

12.9.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Удобнее всего для этой цели использовать элемент, составленный из электродов, один из которых обратим относительно катиона, а второй — относительно аниона исследуемого элемента. Например, для определения произведения растворимости L_{AgCl} нужно собрать элемент без переноса: $Ag, AgCl|MCl|Cl_2, Pt$, ЭДС которого

$$E = E_{Cl_2/Cl^-} - E_{Cl^-/AgCl/Ag} = E_{Cl_2/Cl^-}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - E_{Ag^+/Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E^o - \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}$$

и дает возможность непосредственно определить L_{AgCl} , если известна величина стандартной ЭДС E° .

Часто, однако, бывает трудно подобрать электрод, обратимый относительно аниона. В этом случае собирают элемент с электродом, обратимым относительно одного из ионов трудно растворимого соединения, и электродом сравнения, например:

$$\begin{aligned} & \text{Ag, AgCl} \mid \text{MCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}; \\ E &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = \\ &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \end{aligned}$$

Активность ионов серебра в присутствии AgCl :

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Полагая, что $a_{\text{Cl}^-} \approx a_{\pm\text{MCl}}$, можно найти произведение растворимости из уравнения

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \\ & - \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm\text{MCl}}. \end{aligned}$$

12.9.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ И СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Определение константы нестойкости K_{H} комплекса (например, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) основано на измерении ЭДС элемента типа



В растворе, содержащем комплекс $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, устанавливается равновесие



характеризующееся константой равновесия:

$$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{Ag}^+} (a_{\text{CN}^-})^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}.$$

ЭДС элемента:

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} = \\
 &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \\
 &= E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{H}} - \\
 &\quad - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{(a_{\text{CN}^-})^2}.
 \end{aligned}$$

Если состав комплекса известен, то из этого уравнения, измерив ЭДС, рассчитывают K_{H} . При неизвестном составе комплекса измеряют ЭДС при разных концентрациях лиганда (CN^-) и одной и той же концентрации комплекса. Разность ЭДС позволяет определить число лигандов в комплексе ($X = 2$ для данного примера):

$$E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\text{CN}^-})_2}{(a_{\text{CN}^-})_1} \right]^X.$$

12.9.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА

Числа переноса (см. раздел 13.4) можно найти из ЭДС концентрационных элементов с переносом. Так, ЭДС элемента



включает в себя диффузионный потенциал

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} + E_D. \quad (12.55)$$

Подставив его значение из уравнения (12.44), получают при $a_{\text{H}^+} \approx a_{\pm}$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} + \frac{RT}{F} (t_- - t_+) \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}. \quad (12.56)$$

По уравнению (12.56) можно найти число переноса, если известны E , $a_{\pm 1}$ и $a_{\pm 2}$.

12.10. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

В качестве химического источника тока (ХИТ), т. е. устройства, превращающего химическую энергию в электрическую, принципиально может быть использован любой химический гальванический элемент.

Однако вследствие ограничений, таких как малая ЭДС, небольшая емкость (т. е. количество электричества, отдаваемое источником при его использовании), необратимость электродных реакций, физические и химические изменения в электродах и т. д., на практике используется относительно небольшая часть известных электрохимических систем. Роль химических источников тока, являющихся автономными источниками электроэнергии в современной энергетике, очень велика: общая мощность ежегодно выпускаемых промышленностью ХИТ конкурирует с мощностью наземных электростанций.

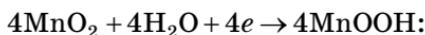
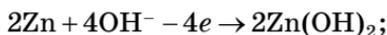
Химические источники тока делятся на источники однократного (**первичные элементы**) и многократного действия (**вторичные элементы, или аккумуляторы**). В аккумуляторах при пропускании тока от внешнего источника (при заряде) энергия накапливается в виде химической энергии продуктов реакций на электродах. При разряде электрохимические процессы идут в обратном направлении и химическая энергия превращается в электрическую энергию.

При выборе материалов для изготовления ХИТ обычно стремятся получить наибольшую величину ЭДС. В связи с этим для отрицательных электродов ХИТ используются активные металлы (магний, цинк, кадмий, железо, свинец и т. д.), в качестве положительных обычно применяются оксидные или гидроксидные электроды, имеющие положительные значения потенциалов, относительно невысокую стоимость и большой срок службы.

Из первичных элементов наиболее часто применяются марганцево-цинковый (Лекланше) и воздушно-цинковый элементы. Первый из них представляет собой систему



Электролит — раствор NH_4Cl — в «сухих» элементах загущается крахмалом или мукой. В элементе при замыкании идут следующие реакции:

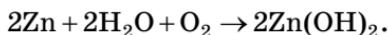
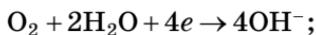
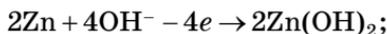


Конечный состав продуктов, образующихся при окислении цинка, зависит от pH и состава электролита, но в любом случае в результате образуются труднорастворимые соединения, покрывающие электрод плотным слоем и затрудняющие разряд.

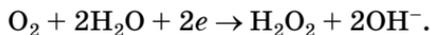
ЭДС элемента Лекланше составляет $1,55 + 1,65$ В и зависит от состава марганцевой руды (пирролюзита), употребляемой в смеси с графитом и сажой для изготовления положительных электродов.

В воздушно-цинковых элементах используется газообразный окислитель — кислород воздуха. Положительным электродом таких элементов является кислородный электрод, носитель которого изготавливается в виде пористых пластинок или трубок, спрессованных из активированного угля с нанесенными на него катализаторами ионизации кислорода: $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{O}_2, \text{C}$.

В элементе идут реакции:



ЭДС элемента составляет $1,3 \dots 1,4$ В и зависит от активности носителя кислородного электрода по отношению к разложению пероксида водорода, образующегося в качестве промежуточного продукта восстановления кислорода:



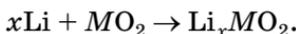
Наиболее активными катализаторами, способствующими полному восстановлению кислорода, являются

металлы переменной валентности: серебро, марганец, палладий и другие и их оксиды. Кроме вышеуказанных, широко применяются ртутно-цинковый элемент и элемент с положительным электродом из оксида меди:



В последние годы широкое распространение получили литиевые источники тока, которые могут генерировать высокие токи и при этом иметь небольшой вес. Благодаря использованию апротонных растворителей разработаны гальванические элементы с положительным электродом из оксида переходного металла (MO_2) и отрицательным электродом из лития.

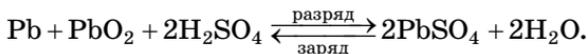
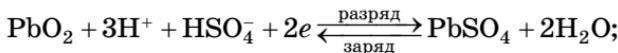
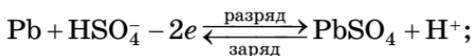
В таком гальваническом элементе протекает реакция



Аккумуляторы бывают кислотные и щелочные. Кислотный свинцовый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой элемент



Согласно теории двойной сульфатации, впервые предложенной в 1882 г. Гладстоном и Трайсом и выдержавшей испытание временем, реакции в свинцовом аккумуляторе могут быть описаны следующими уравнениями:



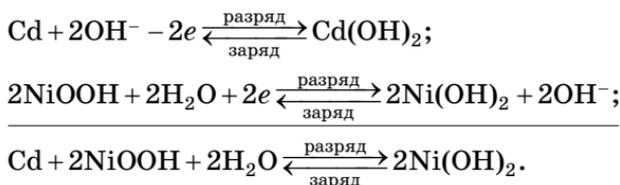
ЭДС аккумулятора рассчитывается по формуле

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Pb}} a_{\text{PbO}_2} a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}{a_{\text{PbSO}_4}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,041 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Из этого уравнения видно, что ЭДС растет с увеличением концентрации кислоты (т. е. в процессе заряда ЭДС возрастает, а при разряде — падает). ЭДС заряженного аккумулятора $\approx 2,1$ В.

В щелочных аккумуляторах в качестве положительных электродов используются оксидно-никелевый или оксидно-серебряный электроды. Отрицательными электродами служат кадмий, железо или цинк.

В никель-кадмиевом аккумуляторе при разряде идет окисление кадмия и восстановление гидроксида трехвалентного никеля до $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



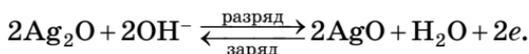
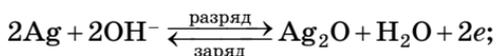
Токообразующая реакция идет с участием твердых веществ, но ЭДС аккумулятора является функцией активности воды и, следовательно, зависит от концентрации щелочи.

Для раствора КОН с плотностью $\rho = 1,19 \dots 1,27$ г/см³, обычно применяемого в аккумуляторах, ЭДС сразу после заряда составляет 1,44 В и далее вследствие саморазряда оксидно-никелевого электрода уменьшается до 1,35 В.

Саморазрядом называется потеря источником тока емкости из-за протекания побочных процессов. Чаще всего они связаны с взаимодействием материала электрода с водными растворами электролитов. Примерами таких процессов может быть растворение свинца в серной кислоте, взаимодействие гидроксида трехвалентного никеля с водой с выделением кислорода и т. д. Во всех случаях вещества, взаимодействующие с раствором, находятся вне области термодинамической устойчивости воды (см. раздел 12.5), и только низкая скорость соответствующих реакций позволяет использовать их в источниках тока.

Никель-железный аккумулятор подобен никель-кадмиевому. Его ЭДС находится в пределах 1,48...1,35 В.

Серебряно-цинковые $Zn|KOH|AgO$ и серебряно-кадмиевые $Cd|KOH|AgO$ аккумуляторы вошли в практику относительно недавно. Их ЭДС превышает ЭДС никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов, что дает возможность получить более высокие удельные характеристики (энергия или мощность на единицу массы), но в них используется драгоценный металл — серебро. Электродная реакция на положительном электроде протекает в две стадии; сначала при заряде серебро окисляется до Ag_2O , затем до AgO :



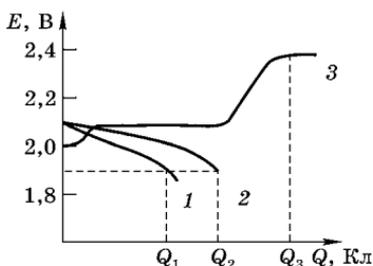
В связи с этим на зарядных и разрядных кривых серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов наблюдаются две площадки, отвечающие этим двум реакциям. Для серебряно-цинкового аккумулятора соответствующие значения ЭДС составляют 1,65 и 1,95 В, для серебряно-кадмиевого — на 0,35 В ниже, так как именно на эту величину потенциал кадмиевого электрода отличается от цинкового потенциала.

Приведенные величины ЭДС химических источников тока могут быть получены только в квазистатических условиях, т. е. если ток, протекающий через элемент, очень мал (стремится к нулю). Если же ток имеет конечное значение (сопротивление во внешней цепи невелико), то разрядное напряжение источника тока будет меньше, а зарядное — больше, чем ЭДС элемента. Причина этого — поляризация разной природы, возрастающая с увеличением силы тока, и омические потери в электролите, электродах и сепарации. На графике (рис. 12.8) приведены кривые изменения разрядного и зарядного напряжений для свинцового аккумулятора в зависимости от количества пропущенного электричества $Q = I\tau$ (I — сила тока; τ — время).

Чем больше сила тока, отбираемая от аккумулятора при разряде ($I_1 > I_2$), тем меньше его емкость ($Q_1 < Q_2$). Зарядная емкость $Q_3 > Q_1$ и Q_2 . Разряд ведется до напря-

Рис. 12.8
Зависимость напряжения
свинцового аккумулятора
от количества пропущенного
электричества:

1 — разрядное напряжение при силе I_1 ;
2 — то же при I_2 ($I_1 > I_2$); 3 — зарядное
напряжение.



жения 1,9 В, заряд до перехода на новый процесс — электролиз воды, протекающий при $E \approx 2,4$ В.

Кроме первичных элементов и аккумуляторов, в качестве источников тока могут быть использованы **топливные элементы** (или электрохимические генераторы). Топливными элементами называются цепи, дающие электрическую энергию за счет протекания реакций окисления топлива (на отрицательном электроде) и восстановления окислителя (на положительном электроде). Процесс окисления (горения) топлива используется для получения электроэнергии на тепловых электростанциях, но в этом случае он состоит по крайней мере из трех стадий:

Химическая энергия I → Тепловая энергия II →
→ Механическая энергия III → Электроэнергия

Коэффициент полезного действия второй стадии, как следует из второго начала термодинамики, принципиально не может быть равным 100%. В реальных условиях он не превышает 20...30%. В связи с этим уже более ста лет назад появились работы по прямому превращению химической энергии топлива в электрическую энергию. Такой процесс может быть осуществлен только в гальваническом элементе, и теоретический коэффициент полезного действия в этом случае может быть равен 100%.

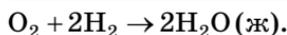
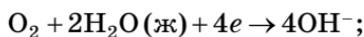
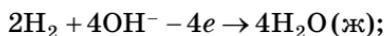
В качестве топлива можно использовать газообразные, жидкие и твердые вещества, например водород, оксид углерода, углеводороды, гидразин, пероксид водорода, спирты, углерод и т. д. Окислителем является кислород или воздух. Как электролит в низко- и среднетемпературных топливных элементах чаще всего применяется раствор КОН,

ионообменные мембраны разного состава и т. д. В высокотемпературных элементах используются расплавы карбонатов или твердые электролиты из смесей оксидов редкоземельных элементов на основе оксида циркония.носителем отрицательного электрода является во многих типах элементов пористый никель, положительного — смесь его с пористым серебром. Иногда используются пористые угольные электроды с нанесенными на них катализаторами электродных реакций и гидрофобизатором (парафином, фторопластом и т. д.) для уменьшения промокания.

Наиболее разработанным топливным элементом является водородно-кислородный элемент. Он нашел практическое применение даже на транспорте и в космосе:



В результате реакций на электродах в элементе идет синтез воды:



Теоретическая ЭДС элемента равна 1,23 В, реальное напряжение при нагрузке ~ 200 мА/см² порядка 0,8...1,0 В.

Основные ограничения в разработке и использовании топливных элементов: малый срок службы из-за коррозии аппаратуры в агрессивном электролите; промокание пористых электродов, приводящее к уменьшению их поверхности и, следовательно, отдаваемого тока; трудности в подборе активных катализаторов для дешевых видов топлива (бензин, спирты, углеводороды и т. д.). В результате всех этих сложностей практическое применение топливных элементов пока не слишком велико.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА**

**13.1.
УДЕЛЬНАЯ И МОЛЯРНАЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОВОДИМОСТИ**

Согласно номенклатуре, введенной еще Фарадеем, различают два основных типа проводников: проводники первого и второго рода. В случае проводников первого рода электропроводность обеспечивают электроны, в случае проводников второго рода — ионы. К проводникам первого рода относят металлы и полупроводники. Электропроводность этих материалов при $T = \text{const}$ определяется только их природой.

Сопротивление проводника любого типа

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (13.1)$$

где l — длина проводника; S — площадь поперечного сечения; ρ — удельное сопротивление, которое равно R при $l = 1$ и $S = 1$, т. е. это сопротивление единичного объема.

Удельная проводимость — величина, обратная удельному сопротивлению

$$\kappa = 1/\rho = \frac{l}{RS}, \quad (13.2)$$

измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$). При измерениях электропроводности вводится новая единица — Сименс ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Ионная проводимость присуща растворам электролитов, расплавам, твердым электролитам, стеклам, коллоидным системам.

Количество ионов в растворе зависит не только от природы электролита, но и от концентрации ионов (носителей заряда). Поэтому сравнение электропроводностей различных растворов электролитов проводят при какой-то одной концентрации c . Логично принять $c = 1$ моль·л⁻¹, и электропроводность раствора электролита характеризовать молярной электрической проводимостью, т. е. удельной электропроводимостью, отнесенной к единичной концентрации

$$\lambda = \kappa / c. \quad (13.3)$$

Если концентрация выражается в моль·л⁻¹, а κ — в См·см⁻¹, то

$$\lambda = 1000\kappa / c. \quad (13.3a)$$

Если же κ имеет размерность См·м⁻¹, то

$$\lambda = 10^{-3} \kappa / c. \quad (13.3b)$$

Молярная электропроводность — это электропроводность объема раствора, расположенного между двумя электродами, находящимися на расстоянии 1 см и площадью 1000/с (см²).

В прошлом веке, помимо молярной электропроводности, использовалось понятие эквивалентной электрической проводимости. В этом случае концентрация c' измерялась в моль-экв. Концентрации c и c' связаны уравнением $c' = zc$, где z — число моль-экв в одном моле. Эквивалентная электропроводность равна молярной, если $z = 1$ (KCl, NaNO₃, CH₃COOH и т. д.). Если же имеется раствор CuSO₄, то в этом случае каждый ион переносит заряд, равный двум, и эквивалентная электропроводность равна половине молярной электропроводности. В настоящее время принято использовать только молярную электрическую проводимость*.

* В книге «Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — СПб.: Профессия, 2002» молярная электропроводность обозначается символом μ , а эквивалентная — λ .

13.2. СВЯЗЬ МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ С ПОДВИЖНОСТЬЮ ИОНОВ

Если проводить измерения электрической проводимости при постоянном токе, то вследствие электролиза концентрация ионов у поверхности электродов меняется и начинается диффузия ионов из глубины раствора к поверхности электродов. Чтобы исключить процесс диффузии, при измерениях электропроводности используется переменный ток.

Процесс направленного движения ионов под действием электрического поля называется миграцией. Движущей силой миграции является градиент электрического потенциала. Если в растворе имеются два параллельных плоских электрода, находящихся на расстоянии l друг от друга, и на них наложена разность потенциалов U , то $\text{grad}U = U/l = E$ (E — напряженность электрического поля, $\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$). Обозначим скорости движения катиона и аниона как v_+ и v_- соответственно. Тогда в первом приближении

$$v_+ = u_+U/l; v_- = u_-U/l, \quad (13.4)$$

где u_+ и u_- — абсолютные скорости ионов при градиенте потенциала поля, равном $1 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$.

Выделим между двумя электродами в растворе небольшую площадку S и рассмотрим, какое количество ионов пройдет через эту площадку за единицу времени. Очевидно, что через площадку S пройдут все ионы, находящиеся в объеме v_+S с одной стороны и в объеме v_-S с другой стороны площадки. Рассмотрим бинарный слабый электролит (например, CH_3COOH). Количество положительных и отрицательных ионов в единице объема равно αc . Следовательно, число ионов, проходящих в единицу времени через площадку S , равно

$$\alpha c S (u_+ + u_-) U / l. \quad (13.5)$$

Чтобы перейти от числа молей к электрическим единицам, выражение (13.5) умножают на zF ($F = 96\,495 \text{ Кл}$ — число Фарадея; zF — количество электричества, которое

нужно пропустить через раствор, чтобы выделить один моль вещества). Тогда

$$I = I_+ + I_- = zF\alpha cS(u_+ + u_-)U/l, \quad (13.6)$$

где I — электрический ток, который равен числу зарядов, переносимых через площадь S в единицу времени; I_+ , I_- — токи, переносимые катионами и анионами.

Учитывая закон Ома ($U = IR$) и уравнения (13.2), (13.3) и (13.6), получим

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (13.7)$$

где $\lambda_+ = zFu_+$ и $\lambda_- = zFu_-$ называются подвижностями ионов или молярными электрическими проводимостями отдельных ионов.

При очень низких концентрациях слабого электролита ($c \rightarrow 0$) $\alpha \rightarrow 1$ (раздел 11.1) и уравнение (13.7) будет иметь вид

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}, \quad (13.8)$$

где $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ — предельные молярные электропроводности отдельных ионов.

Очевидно, что уравнение (13.8) справедливо и для сильного электролита, когда $\alpha = 1$ при любых концентрациях. Это соотношение было установлено Кольраушем и называется законом независимого движения ионов.

В теории электролитической диссоциации Аррениуса предполагалось, что в случае слабого электролита концентрация ионов в растворе мала, и поэтому для слабого электролита $\lambda_+ \cong \lambda_{0,+}$ и $\lambda_- \cong \lambda_{0,-}$. Тогда увеличение λ при уменьшении концентрации слабого электролита обусловлено только ростом степени диссоциации α , т. е. увеличением числа ионов в растворе. Из уравнений (13.7) и (13.8) следует, что

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (13.9)$$

Выводы. Раствор, содержащий произвольное число ионов, подчиняется закону Кольрауша о независимом движении ионов: при бесконечном разведении ионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Общая электропроводность раствора равна сумме электропроводностей отдельных сортов ионов. Уравнение (13.8) позволяет рассчитать λ_0 , если известны $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$, а уравнение (13.9) — степень диссоциации α слабого электролита.

13.3. ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ И МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОВОДИМОСТЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Экспериментальные данные по зависимости удельной электропроводности электролитов от их концентрации представлены на рисунке 13.1. При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} См·см⁻¹ и обусловлена наличием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих в результате диссоциации воды:



В случае слабого электролита удельная электропроводность слабо зависит от концентрации электролита. Концентрация ионов αc мала и незначительно растет с увеличением концентрации. Однако в области высоких концентраций электролита вязкость раствора возрастает, что приводит к уменьшению скорости движения ионов и соответственно удельной электрической проводимости.

Для сильного электролита κ с ростом концентрации увеличивается, достигает максимального значения, а затем уменьшается. Такая зависимость может наблюдаться только в том случае, если κ зависит от двух факторов, действие которых противоположно.

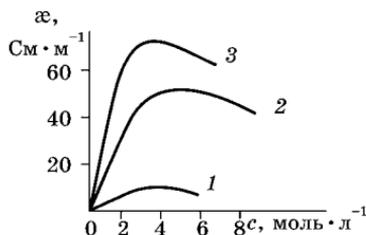


Рис. 13.1
Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролитов в водных растворах:

1 — CH_3COOH ; 2 — KOH ; 3 — HCl .

Удельная электропроводность зависит от числа носителей заряда и от скорости их движения. При увеличении концентрации сильного электролита число ионов всегда возрастает, что должно приводить к увеличению электропроводности. Наличие максимума на кривой $\kappa-c$ показывает, что с ростом концентрации скорость движения ионов уменьшается, причем в области высоких концентраций эффект, связанный с уменьшением скорости, преобладает над эффектом, связанным с увеличением числа носителей заряда. При высоких концентрациях электролита также возможно образование нейтральных ассоциатов (раздел 11.5).

На рисунке 13.2 изображена зависимость молярной электрической проводимости от корня квадратного из концентрации электролита.

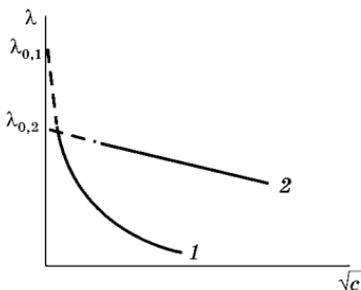


Рис. 13.2

Зависимость молярной электрической проводимости для слабого (1) и сильного (2) электролита от корня квадратного из концентрации

В случае слабого электролита λ слабо зависит от концентрации, и только в области очень низких концентраций происходит резкое увеличение электропроводности, связанное с ростом степени диссоциации α .

Экспериментально установлено, что для сильных электролитов в области разбавленных растворов зависимость λ от \sqrt{c} линейна, т. е. справедливо уравнение

$$\lambda = \lambda_0 - \text{const}\sqrt{c}. \quad (13.10)$$

Зависимость электропроводности сильного электролита от концентрации обусловлена ион-ионным взаимодействием. В разбавленных растворах для учета этого взаимодействия можно воспользоваться основными положениями теории Дебая и Хюккеля. При движении ионов существование ионной атмосферы обуславливает два эффекта торможения: релаксационный и электрофоретический (катофоретический). Релаксационный эффект связан

с тем, что ионная атмосфера, существующая вокруг центрального иона, не возникает и не распадается мгновенно, а существует в течение определенного промежутка времени (времени релаксации). В отсутствие электрического поля центры зарядов центрального иона и ионной атмосферы совпадают, т. е. ионная атмосфера обладает сферической симметрией (рис. 11.1).

При наложении электрического поля центральный ион и ионная атмосфера движутся в противоположные стороны, при этом центры зарядов центрального иона и ионной атмосферы находятся на расстоянии l друг от друга (рис. 13.3). Кулоновские силы притяжения стремятся вернуть ионы в исходное состояние, что и вызывает торможение.

Математическая трактовка релаксационного эффекта является самой сложной частью теории сильных электролитов, разработанной Дебаем и Хюккелем, а затем Онзагером.

Ионы в растворе движутся вместе со своей сольватной (гидратной) оболочкой. Если сольватные оболочки катиона и аниона частично перекрываются, то при движении ионов в противоположные стороны молекулы растворителя увлекаются за ними, что и вызывает электрофоретический эффект торможения. Чем меньше концентрация ионов в растворе, тем на более далекие расстояния они удалены друг от друга, и тем слабее их электростатическое взаимодействие. Соответственно уменьшаются релаксационный и электрофоретический эффекты торможения. В бесконечно разбавленном растворе оба эффекта отсутствуют. Тогда для молярной электропроводности сильного электролита можно записать уравнение

$$\lambda = \lambda_0 - (\Delta\lambda_3 + \Delta\lambda_p), \quad (13.11)$$

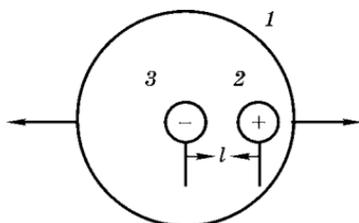


Рис. 13.3

Схема для оценки релаксационного эффекта торможения:

1 — ионная атмосфера; 2 — центр положительно заряженного центрального иона; 3 — центр ионной атмосферы.

где $\Delta\lambda_p$ и $\Delta\lambda_s$ — уменьшение электрической проводимости за счет релаксационного и электрофоретического эффектов.

Для 1-1-зарядного электролита теория Дебая — Хюккеля — Онзагера дает уравнение

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{c}, \quad (13.12)$$

совпадающее с эмпирическим уравнением (13.10). В этом уравнении параметр A характеризует электрофоретический эффект, B — релаксационный эффект.

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta}; \quad B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}, \quad (13.13)$$

где ε и η — диэлектрическая проницаемость растворителя и его вязкость.

Уравнения (13.12) и (13.13) справедливы только в области достаточно разбавленных растворов.

Справедливость теории Дебая — Хюккеля — Онзагера подтверждается эффектами Вина и Фалькенгагена. Эффект Фалькенгагена — увеличение электрической проводимости при очень высоких частотах переменного тока — вытекает из теории. При достаточно высоких частотах расстояние l (рис. 13.3) очень мало и симметрия ионной атмосферы практически не нарушается, что приводит к исчезновению релаксационного эффекта торможения. Эффект Вина заключается в том, что при высокой напряженности электрического поля ($E \sim 20 \dots 40 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) молярная электропроводность резко возрастает и выходит на предельное значение λ_0 .

Согласно теории Дебая — Хюккеля — Онзагера это объясняется тем, что при указанных значениях E ионы движутся настолько быстро, что ионная атмосфера не успевает образовываться, и поэтому эффект торможения отсутствует.

Выводы. Уменьшение молярной электрической проводимости сильного электролита с ростом концентрации связано с уменьшением скорости движения ионов вслед-

ствии наличия релаксационного и электрофоретического эффектов торможения. Уравнение (13.10) позволяет путем экстраполяции значений λ на $c = 0$ вычислить величину предельной молярной электрической проводимости сильного электролита.

13.4. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Согласно закону Кольрауша суммарная электропроводность электролита складывается из молярных электропроводностей (подвижностей) отдельных ионов. Скорость движения иона под действием электрического поля зависит от его заряда и размера. Следовательно, различные ионы будут переносить различные доли электричества. Для оценки участия каждого вида ионов в переносе электричества Гитторфом было введено понятие о числе переноса. Отношение тока, переносимого данным сортом ионов, к общему току, перенесенному всеми ионами, находящимися в растворе, называют числом переноса (t):

$$t_i = \frac{I_i}{I}. \quad (13.14)$$

Для бинарного электролита в соответствии с уравнением (13.6) можно записать:

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{I_+}{I} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \\ t_- &= \frac{I_-}{I} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \end{aligned} \quad (13.15)$$

Очевидно, что $t_+ + t_- = 1$. Из уравнений (13.15) следует, что если известны суммарная электропроводность $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ и числа переноса, то можно рассчитать молярные электропроводности отдельных ионов.

Гитторфом был предложен метод определения чисел переноса. На рисунке 13.4 изображена схема определения чисел переноса по методу Гитторфа.

Сосуд для определения чисел переноса сделан таким образом, что позволяет определить изменение concentra-

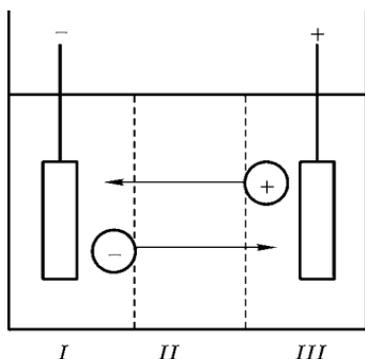


Рис. 13.4

Схема определения чисел переноса по Гитторфу:

I, II, III — катодное, среднее и анодное пространство.

ций электролита в катодном и анодном пространствах, происходящее за счет движения ионов. В качестве конкретного примера рассмотрим электролиз водного раствора серной кислоты, содержащий катионы гидроксония и анионы SO_4^- . За время электролиза часть катионов H_3O^+ покидает анодное пространство и переходит в катодное. Раствор всегда электронейтрален. Поэтому, если какое-то количество ионов гидроксония уйдет из анодного пространства, то произойдут реакции диссоциации воды: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, и окисления ионов гидроксила: $2\text{OH}^- - 2e = 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. В результате этих процессов в анодном пространстве образуется столько же ионов гидроксония, сколько их ушло. Следовательно, концентрация кислоты в анодном пространстве не изменится. Катионы H_3O^+ , которые перешли в катодное пространство, сразу же разряжаются: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, и поэтому концентрация кислоты здесь также не изменяется. Анионы SO_4^- уходят из пространства *I*, поэтому в нем возникает избыточный положительный заряд. Так как раствор электронейтрален, избыточные ионы H_3O^+ сразу же восстанавливаются на электроде и концентрация кислоты в катодном пространстве уменьшается. Анионы SO_4^- , попав в анодное пространство, сообщают ему избыточный отрицательный заряд, вследствие чего происходит окисление воды, приводящее к появлению новых ионов H_3O^+ : $3\text{H}_2\text{O} - 2e = 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$. В результате концентрация кислоты в анодном пространстве увеличивается. Изменение концентрации кислоты в анодном и катодном пространствах связано только с движением анионов SO_4^- , поэтому

$$t_{\text{SO}_4^-} = \frac{\Delta n_{\text{к}}}{\Delta n} = \frac{\Delta n_{\text{а}}}{\Delta n},$$

где Δn — общее количество разложившегося электролита, связанное с движением всех ионов, находящихся в растворе; Δn_k , Δn_a — изменение количества электролита в приэлектродных областях. Величину n определяют по закону Фарадея. Существуют и другие методы определения чисел переноса.

Измеряемые по методу Гитторфа числа переноса фактически являются эффективными (кажущимися) числами переноса, поскольку движение ионов всегда сопровождается переносом молекул растворителя, входящих в сольватную (гидратную) оболочку, а это отражается на изменении концентраций в приэлектродных пространствах. Чем меньше концентрация электролита, тем ближе кажущиеся числа переноса к истинным. Из таблицы 13.1 видно, что в области низких концентраций числа переноса очень мало зависят от концентрации. В выражениях (13.15) электропроводность входит в числитель и знаменатель, что и обуславливает слабую зависимость чисел переноса от концентрации и температуры. Если числа переноса найдены при $c \rightarrow 0$, то уравнения (13.15) следует записать как

$$t_+ = \frac{\lambda_{0,+}}{\lambda_0}; \quad t_- = \frac{\lambda_{0,-}}{\lambda_0}. \quad (13.16)$$

Вывод. Уравнения (13.16) дают возможность рассчитать предельные молярные электрические проводимости отдельных ионов, так как λ_0 можно определить, используя зависимость ($\lambda = f(\sqrt{c})$) (уравнение (13.10)).

Таблица 13.1

Значения чисел переноса катионов в водных растворах при $T = 298$ К и различных концентрациях электролита

Электролит	Числа переноса t_+ при концентрациях электролита (моль·л ⁻¹)			
	0,01	0,05	0,1	0,2
HCl	0,825	0,829	0,831	0,834
NH ₄ Cl	0,491	0,491	0,491	0,491
KCl	0,490	0,490	0,490	0,489
AgNO ₃	0,465	0,466	0,468	—
CH ₃ COONa	0,554	0,557	0,559	0,561

13.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЯРНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

В таблице 13.2 представлены значения предельных молярных электрических проводимостей отдельных ионов, найденные по уравнениям (13.16).

Из данных таблицы 13.2 видно, что в поведении ионов при бесконечном разведении в воде обнаруживаются следующие закономерности:

- увеличение $\lambda_{0,i}$ при увеличении температуры;
- наличие максимума на зависимости $\lambda_{0,i}$ от размера иона в кристаллической решетке;

Таблица 13.2

**Предельные молярные электропроводности (подвижности)
ионов в воде при различных температурах**

Ион	$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$			
	0°C	18°C	25°C	100°C
H ₃ O ⁺	225,0	315,0	349,8	630,0
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	115,0
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	145,0
K ⁺	40,7	63,9	73,5	195,0
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	—
[(CH ₃) ₄ N] ⁺	24,1	40,0	44,9	—
[(C ₃ H ₇) ₄ N] ⁺	11,5	20,9	23,4	—
Ba ⁺	68	109,2	127,0	390,0
Hg ⁺	57,8	89,8	106,0	340,0
Ca ⁺	62,4	101,4	119,0	360,0
F ⁻	—	47,3	55,4	—
Cl ⁻	41,0	66,0	76,4	212,0
CH ₃ COO ⁻	20,1	35,0	40,9	—
SO ₄ ⁻	82	136,8	160,0	520,0
CO ₃ ⁻	84	144,0	170,0	—
OH ⁻	105	171,0	197,6	450,0

- увеличение подвижности иона с увеличением заряда;
- аномально высокие подвижности ионов H_3O^+ и OH^- .

Для объяснения наблюдаемых закономерностей использовалась модель, в которой сольватированный (гидратированный) ион рассматривался как шарик, движущийся в вязкой среде. Движение твердого шарика в вязкой среде под действием силы P описывается уравнением Стокса:

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}, \quad (13.17)$$

где v — скорость движения; P — сила, действующая на шарик радиуса r ; η — вязкость растворителя.

Сила, действующая на ион в электрическом поле, равна $|z_i|e_0E$ (e_0 — заряд электрона). Тогда уравнение (13.17) с учетом формулы (13.4) можно представить в виде

$$\lambda_{0,i} = \frac{|z_i|e_0^2 N_A}{6\pi\eta r}. \quad (13.18)$$

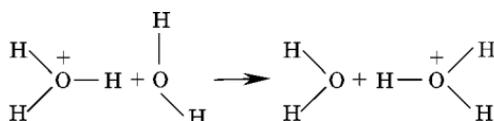
Известно, что при увеличении температуры вязкость раствора уменьшается, что приводит к увеличению предельной молярной электропроводности ионов.

Кристаллографический радиус увеличивается при переходе от Li^+ к Cs^+ . Однако в растворе ион находится в гидратированном состоянии. Энергия притягательного взаимодействия ион — диполь, ион — индуцированный диполь увеличивается по мере уменьшения расстояния между центрами иона и диполя (раздел 4.2). Поэтому радиус гидратированного катиона Li^+ больше, чем радиус Cs^+ , что дает меньшее значение $\lambda_{0,i}$ для катиона лития. Большие катионы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ гидратированы очень слабо, поэтому увеличение радиуса такого катиона приводит к уменьшению $\lambda_{0,i}$ (таблица 13.2).

Из уравнения (13.18) видно, что предельная молярная электрическая проводимость пропорциональна величине заряда. Поэтому подвижность двухзарядных ионов значительно больше, чем однозарядных.

Радиус иона гидроксония H_3O^+ практически равен кристаллографическому радиусу K^+ , заряды обоих ионов одинаковы. Однако подвижность ионов H_3O^+ почти в пять раз

выше. Это указывает на особый механизм переноса заряда ионами гидроксония в воде. Такой механизм получил название эстафетного переноса заряда. Ион гидроксония способен передавать протон ближайшей молекуле воды по схеме:



В отсутствие внешнего поля перескоки протонов равновероятны в любых направлениях. При наложении поля повышается вероятность перескоков в направлении поля. Аномально высокая подвижность иона гидроксила также объясняется перескоком протона от молекулы воды к иону OH^- . Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона OH^- значительно меньше, чем гидроксония.

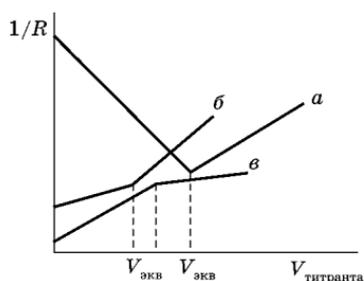
Рассмотренные закономерности справедливы и для других растворителей с высоким значением диэлектрической проницаемости. Если диэлектрическая проницаемость растворителя меньше 35, то на зависимости λ от $1/c$ (разведение) наблюдаются минимум и максимум, что связано с образованием различных ассоциатов в растворе (раздел 11.5).

13.6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

13.6.1. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В аналитической химии метод кондуктометрического титрования чаще всего применяется в случае сильно разбавленных электролитов. Преимуществом данного титрования является то, что, в отличие от индикаторных методов, он пригоден для титрования окрашенных или мутных

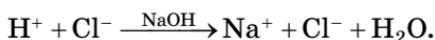
Рис. 13.5
Изменение электрической проводимости при титровании сильной кислоты щелочью (а), слабой кислоты щелочью (б) и слабой кислоты слабым основанием (в)



растворов. Кроме того, метод кондуктометрического титрования можно использовать для последовательного определения компонентов смеси.

На рисунке 13.5 представлены зависимости электрической проводимости от объема добавленного титранта.

При титровании сильной кислоты (например, HCl) щелочью NaOH реакция сводится к замене быстрого иона H_3O^+ на медленный катион Na^+ , что приводит к уменьшению электропроводности:



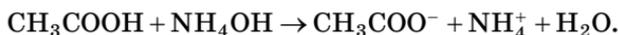
После достижения точки эквивалентности в растворе появляются подвижные ионы OH^- , и это вызывает рост электропроводности.

При титровании слабой кислоты (например, CH_3COOH) щелочью NaOH идет реакция



Электропроводность раствора растет вследствие увеличения числа носителей заряда, так как слабо диссоциированная кислота замещается ее сильно диссоциированной солью. После точки эквивалентности электропроводность растет еще более круто, так как в растворе появляются ионы OH^- .

Если титруется слабая кислота слабым основанием (например, NH_4OH), то реакция также сводится к замене слабого электролита сильным (солью), в результате чего увеличивается число носителей заряда и электропроводность:



После точки эквивалентности электропроводность меняется слабо, так как к раствору добавляется слабый электролит.

13.6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Если имеется бинарный электролит ($\nu_+ = \nu_- = 1$), то для константы диссоциации и степени диссоциации справедливо уравнение:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}; \quad (13.19)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}; \quad (13.20)$$

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}. \quad (13.21)$$

Предельные молярные электрические проводимости ионов приведены в справочных таблицах (см. например, табл. 13.2). Величину λ можно рассчитать по уравнению (13.3), если измерить сопротивление раствора и вычислить удельную электрическую проводимость κ .

Пример. Покажем расчет на конкретном примере. При разведении уксусной кислоты $1/c = 1024$ л·моль⁻¹ вычисленная при $T = 298$ К молярная электрическая проводимость равна $49 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

Рассчитать степень диссоциации, константу диссоциации и рН раствора.

Используя данные таблицы 13.2, найдем, что $\lambda_0 = (349,8 + 40,9) \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹.

Тогда

$$\alpha = \frac{49 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,1254$$

и $K_c = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Количество ионов гидроксония равно αc , и, следовательно, $\text{pH} = -\lg \alpha c = -\lg(0,1254/1024) = 3,91$.

13.6.3.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ
РАСТВОРИМОСТИ
ТРУДНО РАСТВОРИМОЙ СОЛИ

Произведение растворимости трудно растворимой соли L рассчитывается по формуле

$$L = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} c^{v_+ + v_-}, \quad (13.22)$$

где v_+ и v_- — число катионов и анионов, образующихся при диссоциации соли; γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности; c — концентрация ионов в насыщенном растворе соли (моль·л⁻¹).

Для расчета необходимо определить концентрацию ионов в насыщенном растворе, измеряя сопротивление раствора.

Пример. Покажем вычисления на конкретном примере. Измеряя сопротивление насыщенного раствора CaCO₃ при $T = 298$ К и сопротивление воды, рассчитаем удельную электропроводность раствора $\kappa' = 1,84 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ и удельную электропроводность чистой воды $8,0 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹. Определить произведение растворимости CaCO₃.

Для реакции диссоциации



v_+ и $v_- = 1$. Так как концентрация ионов в растворе очень мала, то в первом приближении можно принять, что $\gamma_{\pm} = 1$ и $\lambda \cong \lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$. Из данных таблицы 13.2 следует, что $\lambda_0 = 289 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹ = 289 См·см²·моль⁻¹. Удельная электропроводность соли CaCO₃ $\kappa = 1,84 \cdot 10^{-5} - 8,0 \cdot 10^{-7} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹. По уравнению (13.3а) вычисляем концентрацию ионов $c = 1000\kappa/\lambda_0 = 6,09 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ и $L = c^2 = 3,71 \cdot 10^{-9}$ (моль·л⁻¹)².



ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ
(ФОРМАЛЬНАЯ) КИНЕТИКА**

14.1.
**СОДЕРЖАНИЕ И ЗАДАЧИ
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Химическая термодинамика позволяет вычислить тепловой эффект реакции и константу равновесия химической реакции. Зная константу равновесия, легко рассчитать равновесные концентрации компонентов, участвующих в химической реакции. Но для практических целей важно знать, насколько быстро устанавливается химическое равновесие. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика.

Химическая кинетика — это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. Для получения кинетических закономерностей должны быть известны не только начальное и конечное состояния системы, но и путь, по которому протекает процесс.

Химическая кинетика ставит и решает две основные задачи:

1. Определение зависимости скорости процесса от концентрации (давления) реагирующих веществ и температуры, что позволяет вычислять концентрации веществ, участвующих в химической реакции, в любой момент времени. Изменение количества вещества в реакционном пространстве может происходить за счет протекания химической реакции в этом пространстве и обмена веществом с окружающей средой. В закрытой системе изменение количества вещества с течением времени обусловлено только протеканием химической реакции. В дальнейшем будут рассмотрены только такие системы.

2. Изучение механизма химических реакций с целью нахождения параметров (факторов), влияющих на скорость процесса.

Химические реакции можно подразделить на две группы: гомогенные — протекающие в пределах одной фазы; гетерогенные — протекающие на границе раздела фаз (например, реакции, идущие на поверхности твердого катализатора).

Механизмы гомогенных и гетерогенных реакций описываются различными законами, и поэтому их следует рассматривать раздельно.

В основе химической кинетики лежат два постулата:

1. Для протекания химической реакции частицы должны столкнуться. В случае гетерогенной химической реакции реагирующая частица должна столкнуться с поверхностью.

2. При протекании сложных химических реакций, состоящих из нескольких стадий, каждая стадия протекает независимо от других.

В данной главе рассматривается только феноменологическая (формальная) кинетика, описывающая гомогенные реакции.

14.2. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ

Важнейшей количественной характеристикой химического процесса является скорость химической реакции. Под **скоростью химической реакции**, определенной по i -му компоненту, понимают изменение количества этого компонента в единицу времени в единице объема реакционного пространства.

Для гомогенной реакции за реакционное пространство принимается объем, и тогда скорость реакции (v_i):

$$v_i = \pm \frac{dm_i}{Vd\tau}, \quad (14.1)$$

где m_i — количество i -го вещества, в молях; V — объем реакционной смеси; τ — время.

Так как скорость всегда положительна, то для веществ, расходующихся в ходе реакции, $dm_i < 0$ и $v_i = \frac{dm_i}{Vd\tau}$.

Рассмотрим гомогенную реакцию, протекающую в замкнутой системе при $V = \text{const}$. В этом случае V можно внести под знак дифференциала и, учитывая, что $m_i/V = c_i$, уравнение (14.1) можно представить в виде

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (14.2)$$

где c_i — концентрация вещества (обычно в моль/л).

Если i -й компонент реакции — исходное вещество, то в уравнении (14.2) стоит знак «-».

Если протекает реакция



то скорости по веществам A и B соответственно будут

$$v_A = -\frac{dm_A}{Vd\tau}; \quad v_B = -\frac{dm_B}{Vd\tau}. \quad (14.4)$$

Пусть $a = 2$, $b = 1$, тогда в процессе реакции на каждые 2 моля A расходуется 1 моль B , и изменение концентрации A за один и тот же промежуток времени будет в 2 раза больше, чем изменение концентрации B , следовательно, $v_A = 2v_B$. Отсюда следует, что численное значение скорости химической реакции будет зависеть от того, по какому компоненту оно определяется. Поэтому иногда скорость химической реакции относят к одному молю вещества, участвующего в процессе. В этом случае, очевидно, справедливо следующее равенство:

$$-\frac{1}{a} \frac{dm_A}{Vd\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dm_B}{Vd\tau} = \frac{1}{c} \frac{dm_C}{Vd\tau} = \frac{1}{d} \frac{dm_D}{Vd\tau} = \frac{d\zeta}{Vd\tau} = v, \quad (14.5)$$

где v — общая скорость реакции, одинаковая для всех участников реакции; ζ — химическая переменная или глубина превращения (см. уравнение (6.76)).

Так как

$$d\zeta = \pm \frac{dm_i}{v_i}; \quad dm_i = v_i d\zeta,$$

то

$$v_i = \pm \frac{dm_i}{Vdt} = \pm \frac{v_i d\zeta}{Vd\tau}, \quad (14.6)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент.

Иногда исходные вещества и продукты химической реакции находятся в разных фазах. Такие процессы называются гетерофазными. Для гомогенных гетерофазных процессов обычно пользуются тем же определением, что и для гомогенных процессов, но изменение количества вещества в единицу времени относят к объему той фазы, в пределах которой идет химический процесс. Например, при разложении раствора перекиси водорода под скоростью реакции по перекиси водорода понимают изменение концентрации перекиси водорода, а под скоростью по кислороду — изменение количества кислорода в газовой фазе, но отнесенное к единице объема не газа, а раствора перекиси водорода.

Для определения скорости реакции по i -му компоненту необходимо знать, как изменяется концентрация этого компонента во времени в ходе реакции.

График зависимости концентрации вещества от времени называют кинетической кривой.

Если протекает реакция (14.3) и мы можем экспериментально определить концентрацию вещества A через какие-либо промежутки времени, то легко построить кинетическую кривую.

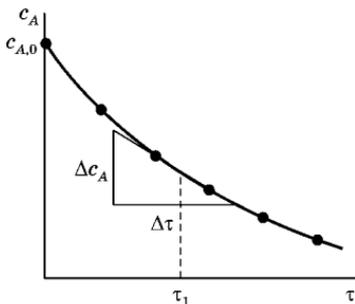


Рис. 14.1
Зависимость концентрации
вещества A от времени

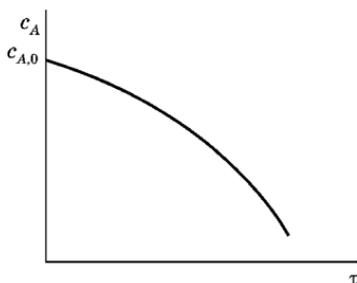


Рис. 14.2
Вид кинетической кривой для
автокаталитической реакции

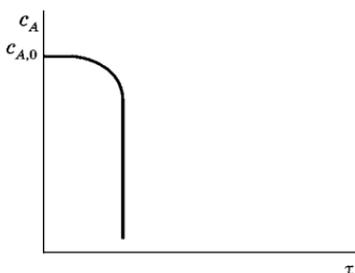


Рис. 14.3

Вид кинетической кривой для взрывной реакции

На рисунке 14.2 скорость реакции со временем увеличивается. Это обычно автокаталитические реакции, когда катализатор образуется в ходе самой реакции. Кинетическая кривая может иметь также вид, изображенный на рисунке 14.3. Это взрывные реакции.

14.3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим реакцию (14.3). Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов (температура, давление, среда, в которой происходит реакция). Скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. Из первого постулата следует, что для протекания химической реакции реагирующие частицы должны столкнуться или по крайней мере сблизиться друг с другом. Число столкновений частиц A и B пропорционально их концентрации.

Тогда для скорости химической реакции можно записать уравнение

$$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (14.7)$$

Уравнение (14.7) называется кинетическим уравнением. Это основное уравнение формальной гомогенной кинетики. Параметр k — коэффициент пропорциональности — константа скорости химической реакции.

Скорость реакции в любой момент времени определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной к кинетической кривой в данный момент времени (см. рис. 14.1)
 $v = -\Delta c_A / \Delta \tau$.

Очевидно, что скорость химической реакции изменяется со временем. На рисунке 14.1 она уменьшается, на рисунке

Константа k — это скорость химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

$$k = v \text{ (при } c_A = c_B = 1\text{)}. \quad (14.8)$$

Константа скорости химической реакции зависит от физико-химических свойств веществ, участвующих в реакции, от среды, в которой она происходит, от наличия катализатора или ингибитора, от температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Поэтому если мы хотим сравнивать скорости химических реакций, то всегда сравниваем константы скорости этих реакций. При строгом количественном подходе необходимо сравнивать константы скорости реакций одного порядка.

Параметры n_A и n_B называют порядком реакции по веществу A и B . Общій (полный) порядок реакции:

$$n_A + n_B = n. \quad (14.9)$$

Порядки реакции — это эмпирические показатели степени в кинетическом уравнении, которые находятся из экспериментальных данных с использованием уравнения (14.7). Порядки сложных реакций, состоящих из нескольких стадий, могут быть любыми: целыми, дробными, нулевыми, отрицательными. Порядки n_i , как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами (a и b). Причина этого заключается в том, что химические реакции обычно идут в несколько стадий.

Химические реакции делят на простые и сложные. Простые протекают в одну элементарную стадию. Сложные химические реакции состоят из нескольких элементарных стадий.

Молекулярностью отдельной стадии химической реакции называют наименьшее число частиц, которые должны столкнуться, чтобы произошла данная химическая реакция.

Это целое число — 1, 2, 3, которое совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов для данной стадии химической реакции. Молекулярность не может быть равна или больше 4, так как вероятность одновременного столкновения четырех частиц в данной точке простран-

ства крайне мала. Если химическая реакция идет в одну стадию, порядки реакции по веществам совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок совпадает с молекулярностью реакции. Число таких реакций очень невелико.

Если в сложной реакции скорость какой-либо стадии значительно меньше, чем скорость других стадий, то такая стадия называется лимитирующей, и скорость этой стадии определяет скорость всего процесса. В этом случае молекулярность лимитирующей стадии совпадает с общим порядком реакции. Выделим причины несовпадения порядка и молекулярности реакции:

- 1) стадийность химической реакции;
- 2) большой избыток какого-либо реагирующего вещества по отношению к другим веществам.

Пусть $c_A \gg c_B$. Тогда

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} = k' c_B^{n_B}, \quad (14.10)$$

так как изменение концентрации вещества A будет незначительным по сравнению с изменением вещества B и c_A можно считать постоянной величиной.

14.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО, ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКОВ

Первый, второй и третий порядки реакций наблюдаются в двух случаях:

- 1) реакция простая, протекающая в одну стадию;
- 2) сложная реакция имеет лимитирующую стадию.

Как уже упоминалось выше, число простых реакций очень мало. Значительно больше реакций, имеющих лимитирующую стадию. Именно скорость этой стадии определяет общую скорость химической реакции. Тогда порядок химической реакции будет равен порядку лимитирующей стадии.

Основная задача — получить уравнения, которые позволят вычислить константу скорости химической реак-

ции и определить концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени. Это даст возможность рассчитать время, в течение которого следует проводить реакцию.

Алгоритм решения этой задачи следующий:

- а) записываем кинетическое уравнение (14.7);
- б) разделяем переменные c и τ ;
- в) интегрируем полученное уравнение в пределах от начала реакции ($\tau = 0$) и начальной концентрации c_0 до момента времени τ и концентрации c .

14.4.1. РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Реакция первого порядка в общем случае может быть записана в виде



В качестве примера реакции первого порядка можно привести реакцию разложения гексафенилэтана на два свободных радикала трифенилметила:



Для реакции (14.11) кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^1 \quad \text{или} \quad -\frac{dc_A}{c_A} = kd\tau. \quad (14.12)$$

Проинтегрируем это уравнение в пределах от момента времени $\tau = 0$ (начало реакции) до момента времени τ . При этом концентрация вещества A изменяется от $c = c_0$ до c . Тогда

$$-\int_{c_0}^c dc/c = k \int_0^\tau d\tau$$

и

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (14.13)$$

Зависимость $\ln c$ от τ представлена на рисунке 14.4. Из уравнения (14.13) следует, что

$$k = -\frac{\Delta \ln c}{\Delta \tau}.$$

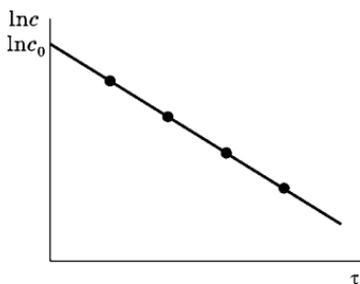


Рис. 14.4
Зависимость логарифма концентрации исходного вещества от времени для реакции первого порядка

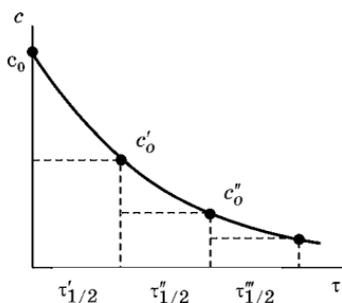


Рис. 14.5
Кинетическая кривая для реакции первого порядка

Зная величину константы скорости реакции, по уравнению (14.13) легко вычислить концентрацию реагирующего вещества в любой момент времени. Размерность k — c^{-1} или мин^{-1} .

Период полупревращения — это время, за которое концентрация исходного реагирующего вещества уменьшается вдвое, обозначается как $\tau_{1/2}$.

Период полупревращения находится из интегральных кинетических уравнений при подстановке в эти уравнения значения $c = c_0/2$. Если это значение подставить в уравнение (14.13), то для реакции первого порядка получим, что

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln c - \ln(c_0/2)}{k} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (14.14)$$

Следовательно, период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества.

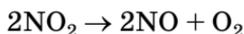
На рисунке 14.5 приведена кинетическая кривая для реакции первого порядка. Очевидно, что мы можем за начало реакции принять любой момент времени. Тогда концентрации c_0 , c'_0 и c''_0 следует рассматривать как начальные. Из уравнения (14.14) следует, что периоды полупревращения $\tau'_{1/2}$, $\tau''_{1/2}$ и $\tau'''_{1/2}$ должны быть равны друг другу.

Вывод. Если анализ экспериментальных данных показывает, что для исследуемой реакции зависимость $\ln c$

от времени линейна и период полупревращения не зависит от начальной концентрации, то реакция первого порядка. Уравнение (14.13) можно использовать для расчета времени, в течение которого целесообразно проводить реакцию (14.11).

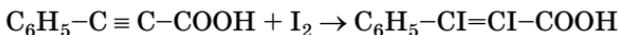
14.4.2. РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Реакции второго порядка встречаются наиболее часто. Например, реакция распада NO_2



при достаточно малых давлениях и больших температурах протекает по второму порядку.

Реакция йодирования β -фенилпропиловой кислоты

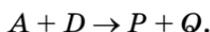


также протекает по второму порядку.

Реакции второго порядка в общем виде можно записать как



или



Для упрощения математических расчетов примем, что в последнем случае до начала реакции $c_A = c_D$. Тогда

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc^2 \quad \text{или} \quad -\frac{dc_A}{c^2} = kd\tau. \quad (14.16)$$

Интегрируем в пределах от начала реакции $\tau = 0$ ($c_A = c_0$) до времени τ , когда концентрация $c_A = c$:

$$-\int_{c_0}^c dc/c^2 = k \int_0^\tau d\tau;$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau \quad \text{или} \quad k = \frac{c_0 - c}{c_0 c \tau}. \quad (14.17)$$

Размерность k — л·моль⁻¹·с⁻¹ или л·моль⁻¹·мин⁻¹.

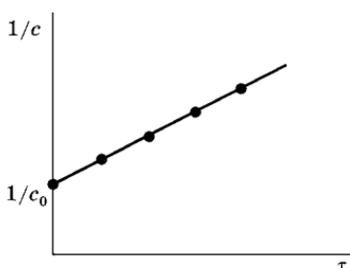


Рис. 14.6

Зависимость величины обратной концентрации реагирующего вещества от времени для реакции второго порядка

Если нам известны значения концентраций в моменты времени $\tau = 0$ и τ , то по уравнению (14.17) легко вычислить величину константы скорости реакции второго порядка. Затем можно использовать это уравнение для расчета концентраций реагирующего вещества в интересующий нас момент времени.

Зависимость $1/c$ от τ представлена на рисунке 14.6.

Из уравнения (14.17) следует, что для реакции второго порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{c_0 - c_0/2}{c_0 c_0/2} = \frac{1}{k c_0}, \quad (14.18)$$

т. е. период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации.

Вывод. Если зависимость $1/c$ от времени линейна и период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации, то это реакция второго порядка. Уравнение (14.17) можно использовать для расчета концентраций реагирующих веществ в любой момент времени.

14.4.3.

РЕАКЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

Такие реакции встречаются чрезвычайно редко, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц крайне мала.

В качестве примера реакции третьего порядка можно привести реакцию трифенилхлорметана с метиловым спиртом. Стехиометрическое уравнение этой реакции:



Эта реакция протекает по кинетическому закону третьего порядка, так как в элементарном акте принимает участие еще одна молекула CH_3OH , играющая роль катализатора.

В общем виде реакции третьего порядка можно записать как



Для упрощения расчетов логично предположить, что до начала реакции $c_A = c_D = c_E$.

Для такой реакции кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^3 \quad \text{или} \quad -\frac{dc_A}{c_A^3} = kd\tau. \quad (14.20)$$

Интегрируем уравнение (14.20) в пределах от начала реакции $\tau = 0$ ($c_A = c_0$) до времени τ , когда концентрация $c_A = c$:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^\tau d\tau; \\ \frac{1}{2c^2} = \frac{1}{2c_0^2} + k\tau \quad \text{или} \quad k = \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2 \tau}. \quad (14.21)$$

Размерность k — л²·моль⁻²·с⁻¹ или л²·моль⁻²·мин⁻¹.

Из уравнения (14.21) следует, что для периода полупревращения реакции третьего порядка справедливо выражение

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (14.22)$$

Вывод. Если в результате анализа экспериментальных данных получено, что зависимость $1/(2c^2)$ от τ линейна (рис. 14.7) и период полураспада $\tau_{1/2}$ обратно пропорционален квадрату исходной концентрации, то рассматриваемая реакция является реакцией третьего порядка.

Пример. Рассмотрим на примере реакции, протекающей в газовой фазе, как определяется порядок реакции и рассчитывается константа скорости реакции. При изучении кинетики реакции гидрирования ацетилена

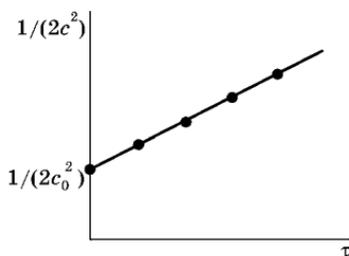
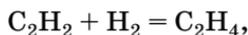


Рис. 14.7
Зависимость $1/(2c^2)$ от времени для реакции третьего порядка

протекающей в газовой фазе при $T = 748 \text{ К}$, через определенные промежутки времени измерялось общее давление, которое менялось следующим образом:

$\tau \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	0	60	120	150	240	300
$P, \text{ кПа}$	52,2	38,6	34,3	33,1	31,0	30,2

Определить порядок реакции, константу скорости и период полупревращения. Рассчитать время, за которое прореагирует 90% исходных веществ.

Решение. Обозначим через n_0 количество молей каждого из исходных веществ, находящихся в сосуде в начальный момент времени ($\tau = 0$), а через ξ — количество молей, которое вступило в химическую реакцию к моменту времени τ . Тогда состав смеси будет

	C_2H_2	+	H_2	=	C_2H_4
момент времени $\tau = 0$	n_0		n_0		0
момент времени τ	$n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		ξ

Суммарное число молей $\sum n_\tau$, находящихся в смеси к моменту времени τ :

$$\sum n_\tau = n_0 - \xi + n_0 - \xi + \xi = 2n_0 - \xi.$$

Из этого выражения следует, что

$$\xi = 2n_0 - \sum n_\tau.$$

Количество молей ацетилену в момент времени τ :

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = n_0 - \xi = n_0 - 2n_0 + \sum n_\tau = \sum n_\tau - n_0.$$

Домножим обе части этого уравнения на параметр RT/V , где R — газовая постоянная, V — объем смеси.

Если рассматривать газ как идеальный, то для него справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона.

Так как концентрация ацетилену $c = n_{\text{C}_2\text{H}_2}/V$, то

$$cRT = \sum n_\tau RT/V - n_0 RT/V = P - P_0/2,$$

потому что в начальный момент времени $P_0 = 2n_0 RT/V$.

Полученное уравнение позволяет рассчитать концентрацию ацетилену в любой момент времени:

$$RT = 8,314 \cdot 748 = 6219 \text{ Дж/моль},$$

давление:

$$P_0 = 52,2 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2 \text{ (Дж/м}^3\text{)}.$$

Тогда, например,

$$c_0 = P_0/2RT = 4,2 \text{ моль/м}^3 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Далее, используя математическую программу, например Origin, и экспериментальную зависимость c от τ , находим значения констант, среднеквадратичную ошибку и коэффициент корреляции $k_{\text{корр}}$ по уравнениям (14.13), (14.17) и (14.21). Если экспериментальные данные описывать уравнением (14.13), то $k = (5,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{корр}} = 0,959$. Если использовать уравнение (14.17), то $k = (4,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_{\text{корр}} = 0,999$, а если уравнение (14.21), то $k = 3,8 \pm 0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_{\text{корр}} = 0,979$.

Очевидно, что экспериментальные данные лучше всего описываются уравнением (14.17), т. е. рассматриваемая реакция второго порядка.

Период полупревращения зависит от исходной концентрации. Если принять, что $c_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, то вычисленное по уравнению (14.18) значение $\tau_{1/2}$ равно $5,6 \cdot 10^4 \text{ с}$. Если прореагирует 90% веществ, то $c = 0,1c_0$ и по уравнению (14.17) можно вычислить τ :

$$\tau = \frac{c_0 - c}{kc_0c} = 5 \cdot 10^4 \text{ с}.$$

14.5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

В предыдущем параграфе был приведен ряд соотношений, позволяющих определить, протекает ли данная реакция по закону первого, второго или третьего порядка. Чтобы использовать их, необходимо последовательно подставлять экспериментальные данные в соотношения, выведенные для реакций различных порядков, и, используя метод наименьших квадратов, выбирать, какое из них выполняется. Однако этот метод ничего не дает в том случае, когда отсутствует лимитирующая стадия и порядок

является дробным. Поэтому в общем случае для определения порядка следует применять методы, основанные на использовании кинетического уравнения (1.7). Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln v = \ln k + n_A \ln c_A + n_B \ln c_B. \quad (14.23)$$

Если в реакции принимает участие несколько веществ, то определяют порядок реакции по каждому из них, а затем общий порядок. Для определения порядка по i -му веществу n_i реакцию проводят таким образом, чтобы в ходе ее существенно изменялась концентрация только i -го компонента. Это можно осуществить двумя способами:

- 1) все вещества, кроме i -го, берутся в большом избытке;
- 2) концентрации всех веществ, кроме i -го, поддерживаются постоянными на протяжении всего времени реакции путем их подачи в реакционную смесь.

14.5.1. МЕТОД ИЗБЫТКА

Рассмотрим, например, реакцию (14.3). Вначале химическую реакцию проводят в таких условиях, когда в реакционной смеси создается большой избыток компонента A , т. е. $c_{A,0} \gg c_{B,0}$. В этом случае можно считать, что концентрация вещества A в ходе реакции практически не меняется и в первом приближении равна $c_{A,0}$. Тогда уравнение (14.23) можем записать в виде

$$\ln v = \text{const} + n_B \ln c_B, \quad (14.24)$$

где

$$\text{const} = \ln k + n_A \ln c_{A,0}.$$

Используя физико-химические методы, определяют концентрацию вещества B в различные промежутки времени и строят кинетическую кривую (рис. 14.1). Скорость реакции при различных концентрациях c_B может быть определена графическим дифференцированием кинетической кривой. Зависимость $\ln v$ от $\ln c_B$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой дает порядок реакции по компоненту B .

Если химическую реакцию провести в условиях, когда $c_{B,0} \gg c_{A,0}$, то можно определить порядок по компоненту A . Этот метод нельзя использовать, если химическая реакция протекает в растворе и один из компонентов плохо растворим. В этом случае используется другой метод.

14.5.2. МЕТОД НАЧАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для очень малого промежутка времени уравнение (14.23) можно записать в виде

$$\ln v_0 = \ln k + n_A \ln c_{A,0} + n_B \ln c_{B,0}, \quad (14.25)$$

где $c_{A,0}$ и $c_{B,0}$ — исходные концентрации компонентов A и B в начальный момент времени; v_0 — скорость химической реакции, когда $\tau \rightarrow 0$.

Вначале проводят серию опытов, в которых исходная концентрация $c_{A,0} = \text{const}$, а концентрация $c_{B,0}$ меняется в достаточно широких пределах. В этом случае

$$\ln v_0 = \text{const} + n_B \ln c_{B,0}, \quad (14.26)$$

где

$$\text{const} = \ln k + n_A \ln c_{A,0}.$$

Зависимость логарифма начальной скорости от логарифма начальной концентрации $\ln c_{B,0}$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой дает порядок n_B .

Аналогичным образом можно определить порядок n_A , если провести серию опытов, в которых $c_{B,0} = \text{const}$.

14.6. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ: ДУСТОРОННИЕ (ОБРАТИМЫЕ), ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ, СОПРЯЖЕННЫЕ

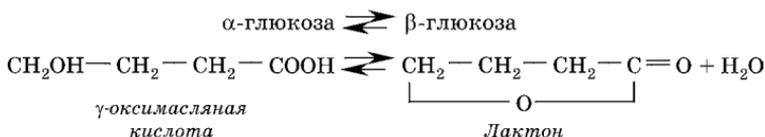
До сих пор мы рассматривали односторонние химические реакции типа (14.3), которые протекают с образованием продуктов D и C . Однако на самом деле любая химическая реакция обратима, кроме этого, исходное вещество может одновременно участвовать в целом ряде химических

процессов, в ходе протекания которых образуются промежуточные вещества.

Задача заключается в том, чтобы для сложных реакций получить кинетические уравнения, позволяющие рассчитать концентрации всех веществ, участвующих в реакции, в любой момент времени.

14.6.1. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим двустороннюю (обратимую) химическую реакцию первого порядка. В качестве примера можно привести реакции:



Обратимую реакцию первого порядка можно записать как



Если $k_1 \gg k_2$ или наоборот, то реакция (14.27) — односторонняя, т. е. протекает в одном направлении. Если k_1 и k_2 сопоставимы по величине, то реакция обратима.

Если прямую и обратную реакции рассматривать как независимые (второй постулат химической кинетики), то общая скорость реакции равна разности скоростей прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций. Для каждой стадии можно записать свое кинетическое уравнение:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (14.28)$$

Пусть a и b — начальные концентрации веществ A и B , x — изменение концентрации веществ к моменту времени τ . Тогда

$$\begin{aligned} -\frac{d(a-x)}{d\tau} &= \frac{d(b+x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = (k_1 a - k_2 b) - \\ &- (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) = (k_1 + k_2)(L - x), \end{aligned}$$

где

$$L = \frac{a(k_1/k_2) - b}{(k_1/k_2) + 1}. \quad (14.29)$$

Тогда

$$\frac{dx}{L-x} = (k_1 + k_2)d\tau. \quad (14.30)$$

Интегрируя (14.30) в пределах от 0 до x и от 0 до τ , получаем

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L-x}. \quad (14.31)$$

Из уравнения (14.31) можно найти величину $k_1 + k_2$, если известно L , а также найти текущие концентрации веществ в момент времени τ . Задача состоит в нахождении L . Если реакция обратима, то через достаточно большой промежуток времени в реакции наступит равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакции равны:

$$dx/d\tau = k_1(a - x_{\text{равн}}) - k_2(b + x_{\text{равн}}) = 0 \quad (14.32)$$

или

$$k_1/k_2 = (b + x_{\text{равн}})/(a - x_{\text{равн}}) = K_c, \quad (14.33)$$

где K_c — константа равновесия рассматриваемой реакции, которую можно определить экспериментально или вычислить термодинамическими методами.

Тогда

$$L = (K_c a - b)/(K_c + 1). \quad (14.34)$$

Если измерить равновесные концентрации A и B , то можно найти значение K_c , а зная K_c , a и b , можно найти L . Измерив x , можно по уравнению (14.31) найти сумму $k_1 + k_2$. Зная отношение констант (K_c) и их сумму, можно найти константы скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 .

Если мы хотим рассчитать концентрации веществ A и B , то уравнение (14.31) целесообразно представить в виде выражения

$$x = \frac{K_c a - b}{K_c + 1} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}], \quad (14.35)$$

которое позволяет рассчитать значение x в любой момент времени и определить концентрации веществ A и B . Воз-

Таблица 14.1

Кинетика образования лактона γ -оксимасляной кислоты

Время, мин	Концентрация лактона x , моль/л	$\ln(L - x)$
1	0,0241	-2,22
36	0,0373	-2,34
50	0,0499	-2,49
65	0,0610	-2,63
80	0,0708	-2,78
100	0,0810	-2,96
120	0,0900	-3,15
220	0,1155	-4,05
47 ч	0,1328	—
60 ч	0,1326	—

никает вопрос, в каких случаях химическую реакцию следует рассматривать как необратимую. Если $K_c \gg 1$, то нетрудно показать, что уравнение (14.35) переходит в уравнение (14.13), справедливое для необратимых реакций первого порядка.

Пример. Рассмотрим на конкретном примере определение констант скорости прямой и обратной реакций. В таблице 14.1 приведены экспериментальные данные по кинетике превращения γ -оксимасляной кислоты в лактон при $t = 25^\circ\text{C}$. Начальная концентрация γ -оксимасляной кислоты a равна 0,1823 моль/л. Рассчитать значения констант K_c , k_1 и k_2 . Определить количество лактона, которое образовалось через 500 мин проведения реакции.

Решение. Из таблицы видно, что после 47 ч концентрация лактона практически остается постоянной. Следовательно, можно считать, что достигается равновесие. Из уравнения (14.33) следует, что

$$K_c = k_1/k_2 = 0,1327/(0,1823 - 0,1327) = 2,675.$$

Используя уравнение (14.34), найдем, что

$$L = 0,1328 \text{ моль/л.}$$

Уравнение (1.31) целесообразно представить в виде

$$\ln(L - x) = \ln L - (k_1 + k_2)\tau.$$

В таблице 14.1 представлены значения $\ln(L - x)$. Используя зависимость $\ln(L - x)$ от τ и математическую программу, например программу Origin, найдем, что $k_1 + k_2 = (9,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ и коэффициент корреляции $k_{\text{корр}} = 0,999$. Это показывает, что экспериментальные данные очень хорошо описываются уравнениями, соответствующими обратимым реакциям.

Так как $k_1 = 2,675k_2$, то $k_2 = 2,52 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, $k_1 = 6,73 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

Для расчета концентрации лактона x через 500 мин используем уравнение (14.35):

$$x = 0,1328[1 - e^{-0,00925 \cdot 500}] = 0,1316 \text{ моль/л.}$$

14.6.2.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Когда взятое вещество претерпевает изменения одновременно в двух или более направлениях, то говорят, что в системе протекают параллельные реакции. Например, при нитровании бензола получают одновременно о-, м- и п-динитробензол. В общем виде две параллельные реакции можно записать так:



Исходное вещество A может вступать в реакцию (14.36) и одновременно разлагаться (14.37). Если концентрация компонента C много больше, чем концентрация A , то в первом приближении в процессе реакции $c_C \approx \text{const}$, и тогда реакцию (14.36) можно рассматривать как реакцию первого порядка с константой $k_1 = k_1'c_C$.

Рассмотрение двух реакций первого порядка значительно упрощает расчеты. Пусть исходная концентрация вещества A равна a , x — изменение концентрации A к моменту времени τ . Тогда концентрация вещества A будет

$c_A = a - x$. В соответствии со вторым постулатом считаем, что обе реакции происходят независимо друг от друга, причем в результате первой реакции концентрация вещества B в момент времени τ равна x_1 , а вещества D — x_2 . Тогда имеем два кинетических уравнения:

$$\begin{aligned} -\frac{d(a-x_1)}{d\tau} &= \frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a-x); \\ -\frac{d(a-x_2)}{d\tau} &= \frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a-x). \end{aligned} \quad (14.38)$$

Если сложить первое и второе уравнения и учесть, что $x = x_1 + x_2$, то после разделения переменных справедливо уравнение

$$\frac{dx}{a-x} = (k_1 + k_2)d\tau. \quad (14.39)$$

Уравнение (14.39) аналогично уравнению (14.12), так как $c_A = a - x$.

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от $c_{A,0}$ (начальная концентрация вещества A при $\tau = 0$ до $c_A = a - x$ (концентрация A в момент τ), получим, что

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)\tau}. \quad (14.40)$$

Скорость получения веществ B и D определяется следующими уравнениями:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A; \quad \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_A. \quad (14.41)$$

Из уравнений (14.40) и (14.41) следует, что

$$\begin{aligned} dc_B &= k_1 c_{A,0} [\exp(-(k_1 + k_2)\tau)] d\tau; \\ dc_D &= k_2 c_{A,0} [\exp(-(k_1 + k_2)\tau)] d\tau. \end{aligned} \quad (14.42)$$

Проинтегрируем последние уравнения от концентраций веществ $c_B = 0$ и $c_D = 0$ до текущих концентраций веществ B и D и от $\tau = 0$ до значения τ .

Тогда получим

$$c_B = [k_1/(k_1 + k_2)] c_{A,0} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)]; \quad (14.43)$$

$$c_D = [k_2/(k_1 + k_2)] c_{A,0} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)]. \quad (14.44)$$

Если разделить уравнение (14.43) на уравнение (14.44), то

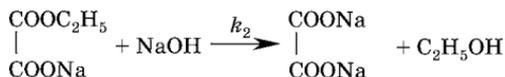
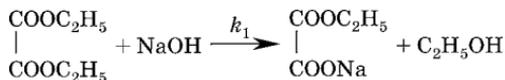
$$c_B/c_D = k_1/k_2. \quad (14.45)$$

Измеряя текущие концентрации B и D , можно найти отношение констант, а измеряя текущую концентрацию A , можно найти сумму констант $k_1 + k_2$. Решая систему двух уравнений, находят значения констант k_1 и k_2 . Уравнения (14.43) и (14.44) позволяют рассчитать концентрации веществ B и D в любой момент времени.

14.6.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции называются последовательными, если какой-либо продукт первой реакции расходуется во второй реакции.

Если химический процесс состоит из двух или нескольких последовательных реакций, то его кинетика описывается системой дифференциальных уравнений. Решение этой системы в общем случае может быть получено лишь методами численного интегрирования. Могут быть проинтегрированы лишь системы дифференциальных уравнений, описывающие кинетику последовательных реакций первого порядка, а также кинетику двух последовательных реакций, если первая из них является реакцией второго порядка, а вторая — реакцией первого порядка. Кинетические закономерности уже в случае двух последовательных реакций первого порядка оказываются значительно более сложными, чем для одной реакции. Простым примером последовательных реакций может служить омыление диэтилоксалата щелочью, которое последовательно протекает в две стадии:



Если концентрация щелочи во много раз больше, чем концентрация диэтилоксалата, то можно считать, что она

практически не изменяется в течение времени, и тогда эту реакцию можно рассматривать как состоящую из двух реакций псевдопервого порядка.

В общем случае схему двух последовательных реакций первого порядка можно представить в виде



где P — промежуточный продукт. Считаем, что реакции образования промежуточного продукта P и его расходования происходят независимо друг от друга. Так как реакция расходования вещества A является реакцией первого порядка, то в соответствии с (14.12) и (14.13) можно записать кинетические уравнения:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A; \quad c_A = c_{A,o} \exp(-k_1 \tau). \quad (14.47)$$

Изменение концентрации промежуточного продукта P определяется разностью скоростей его образования и расходования, т. е.

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_P. \quad (14.48)$$

Если концентрацию c_A из уравнения (14.47) подставить в уравнение (14.48) и затем решить полученное дифференциальное уравнение, то можно получить выражение для концентрации вещества P :

$$c_P = [k_1 c_{A,o} / (k_2 - k_1)] [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)]. \quad (14.49)$$

Концентрацию c_D получают из соотношения нормировки:

$$c_A + c_P + c_D = c_{A,o}; \quad (14.50)$$

$$c_D = c_{A,o} \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} [k_1 \exp(-k_2 \tau) - k_2 \exp(-k_1 \tau)] \right]. \quad (14.51)$$

Проанализируем, как изменяются концентрации всех веществ во времени (рис. 14.8). В исходный момент времени концентрации P и D равны нулю. Скорость накопления промежуточного вещества P есть разность скоростей его образования и расходования. В начальный период

времени скорость расходования мала и концентрация P возрастает. Скорость реакции образования P убывает в течение всего процесса по мере уменьшения концентрации A , а скорость расходования увеличивается с ростом концентрации P . В некоторый момент времени обе скорости становятся равными, концентрация вещества P становится максимальной и далее начинает убывать. Концентрация конечного продукта D монотонно возрастает. Координаты максимума на кривой изменения концентрации вещества P можно найти из условия $dc_P/d\tau = 0$:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (14.52)$$

Из этого уравнения следует, что максимум на кинетической кривой зависит от соотношения констант k_2/k_1 .

На практике могут встречаться случаи, когда одновременно протекают последовательные, параллельные и обратимые реакции.

14.6.4. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Сопряженными называют такие реакции, когда протекание одной из них с заметной скоростью возможно лишь при условии протекания другой (или других). Этот класс реакций был открыт Н. А. Шиловым. Им было дано объяснение самого факта существования сопряженных реакций: сопряженные реакции всегда сложные реакции и протекают через образование общих промежуточных веществ. Рассмотрим, например, реакцию



Скорость реакции (14.53) в обычных условиях очень мала. Однако если в реакционной смеси имеются даже

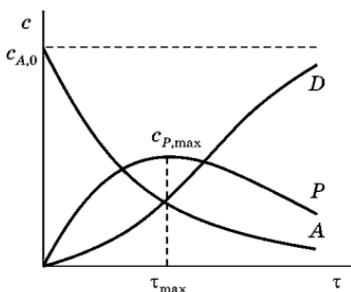
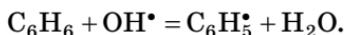
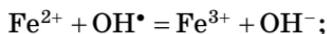
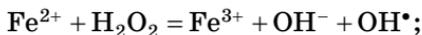
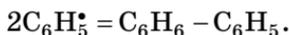
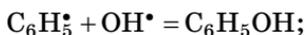


Рис. 14.8
Зависимость концентраций веществ от времени для последовательной реакции

следы Fe^{2+} , скорость реакции резко возрастает. Это связано с образованием и дальнейшими реакциями свободных радикалов:



Образующиеся свободные фенильные радикалы рекомбинируют либо с радикалом $\text{OH}\cdot$, либо друг с другом:



Обе реакции (окисление C_6H_6 и Fe^{2+}) идут через образование общих промежуточных частиц — свободных радикалов $\text{OH}\cdot$.

14.7. СТАДИЙНОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ. МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Обычно химические реакции протекают через ряд последовательных или последовательно-параллельных стадий. Для кинетического описания даже простейшей двухстадийной односторонней мономолекулярной реакции приходится решать систему дифференциальных кинетических уравнений. Если стадий больше двух и некоторые из них являются двухсторонними или би-, или тримолекулярными, то математические уравнения усложняются, и их решение возможно только численными методами. Поэтому в кинетике часто используются приближенные методы, позволяющие упростить системы дифференциальных уравнений, описывающих сложный химический процесс.

Основным таким методом является метод стационарных концентраций, предложенный Боденштейном. Этот метод применим в том случае, если в системе последовательных реакций промежуточные продукты (интермедиа-

ты- R_i) являются частицами с высокой реакционной способностью. Такие реакции широко распространены в химии: это прежде всего реакции с участием свободных радикалов. Из уравнения (14.52) следует, что в случае двух последовательных реакций τ_{\max} мало, если k_2 и k_1 достаточно велики и $k_2 \gg k_1$. При протекании таких процессов через малые промежутки времени устанавливается режим, при котором разность скоростей образования (v_1) и расходования промежуточных частиц (v_2) становится малой по сравнению с самими скоростями. Такой режим называется стационарным, а отвечающие ему концентрации промежуточных веществ называются стационарными концентрациями. При стационарном режиме

$$\frac{dC_{R_i}}{d\tau} = v_1 - v_2;$$
$$v_1 = v_2 \quad \text{и} \quad \frac{dC_{R_i}}{d\tau} = 0. \quad (14.54)$$

Метод стационарных концентраций состоит в том, что в системе дифференциальных уравнений, описывающих сложную химическую реакцию, дифференциальные уравнения для активных промежуточных частиц заменяются алгебраическими уравнениями, выражающими равенство скоростей образования и расходования этих частиц.

Это позволяет выразить концентрацию промежуточной частицы через концентрации веществ, участвующих в реакции, не проводя интегрирования, что значительно упрощает систему дифференциальных уравнений.

При протекании многостадийной реакции в закрытой системе концентрации исходных веществ уменьшаются во времени, поэтому пользуются понятием квазистационарного состояния. Это режим, при котором концентрации промежуточных активных частиц в каждый момент времени отвечают условиям стационарности по отношению к изменяющимся концентрациям исходных веществ.

Возможности метода стационарных концентраций проиллюстрируем на примере рассмотрения механизма мономолекулярных реакций.

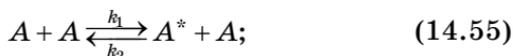
14.8. МЕХАНИЗМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАНИЕ ИХ ПО ПЕРВОМУ И ВТОРОМУ ПОРЯДКАМ

Рассмотрим реакцию



Экспериментально было установлено, что, в зависимости от условий проведения этого процесса, реакция может быть первого или второго порядка. Это указывает, что мономолекулярные реакции — сложные реакции, которые проходят через ряд стадий.

Предполагается, что для осуществления реакции две молекулы A должны столкнуться, при этом происходит перераспределение энергии, образуется молекула A^* с избытком энергии, которая и вступает в реакцию разложения:



Скорость образования продукта B :

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 c_{A^*}. \quad (14.57)$$

В соответствии со вторым постулатом химической кинетики изменение концентрации промежуточного продукта A^* будет равно разности скоростей его образования ν_1 и расходования ν_2 . Активная частица A^* образуется в результате протекания прямой реакции (14.55) и расходуется по обратной реакции (14.55) и реакции (14.56). Для каждой реакции можно записать свое кинетическое уравнение. Тогда

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = \nu_1 - \nu_2 = k_1 c_A^2 - k_2 c_A \cdot c_{A^*} - k_3 c_{A^*}. \quad (14.58)$$

Задача сводится к решению дифференциальных уравнений (14.57) и (14.58).

Однако эту задачу можно упростить, если использовать метод стационарных концентраций. Так как A^* — активная частица, можно считать, что за достаточно короткий промежуток времени устанавливается режим, при котором

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = 0. \quad (14.59)$$

Тогда из уравнений (14.58) и (14.59) следует, что

$$c_{A^*} = k_1 c_A^2 / (k_2 c_A + k_3). \quad (14.60)$$

Подставляя (14.60) в (14.57), получим уравнение

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_2 c_A + k_3}, \quad (14.61)$$

связывающее скорость образования продукта с концентрацией вещества A .

Проанализируем это уравнение. Если концентрация A мала (т. е. мало давление для реакции, протекающей в газовой фазе, так как $P = cRT$), то $k_2 c_A \ll k_3$ и

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_3} = k_1 c_A^2. \quad (14.62)$$

Таким образом, при низких давлениях (низких концентрациях A) мономолекулярные реакции протекают по второму порядку и лимитирующей стадией является стадия образования активной частицы.

Если концентрация A велика (т. е. велико давление), то $k_2 c_A \gg k_3$, и тогда из уравнения (14.61) следует, что

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_2 c_A} \cong k_{\text{эф}} c_A, \quad (14.63)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_3}{k_2}.$$

Следовательно, при высоких давлениях (высоких концентрациях A) мономолекулярные реакции протекают по первому порядку и лимитирующей стадией является стадия превращения активной частицы в продукт.

14.9. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

Скорость гомогенной химической реакции, как правило, резко возрастает с ростом температуры. Иногда зависимость скорости реакции от температуры характеризуют величиной температурного коэффициента γ (температурный коэффициент Вант-Гоффа), который показывает, во сколько раз возрастает скорость химической реакции (константа скорости) при увеличении температуры на 10 градусов:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (14.64)$$

Обычно $\gamma = 2 \dots 4$.

Например, для реакции гидролиза метилацетата константа скорости при 35°C в 1,82 раза больше константы скорости при $t = 25^\circ\text{C}$, а для реакции гидролиза сахарозы при том же увеличении температуры скорость изменяется в 4,13 раза.

Если температура возрастает больше, чем на 10 градусов, то

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (14.65)$$

Наиболее широкое распространение получило выражение температурной зависимости константы скорости в виде уравнения Аррениуса.

Из термодинамики известно, что зависимость константы равновесия химической реакции K_c от температуры описывается уравнением изобары (раздел 6.9):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}, \quad (14.66)$$

где $\Delta_r H_T^\circ$ — тепловой эффект реакции при определенном значении температуры.

Аррениус предположил, что уравнение для константы скорости реакции $k = f(T)$ аналогично уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (14.67)$$

где E_a — энергия активации реакции, т. е. та минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы при их столкновении могла бы произойти химическая реакция.

Таким образом, Аррениусом впервые было введено представление о том, что не всякое столкновение частиц приводит к возникновению химической реакции, а только столкновение активных частиц, обладающих энергией активации E_a .

Обычно считают, что E_a не зависит от температуры. Однако очень точные измерения показывают, что это справедливо лишь в первом приближении. Если в данном температурном интервале $E_a = \text{const}$, то, интегрируя уравнение (14.67), получим

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const}. \quad (14.68)$$

Если принять, что $\text{const} = \ln A$, то уравнение (14.68) удобно представить в виде

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (14.69)$$

где A — предэкспоненциальный множитель (предэкспонента).

Численное значение этого коэффициента может быть рассчитано из теории элементарного акта химической реакции.

Как правило, A слабо зависит от температуры. Тогда в первом приближении можно считать, что зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейная.

На практике энергию активации определяют из экспериментальной зависимости $\ln k = f(1/T)$:

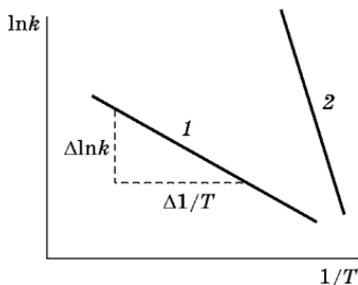


Рис. 14.9
Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратного значения температуры

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}}. \quad (14.70)$$

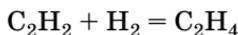
Чем больше значение E_a , тем сильнее зависимость скорости от температуры. На рисунке 14.9 $E_{a(1)} < E_{a(2)}$.

Энергию активации можно также определить, зная константы скорости при двух температурах:

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (14.71)$$

Пример. Покажем, как определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Изучение кинетики реакции



показало, что при $T_1 = 773 \text{ K}$ константа скорости $k_1 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ (л·моль}^{-1}\text{·с}^{-1}\text{)}$, а при $T_2 = 825 \text{ K}$ значение $k_2 = 7,11 \cdot 10^{-2} \text{ (л·моль}^{-1}\text{·с}^{-1}\text{)}$. Определить энергию активации, предэкспоненциальный множитель A и константу скорости химической реакции при $T = 298 \text{ K}$.

Решение. Из уравнения (14.71) следует, что

$$E_a = \frac{8,31 \cdot \ln(7,11 \cdot 10^{-2} / 1,14 \cdot 10^{-2})}{\frac{825 - 773}{825 \cdot 773}} = 186,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Используя уравнение (1.70), получим

$$\ln A = \ln k_1 + E_a / RT_1 = \ln 1,14 \cdot 10^{-2} + \frac{186\,500}{8,31 \cdot 773} = 24,56$$

или

$$A = 4,6 \cdot 10^{10}.$$

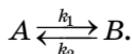
Такое большое значение энергии активации свидетельствует о том, что реакция гидрирования ацетиленов происходит с заметной скоростью только в областях высоких температур. Действительно, константа скорости при $T = 298 \text{ K}$ очень мала:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT = 24,56 - 186\,500/(8,31 \cdot 298) = -50,5$$

или

$$k = 10^{-22} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка:



Если система находится в равновесии, то

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{B, \text{равн}}}{c_{A, \text{равн}}} = K_c. \quad (14.72)$$

Прологарифмируем это уравнение и продифференцируем по температуре:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT}. \quad (14.73)$$

Согласно уравнению (14.67) для каждой стадии можно записать:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a(1)}}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a(2)}}{RT^2}. \quad (14.74)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (14.73) и учитывая уравнение (14.66), получим

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{E_{a(1)}}{RT^2} - \frac{E_{a(2)}}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_T}{RT^2}. \quad (14.75)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta_r H_T = E_{a(1)} - E_{a(2)}. \quad (14.76)$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции равен разности энергий активации прямой и обратной реакций.



ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ
**МЕХАНИЗМЫ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

15.1.
**ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

Химические реакции, состоящие из одной стадии, называются элементарными реакциями. Каждая элементарная реакция складывается из большого числа одинаковых повторяющихся превращений исходных частиц — элементарных актов. Задача теорий элементарного акта химической кинетики заключается в интерпретации уравнения Аррениуса.

В настоящее время существуют две теории: теория активных соударений и теория переходного состояния (активированного комплекса).

Ни одна из этих теорий в полной мере не решает все поставленные задачи.

15.1.1.
**ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СОУДАРЕНИЙ.
СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР**

Задача, которая ставится и решается в данной теории, заключается в получении уравнения, позволяющего рассчитать предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса. Теория не ставит и не решает задачу, связанную с расчетом энергии активации.

В теории сделаны следующие допущения.

1. Скорость химической реакции равна числу соударений активных частиц.

Число активных частиц определяется по уравнению Больцмана:

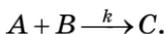
$$\frac{n_A^*}{n_A} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right),$$

где n_A^* — число частиц, обладающих энергией E_a ; n_A — общее число частиц в 1 см^3 .

2. Реагирующие частицы рассматриваются как шарики, независимо от их структуры.

В первом приближении такое допущение оправдано для простых молекул, которые при комнатной температуре быстро вращаются.

Рассмотрим необратимую бимолекулярную реакцию:



Используя кинетическую теорию газов, для скорости такой химической реакции можно записать уравнение

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = z_{12} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n_A n_B, \quad (15.1)$$

где

$$z_{12} = 2(r_A + r_B)^2 \left[\frac{2\pi RT(M_A + M_B)}{M_A M_B} \right]^{1/2}. \quad (15.2)$$

В этих уравнениях z_{12} — число столкновений двух молекул A и B в единицу времени в 1 см^3 , n_A и n_B — число частиц в 1 см^3 ; r_A и r_B — радиусы частиц; M_A и M_B — молярные массы.

Обычно при рассмотрении гомогенных реакций скорость реакции выражается через изменение концентраций, выраженных в моль/л.

Тогда

$$n_A = \frac{c_A N_A}{1000}; \quad n_B = \frac{c_B N_A}{1000},$$

где N_A — число Авогадро и

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{N_A}{1000} \cdot \frac{dc_A}{d\tau}. \quad (15.3)$$

Если эти соотношения подставить в уравнение (15.1), то получим

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{N_A}{1000} c_A c_B z_{12} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (15.4)$$

Запишем кинетическое уравнение для бимолекулярной реакции:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B. \quad (15.5)$$

Приравняем правые части уравнений (15.4) и (15.5):

$$k = \frac{N_A}{1000} z_{12} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (15.6)$$

Если сравнить это выражение с уравнением Аррениуса (14.69) и учесть уравнение (15.2), то получим

$$A_{\text{теор}} = \frac{2N_A}{1000} (r_A + r_B)^2 \left[\frac{2\pi RT(M_A + M_B)}{M_A M_B} \right]^{1/2}. \quad (15.7)$$

Таким образом, чтобы рассчитать предэкспоненциальный множитель $A_{\text{теор}}$, надо знать массы и радиусы частиц. Радиусы частиц можно приближенно оценить, если известна электрическая поляризуемость молекул (раздел 3.2). Из уравнения (15.7) следует, что параметр $A_{\text{теор}}$ зависит от температуры. Однако эта зависимость очень слабая. Так, при переходе от $T = 298$ К к $T = 308$ К $A_{\text{теор}}$ увеличивается всего в 1,02 раза, в то время как константа скорости увеличивается в 2...4 раза.

Расчеты показывают, что $A_{\text{теор}}$ (л/моль·с) обычно лежит в пределах $10^9 \dots 10^{11}$. Если сопоставить экспериментальные $A_{\text{эксп}}$, вычисленные по уравнению Аррениуса, и теоретические значения $A_{\text{теор}}$, то для многих реакций наблюдается хорошее соответствие между этими величинами.

Совпадение $A_{\text{теор}}$ с экспериментальными значениями A подтверждает тот факт, что теория бимолекулярных соударений правильно отражает основные особенности протекания реакции, а именно то, что молекулы должны столкнуться, и прореагируют только те из них, которые обладают энергией активации.

Однако имеются многочисленные случаи, когда $A_{\text{теор}} \neq A_{\text{эксп}}$. Большое число химических реакций протекает по

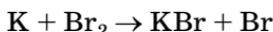
более сложному механизму, чем рассматривает теория. В общем случае можно записать, что

$$A_{\text{эксп}} = pA_{\text{теор}}, \quad (15.8)$$

где p — стерический фактор.

Если $p = 1$, то наблюдается соответствие между A и $A_{\text{теор}}$. Если $p < 1$, то обычно говорят о стерических затруднениях. Это связано с тем, что молекулы нельзя рассматривать как движущиеся шары. Необходимо учитывать такой фактор, как взаимная определенная ориентация сталкивающихся молекул, при которой происходит разрыв и образование новой связи в молекуле. Если нужная ориентация молекул отсутствует, то при их столкновении происходит перераспределение кинетической энергии, связанной с движением центров тяжести молекул. Поэтому для сложных молекул часто $p < 1$.

Для реакции



было найдено, что $p > 1$. Было высказано предположение, что реакция протекает по «гарпунному механизму». При сближении атома калия и молекулы брома электрон может перейти по туннельному механизму от атома K к Br_2 . В результате образуются ионы K^+ и Br_2^- , и между ними возникает электростатическое притяжение («гарпун»), которое способствует столкновению заряженных частиц, что приводит к увеличению A .

Если химическая реакция протекает по цепному механизму, то $p \gg 1$.

До сих пор мы рассматривали столкновения частиц в газе. Столкновения в растворе имеют другую природу, чем в газах. Молекулы должны прокладывать себе путь через растворитель, который имеет вязкость во много раз большую, чем газ. Поэтому частота столкновений в растворе значительно меньше, чем в газе. Тем не менее появляется другой важный фактор, который получил название клеточного эффекта. Две частицы растворенного вещества, находясь вблизи друг от друга, как бы попадают в «клетку» из молекул растворителя и не могут сразу разойтись

на значительное расстояние. Пока частицы находятся в «клетке», увеличивается вероятность их соударения. Поэтому число соударений в растворе существенно не отличается от числа соударений в газе, и предэкспоненциальный множитель для реакции в растворе незначительно отличается от его величины, когда химическая реакция протекает в газовой фазе.

Вывод. Сопоставление $A_{\text{эксп}}$ и $A_{\text{теор}}$ показывает, что основные положения теории в принципе правильные. В то же время теория не позволяет рассчитать стерический фактор p и не обладает в полной мере предсказательной силой. Поэтому теория используется для выявления механизма химической реакции, т. е. расчета параметра p .

15.1.2. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ (АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА)

В этой теории ставится задача: получить выражение для константы скорости химической реакции k , которое позволяло бы теоретически рассчитать эту величину.

Основное допущение теории связано с понятием переходного состояния реакции или активированного комплекса.

Рассмотрим реакцию замещения:



В ходе такой химической реакции связь $A-B$ растягивается и образуется новая связь $A-C$. Чтобы растянуть связь, частицу $A-B$ надо перевести с основного колебательного уровня на более высокий колебательный уровень, что требует затраты энергии. Если же возникает связь $A-C$, то частица, наоборот, переходит с более высокого колебательного уровня на более низкий, т. е. в основное состояние. Таким образом, в ходе химической реакции достигается какое-то максимальное значение энергии. Взаимное расположение частиц A , B и C в пространстве, которое отвечает максимальной энергии при условии, что химическая реакция идет по оптимальному пути (с минимальны-

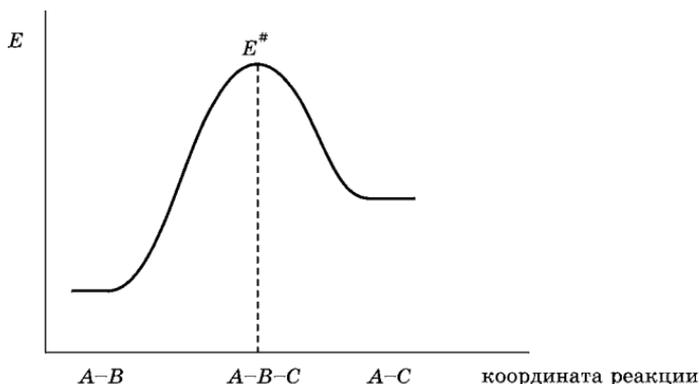


Рис. 15.1

Изменение потенциальной энергии в ходе химической реакции

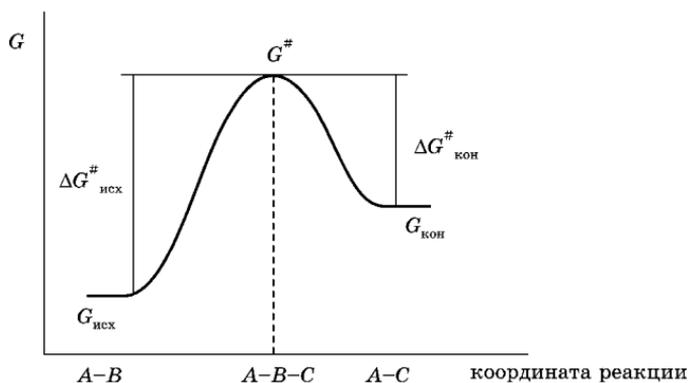


Рис. 15.2

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции

ми затратами энергии), называется переходным состоянием или активированным комплексом.

На рисунках 15.1 и 15.2 максимум потенциальной энергии и энергии Гиббса соответствует активированному комплексу $A-B-C$, а $\Delta G_{исх}^*$, $\Delta G_{кон}^*$ — это работы, связанные с переводом исходного вещества или продукта в переходное состояние.

Для перехода частицы в переходное состояние необходимо затратить энергию и совершить соответствующую работу. Работу при $P = \text{const}$ характеризует энергия Гиббса.

Поэтому можно предположить, что энергия Гиббса меняется в ходе химической реакции таким же образом, как и потенциальная энергия системы.

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка:



Для такой реакции справедливо уравнение (14.33):

$$\ln K_c = \ln k_1 - \ln k_2.$$

Из термодинамики известно уравнение изотермы химической реакции:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r G_T^o}{RT} = -\frac{G_{\text{кон}}^o - G_{\text{исх}}^o}{RT}. \quad (15.11)$$

Так как химическая реакция идет через переходное состояние, то логично ввести в уравнение (15.11) член

$$\frac{G^\# - G^\#}{RT} = 0.$$

Тогда уравнение (15.11) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \ln K_c &= -\frac{G_{\text{кон}}^o - G_{\text{исх}}^o}{RT} + \frac{G^\# - G^\#}{RT} = \\ &= \frac{G^\# - G_{\text{кон}}^o}{RT} - \frac{G^\# - G_{\text{исх}}^o}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{кон}}^\#}{RT} - \frac{\Delta G_{\text{исх}}^\#}{RT}. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Из уравнений (14.33) и (15.12) следует, что

$$\frac{\Delta G_{\text{кон}}^\#}{RT} - \frac{\Delta G_{\text{исх}}^\#}{RT} = \ln k_1 - \ln k_2 \quad (15.13)$$

или

$$\ln k_2 + \frac{\Delta G_{\text{кон}}^\#}{RT} = \ln k_1 + \frac{\Delta G_{\text{исх}}^\#}{RT}. \quad (15.14)$$

Так как k_1 и k_2 могут принимать любые значения, то равенство (15.14) выполняется только в том случае, если

$$\ln k + \frac{\Delta G^\#}{RT} = \text{const} = \ln v, \quad (15.15)$$

где $v = \text{const}$.

Тогда

$$k = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (15.16)$$

Так как размерность константы $k = [1/\text{с}]$, то ν также имеет размерность (с^{-1}) и поэтому называется универсальной частотой.

Используя методы статистической термодинамики, можно показать, что

$$\nu = \frac{k_B T}{h},$$

где k_B — константа Больцмана; h — постоянная Планка.

Тогда основное уравнение, соответствующее теории переходного состояния, будет иметь вид

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (15.17)$$

Для вычисления константы скорости химической реакции по этому уравнению достаточно рассчитать работу, связанную с переводом исходных частиц в переходное состояние.

Уравнение (15.17) предполагает, что все частицы, которые достигнут состояния активированного комплекса, обязательно превратятся в продукты химической реакции, но это бывает не всегда. Поэтому в уравнение вводится множитель χ , который называется трансмиссионным коэффициентом и характеризует долю активированных комплексов, превратившихся в продукты:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (15.18)$$

По определению трансмиссионный коэффициент $\chi \leq 1$. Так как χ обычно рассчитать нельзя, то принимают, что $\chi = 1$.

В теории предполагается, что устанавливается подвижное равновесие между активированным комплексом, соответствующим переходному состоянию реакции, и исходными веществами и продуктами химической реакции. Поэтому можно использовать известное термодинамическое уравнение:

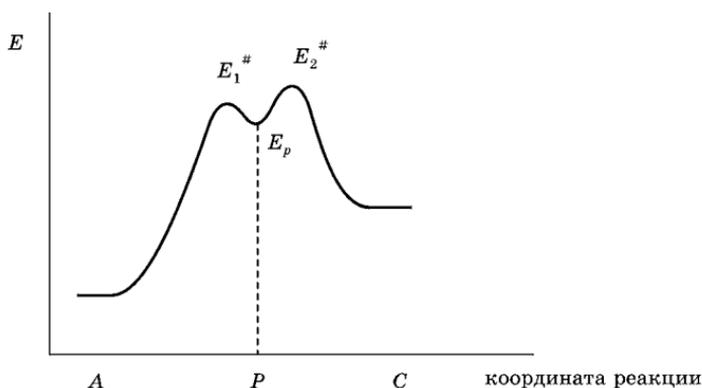


Рис. 15.3

Изменение энергии в ходе химической реакции, идущей с образованием неустойчивого промежуточного соединения P

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#, \quad (15.19)$$

где $\Delta S^\#$ — изменение энтропии, показывающее, как меняется структура при переходе из исходного состояния в состояние активированного комплекса; $\Delta H^\#$ — энтальпия, т. е. теплота, которую надо затратить, чтобы перевести исходные частицы в переходное состояние.

Если уравнение (15.19) подставить в уравнение (15.17), то получим

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right). \quad (15.20)$$

Активированный комплекс принципиально отличается от любого неустойчивого химического соединения (рис. 15.3).

Любому, самому неустойчивому промежуточному соединению всегда отвечает минимум энергии, поэтому время жизни промежуточного соединения больше, чем 10^{-6} с, и при исследовании строения промежуточного соединения мы можем использовать спектральные методы. Активированному комплексу отвечает острый максимум энергии, и состояние частиц в активированном комплексе крайне неустойчиво. По существу, все частицы находятся в дви-

жении. Время существования активированного комплекса очень мало ($\sim 10^{-10}$ с), и поэтому нельзя исследовать строение активированного комплекса спектральными методами. Мы должны придумать активированный комплекс, исходя из каких-то физических или химических соображений. Если реакция идет через образование крайне неустойчивого промежуточного соединения, то энергия этого соединения (E_p) может быть соизмерима с энергией активированного комплекса (E_1^\ddagger) и можно предположить, что строение активированного комплекса в первом приближении будет таким же, как строение промежуточной частицы.

Если мы правильно выбрали строение активированного комплекса, то рассчитанное значение константы скорости по уравнениям (15.17) или (15.20) будет соответствовать экспериментальному значению. Если же строение активированного комплекса выбрано не правильно, то рассчитанная величина константы будет отличаться от теоретического значения.

Сопоставим уравнения теории активных соударений и теории переходного состояния. Для этого прологарифмируем уравнение (15.20), соответствующее теории переходного состояния:

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}. \quad (15.21)$$

Продифференцируем уравнение (15.21) по T при допущении, что $\Delta S^\ddagger = \text{const}$ и $\Delta H^\ddagger = \text{const}$.

Тогда получим, что

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^\ddagger}{RT^2}. \quad (15.22)$$

Из теории активных соударений следует, что

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right); \quad (15.23)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (15.24)$$

Приравняем правые части уравнений (15.22) и (15.24):

$$E_a = RT + \Delta H^\#. \quad (15.25)$$

Величина $RT = 2,48$ кДж/моль при $T = 298$ К. Экспериментальные значения энергий активации E_a обычно лежат в пределах $50 \dots 100$ кДж/моль. Таким образом, значение RT при комнатных температурах соизмеримо с ошибкой, с которой мы определяем энергию активации, и в первом приближении можно считать, что

$$E_a \approx \Delta H^\#. \quad (15.26)$$

Из уравнений (15.20), (15.23) и (15.26) найдем, что

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right). \quad (15.27)$$

Вывод. Проведенный анализ показывает, что обе теории не имеют предсказательной силы, т. е. не позволяют теоретически рассчитать константу скорости химической реакции, так как в теории активных соударений нам неизвестен стерический множитель, а в теории переходного состояния мы не знаем строение активированного комплекса.

Обе теории используются для интерпретации экспериментальных данных и сравнения параметров A , E_a , $\Delta S^\#$, $\Delta H^\#$ с этими же параметрами, характеризующими другие реакции. Использование той или иной теории обусловлено целями и задачами, которые стоят перед исследователем.

15.2. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ. ГОМО- И ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

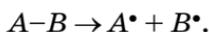
Растворитель может влиять на предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса (на число соударений) и на величину энергии активации E_a . Влияние на параметр A слабое, поэтому растворитель влияет на величину скорости в основном через изменение энергии активации.

Реакции подразделяются на гетеролитические и гомолитические.

Гомолитические реакции — это реакции, в которых исходные вещества, промежуточные и продукты — заряженные частицы. Такие реакции обычно протекают по радикальному механизму.

Можно привести следующие примеры гомолитических реакций.

1. Гомолитическая диссоциация:



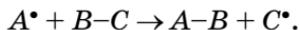
В результате протекания этой реакции образуются свободные радикалы. Энергия активации такой реакции близка к значению энергии разрываемой связи. Так как энергии связи обычно достаточно велики, то реакции диссоциации идут с заметной скоростью только при высоких температурах.

2. Реакция рекомбинации двух свободных радикалов:



Энергия активации реакции рекомбинации очень мала. Однако скорость этой реакции заметно меньше, чем можно было ожидать, вследствие двух причин. Во-первых, реакция происходит только при столкновении двух радикалов с третьей частицей, которой нужно передать избыточную энергию, а во-вторых, при столкновении радикалов, имеющих сложную структуру, стерический фактор p может быть много меньше единицы.

3. Реакция свободного радикала с молекулой (реакция гомолитического замещения):



Обычно атом B — это атом водорода, реже — атом кислорода или галогена.

Для реакций этого типа характерны низкие значения энергий активации.

Вещества, участвующие в гомолитических реакциях, как правило, достаточно хорошо растворимы в неполярных или слабо полярных растворителях.

Таблица 15.1

Константы скорости некоторых гомолитических реакций

Реакции	Температура, °С	Среда	Константа скорости, с ⁻¹ или л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Распад N ₂ O ₅	50	Газовая фаза	0,16·10 ⁻³
		CCl ₄	1,2·10 ⁻³
		CHCl ₃	1,3·10 ⁻³
Димеризация циклопентадиена	50	Газовая фаза	0,6·10 ⁻⁵
		C ₂ H ₅ OH	2·10 ⁻⁵
		CH ₃ COOH	10 ⁻⁵
		Бензол	10 ⁻⁵
		CCl ₄	1,2·10 ⁻⁵

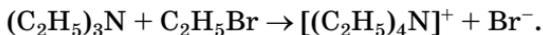
Таблица 15.2

Относительные константы скорости для реакции йодистого метила с ионом Cl⁻

Растворитель	CH ₃ OH	HCONH	HCON(CH ₂)	CH ₂ CON(CH ₂)
<i>k</i> / <i>k</i> _{CH₃OH}	1	12,5	10 ⁶	7,4·10 ⁶

Так как в гомолитических реакциях участвуют незагрязненные частицы, то взаимодействие с молекулами растворителя слабое и константа скорости таких реакций слабо зависит от среды, в которой протекает химический процесс (табл. 15.1).

Гетеролитические реакции всегда идут с участием ионов. Поэтому в большинстве случаев эти реакции протекают в полярных растворителях. Если исходные вещества электронейтральны, то гетеролитические реакции могут идти и в неполярной среде. Например, триэтиламин реагирует с бромистым этилом в бензоле:



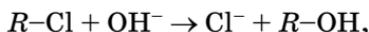
Образующаяся соль четвертичного амина является соединением с ионной связью и поэтому выпадает из раствора в осадок.

Гетеролитические реакции замещения обычно делят на два класса в зависимости от того, является ли атакующий агент нуклеофильным или электрофильным. Реагент,

выступающий в качестве донора пары электронов, называется нуклеофильным.

Реакции замещения, в которых атакующий агент является нуклеофильным, называются реакциями нуклеофильного замещения.

Примером такой реакции может служить щелочной гидролиз галогеналкилов:

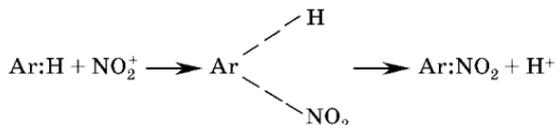


где R — алкил.

В этой реакции образуется вещество $R-OH$ за счет пары электронов, которые находились у атома кислорода в ионе OH^- .

Реагент, выступающий в качестве акцептора пары электронов, называется электрофильным, а реакции замещения, в которых атакующий агент является электрофильным, называются реакциями электрофильного замещения.

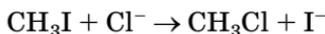
В качестве примера можно привести реакцию замещения ароматического соединения (ArH):



В ходе гетеролитической реакции сольватные (гидратные) оболочки должны претерпевать существенную перестройку.

Таким образом, в гетеролитических реакциях следует ожидать сильного влияния среды на скорость реакции.

Скорость реакции замещения



была изучена в ряде растворителей.

В таблице 15.2 приведены относительные константы скорости k/k_{CH_3OH} в разных растворителях.

Как видно из таблицы 15.2, при переходе от метилового спирта к $CH_3CON(CH_3)_2$ скорость химической реакции меняется почти на семь порядков.

15.3. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ (СОЛЕВЫЕ) ЭФФЕКТЫ

Экспериментально было установлено, что скорость гетеролитических реакций зависит от:

- заряда реагирующих ионов;
- ионной силы раствора, т. е. от добавки постороннего электролита, который сам по себе не участвует в химической реакции.

Напомним, что ионная сила раствора (раздел 11.2):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2,$$

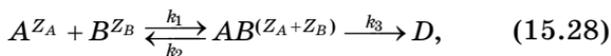
где z_i — заряд; c_i — концентрация i -го иона.

Добавка соли может приводить или к увеличению скорости химической реакции, или к ее уменьшению.

Задача заключается в том, чтобы предложить механизм гетеролитической реакции и получить уравнение, описывающее влияние заряда и ионной силы на скорость реакции.

Для решения поставленной задачи были сделаны следующие допущения.

1. Предполагается, что гетеролитическая реакция всегда происходит по сложному механизму с образованием промежуточного соединения.



где z_A, z_B — заряды частиц A и B ; $(z_A + z_B)$ — заряд промежуточного соединения AB . В некоторых учебниках и монографиях промежуточное соединение AB рассматривают как активированный комплекс.

2. Предполагается, что $k_1, k_2 \gg k_3$. Если это условие выполняется, то можно считать, что в любой момент времени реализуется подвижное равновесие между промежуточной частицей AB и исходными веществами. Если часть молекул AB расходуется на образование D , то моментально это же количество образуется в результате протекания прямой реакции.

Для первой обратимой реакции можно записать термодинамическое уравнение

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (15.29)$$

где a_A , a_B , a_{AB} — активности; γ_A , γ_B , γ_{AB} — коэффициенты активности; K_a — термодинамическая константа равновесия. В водных разбавленных растворах $m \approx c$ и $\gamma \approx f$.

Из уравнения (15.29) следует, что

$$c_{AB} = K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} c_A c_B. \quad (15.30)$$

Запишем кинетическое уравнение для реакции образования продукта и учтем уравнение (15.30):

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_{AB} = k_3 K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} c_A c_B = k c_A c_B, \quad (15.31)$$

т. е. это реакция второго порядка. Экспериментальная константа скорости

$$k = k_3 K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}. \quad (15.32)$$

Из уравнения (15.32) следует, что константа скорости гетеролитической реакции зависит от значения коэффициентов активности реагирующих веществ в объеме раствора. В свою очередь значения коэффициентов активности зависят от концентрации электролита (добавки соли). Если раствор бесконечно разбавлен, то взаимодействием между ионами можно пренебречь, и тогда коэффициенты активности $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{AB} = 1$. В этом случае из (15.32) очевидно, что

$$k_0 = k_3 K_a, \quad (15.33)$$

где k_0 — константа скорости рассматриваемой реакции в бесконечно разбавленном растворе. Если подставить значение k_3 из уравнения (15.33) в уравнение (15.32) и прологарифмировать полученное соотношение, то получим

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB}. \quad (15.34)$$

Если раствор достаточно разбавлен, то можно воспользоваться первым приближением теории Дебая и Хюккеля (раздел 11.3):

$$\begin{aligned} \lg \gamma_A &= -Az_A^2 \sqrt{I_c}; \\ \lg \gamma_B &= -Az_B^2 \sqrt{I_c}; \\ \lg \gamma_{AB} &= -Az_{AB}^2 \sqrt{I_c}, \end{aligned} \quad (15.35)$$

где $A = \text{const}$, численное значение которой зависит от температуры и свойств растворителя.

Подставив (15.35) в (15.34), получим

$$\lg \frac{k}{k_0} = A \sqrt{I_c} [-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2] \quad (15.36)$$

или

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2Az_A \cdot z_B \sqrt{I_c}. \quad (15.37)$$

Уравнение (15.37) называется уравнением Бренстеда. Оно описывает **первичный солевой эффект** и показывает, как скорость химической реакции зависит от заряда частиц и ионной силы (ионная сила зависит от добавок постороннего электролита).

Если в качестве растворителя используется вода, то при $T = 298 \text{ K}$ $A \approx 0,5$.

Проведем анализ уравнения (15.37).

1. Если $z_A z_B = 0$ ($z_A = 0$ или $z_B = 0$), то из уравнения Бренстеда следует, что $k = k_0$, т. е. скорость процесса не зависит от ионной силы раствора, если хотя бы одна из реагирующих частиц незаряжена.

2. Если $z_A z_B > 0$ ($z_A > 0, z_B > 0$ или $z_A < 0, z_B < 0$), то при добавке соли ионная сила увеличивается и k увеличивается.

3. Если $z_A z_B < 0$, то с увеличением ионной силы k уменьшается.

Чем больше заряд частиц, тем круче зависимость $\lg k/k_0$ от $\sqrt{I_c}$ (рис. 15.4). Из зависимости $\lg k/k_0$ от $\sqrt{I_c}$ можно найти заряды веществ, участвующих в гетеролитической

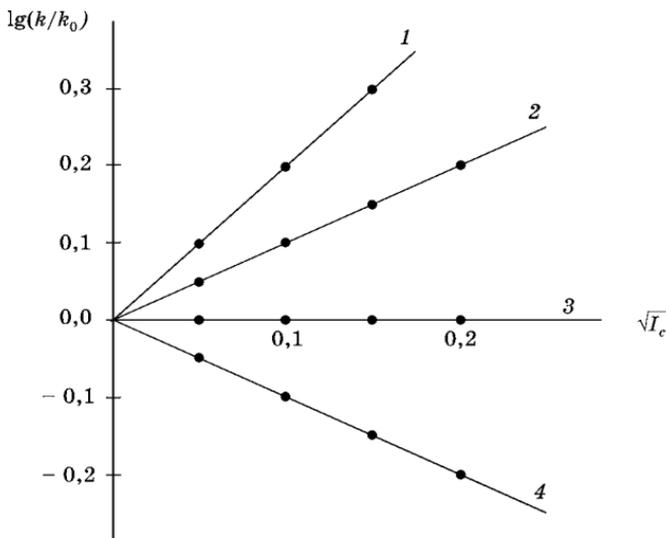


Рис. 15.4

Влияние ионной силы раствора на скорость гетеролитических реакций при различных значениях параметра $z_A z_B$:

$$z_A z_B = 2 \text{ (1); } z_A z_B = 1 \text{ (2); } z_A z_B = 0 \text{ (3); } z_A z_B = -1 \text{ (4).}$$

реакции, а также рассчитать, как меняется скорость процесса при увеличении концентрации электролита. Так как первое приближение теории Дебая и Хюккеля справедливо для очень разбавленных растворов, то и уравнение Бренстеда выполняется только в случае разбавленных растворов, когда $\sqrt{I_c} \leq 0,2$.

Если растворы достаточно концентрированные, то будут наблюдаться отклонения от уравнения Бренстеда. В некоторых случаях скорость процесса зависит от ионной силы раствора, даже для таких реакций, когда заряд одной из частиц равен нулю.

Влияние ионной силы раствора, обусловленное изменением концентрации ионов в растворе при добавке соли, называется **вторичным солевым эффектом**. Хорошо известно, что скорость многих органических реакций зависит от концентрации ионов водорода, которые играют роль катализатора. Ионы водорода могут образоваться в растворе за счет диссоциации слабого электролита. Например,



Термодинамическая константа равновесия

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

не зависит от концентрации частиц в растворе.

Так как молекулы кислоты не заряжены, то можно считать, что

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{кислоты}} &\approx 1; & a_{\text{кислоты}} &= c_{\text{кислоты}}; \\ c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= c_{\text{H}^+}; & \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= \gamma_{\text{H}^+}. \end{aligned}$$

Если к раствору добавить соль, то изменится ионная сила раствора, следовательно, изменится коэффициент активности H^+ , что приведет к изменению концентрации ионов H^+ и соответственно скорости химической реакции. Это и есть вторичный солевой эффект.

15.4. ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотохимические реакции — это реакции, которые протекают с заметной скоростью только при облучении исходных веществ светом с определенной длиной волны. Обычно это ультрафиолетовое излучение.

Они обладают следующими особенностями:

- порядок реакции — первый;
- скорость фотохимических реакций не зависит или слабо зависит от температуры;
- выход продукта реакции значительно выше, чем следует из термодинамических расчетов.

Задача теории — предложить механизм фотохимических реакций, которые объяснят особенности протекания этих реакций.

В основе фотохимии лежит закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна — Штарка: каждый поглощенный квант света способен активировать одну молекулу.

По закону Бугера — Ламберта — Бера (раздел 2.10) количество квантов света dI , которые поглотятся в единицу времени в элементарном объеме dl :

$$dI = I\alpha c dl, \quad (15.38)$$

где I — интенсивность, т. е. число квантов света, проходящих в секунду через сосуд с площадью в 1 см и толщиной dl , т. е. через объем dl ; α — коэффициент поглощения; c — концентрация вещества, поглощающего свет.

В уравнение (3.48), используемое при рассмотрении электронных спектров поглощения, входит знак минус, так как в этом уравнении уменьшение интенсивности падающего света $dI = I - I_0 < 0$.

Тогда в единицу времени в единице объема раствора поглотится $I\alpha$ квантов света и соответственно столько же образуется возбужденных частиц.

При поглощении молекулой кванта света электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). При этом молекула возбуждается в состояние (A^*) и обладает избыточной энергией (рис. 15.5).

Согласно правилу запрета при таком переходе электрона спин не меняется, т. е. молекула переходит в синглетное состояние. Более устойчиво триплетное состояние,



Рис. 15.5

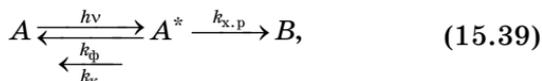
Уровни энергии молекулы и возможные переходы между ними

когда спины электронов, находящихся на ВЗМО и НСМО, будут параллельны (правило Хунда).

Молекула в возбужденном состоянии A^* может вступить в химическую реакцию как из синглетного, так и из триплетного состояния. Однако наиболее вероятна реакция с участием A^* в триплетном состоянии, так как время жизни в триплетном состоянии значительно выше, чем в синглетном. В то же время поглощение молекулой кванта света не всегда приводит к химическому превращению. Из рисунка 15.5 видно, что возбужденная молекула может вернуться в исходное состояние несколькими путями.

Флуоресценция — дезактивация активной частицы, связанная с излучением кванта света при переходе молекулы из синглетного в основное состояние; **фосфоресценция** — из триплетного в основное состояние. Кроме того, возбужденная молекула может вернуться в основное состояние и без испускания кванта света за счет процесса конверсии. **Конверсия** — безызлучательный переход, при котором энергия возбужденной молекулы затрачивается на столкновение с другими частицами и расходуется на возбуждение колебательного движения.

Следовательно, кроме химического превращения возбужденной под действием кванта света молекулы, могут также произойти процессы флуоресценции, фосфоресценции и конверсии, которые должны быть учтены в общей схеме фотохимической реакции:



где $k_{\text{ф}}$, $k_{\text{к}}$, $k_{\text{х.п}}$ — константы скорости фосфоресценции (флуоресценции), конверсии и химической реакции.

Скорость образования продукта фотохимической реакции:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_{\text{х.п}} c_{A^*}. \quad (15.40)$$

Скорость образования возбужденной частицы A^* :

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = \nu_{\text{образ}} - \nu_{\text{расход}} = I\alpha - k_{\text{ф}} c_{A^*} - k_{\text{к}} c_{A^*} - k_{\text{х.п}} c_{A^*}. \quad (15.41)$$

Так как время жизни возбужденных частиц очень мало, то можно использовать метод стационарных концентраций, согласно которому

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = 0. \quad (15.42)$$

Из уравнений (15.41) и (15.42) следует, что

$$c_{A^*} = \frac{Ic\alpha}{k_{\phi} + k_{\kappa} + k_{x.p}}. \quad (15.43)$$

Подставим c_{A^*} в выражение для скорости образования продукта:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_{x.p}Ic\alpha}{k_{\phi} + k_{\kappa} + k_{x.p}}. \quad (15.44)$$

Из уравнения видно, что реакция первого порядка.

Скорость фотохимической реакции мало зависит от температуры, так как $k_{x.p}$ находится и в числителе и в знаменателе.

Если $k_{x.p} \gg k_{\phi}, k_{\kappa}$ (все возбужденные молекулы вступают в реакцию), тогда

$$\frac{dc_B}{d\tau} = Ic\alpha. \quad (15.45)$$

Следовательно, в этом случае скорость фотохимической реакции не зависит от температуры. Количественной характеристикой фотохимических реакций является **квантовый выход** ϕ — отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

Если $k_{x.p} \gg k_{\phi}, k_{\kappa}$, то

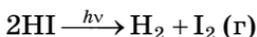
$$\phi = \frac{dc_B/d\tau}{Ic\alpha} = 1. \quad (15.46)$$

Если же $k_{x.p}, k_{\phi}, k_{\kappa}$ сопоставимы, то

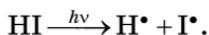
$$\phi = \frac{k_{x.p}}{k_{\phi} + k_{\kappa} + k_{x.p}} < 1. \quad (15.47)$$

Однако известны химические реакции, для которых квантовый выход больше единицы.

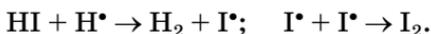
Так, например, для реакции



квантовый выход равен двум. Это объясняется тем, что данная химическая реакция идет по следующему механизму:



Образующиеся радикалы далее вступают в реакции:



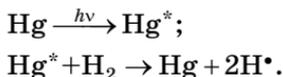
Таким образом, поглощенный квант света вызывает распад двух молекул HI.

Квантовый выход может быть $\varphi \gg 1$, если реакция протекает по цепному механизму.

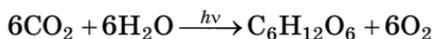
При термодинамических расчетах константы равновесия химической реакции и выхода продукта считается, что реакция протекает самопроизвольно. В случае фотохимических реакций энергия сообщается системе извне в виде квантов света, что заставляет реакцию идти в сторону продуктов. Поэтому выход продуктов фотохимической реакции может быть много больше, чем следует из термодинамических расчетов.

В ряде реакций молекулы не поглощают свет, если разница между электронными уровнями в молекуле находится за пределами спектрального интервала падающего света. Тем не менее фотохимическая реакция может происходить, если в реакционной смеси присутствует вещество, которое способно поглощать падающий свет с энергией $h\nu$ и передавать свою избыточную энергию реакционно способной молекуле.

Такие вещества, которые сами не участвуют в фотохимической реакции, но поглощают кванты света и передают их реагентам, называются **сенсбилизаторами**, а процесс называется **фотосенсбилизацией**. Например,



Фотохимические реакции играют чрезвычайно важную роль в природе. Реакция фотосинтеза



имеет первостепенное значение для поддержания жизни на земле, так как в результате этой реакции происходит пополнение запасов кислорода в атмосфере и образование продуктов питания.

Фотохимические реакции, происходящие с участием кислорода в атмосфере, предохраняют поверхность земли от жесткого ультрафиолетового излучения.

15.5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ, ИХ ОСОБЕННОСТИ

Цепные реакции — это процессы превращения исходных веществ в конечные, которые осуществляются путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, идущих с сохранением свободной валентности.

К цепным реакциям относятся процессы горения, многие фотохимические реакции, крекинг нефти, получение энергии в ядерных реакторах.

Особенности цепных реакций:

- скорости таких реакций зависят от формы, размера и материала сосуда, в котором происходит цепная реакция;
- скорости цепных реакций также зависят от наличия примесей частиц (N_2 , Ar, ...), не участвующих в химической реакции; предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $A_{\text{экср}} \gg A_{\text{теор}}$.

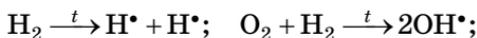
Такие особенности объясняются тем, что цепные реакции — очень сложные реакции, протекающие по следующему механизму:

- зарождение цепи — образование свободных радикалов;
- развитие цепи — собственно химическая реакция, в которой происходит превращение исходных веществ в продукты с сохранением свободной валентности;
- обрыв цепи, приводящий к исчезновению (деактивации) радикалов.

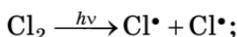
Механизм цепных реакций был предложен выдающимся русским ученым, лауреатом Нобелевской премии Н. Н. Семеновым.

Зарождение цепи может происходить различными путями:

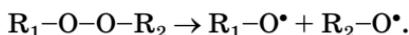
- термическое разложение — диссоциация молекул под воздействием высоких температур:



- под действием кванта света:

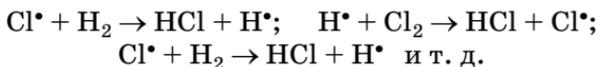


- добавление в реакционную смесь специальных химических веществ — инициаторов, при диссоциации которых образуются свободные радикалы:



По особенностям стадии развития цепи цепные реакции разделяют на реакции с **разветвленной** и **неразветвленной** цепью.

Если в результате химической реакции количество радикалов, вступивших в реакцию, равно количеству образовавшихся радикалов, то такие цепи называются неразветвленными. По такому механизму идет реакция образования хлористого водорода из водорода и хлора:

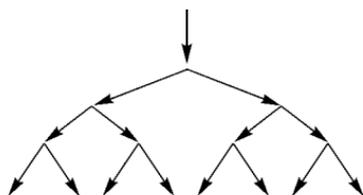


Если в результате химической реакции в реакцию вступает один радикал, а получаются два и больше, то такие цепи называются разветвленными. Например, при образовании воды из водорода и кислорода:



Для разветвленных цепных реакций число активных радикалов увеличивается, как снежная лавина. Это может привести к взрыву за счет огромного увеличения скорости процесса, т. е. возникновение цепного самовоспламенения или взрыва объясняется лавинообразным нара-

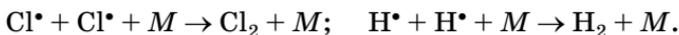
танием числа свободных радикалов при постоянной температуре в результате протекания разветвленной цепной реакции. Обрыв цепи происходит за счет взаимодействия радикалов между собой.



Однако двойные столкновения не приводят к обрыву цепи, поскольку образуются крайне неустойчивые молекулы (Cl_2^* , HCl^*), имеющие избыток энергии, которые сразу же распадаются:



Только тройные столкновения приводят к обрыву цепи, при этом избыточная энергия передается или стенке сосуда, или химически инертной частице M .



Для разветвленных цепных реакций было найдено, что эти реакции протекают с большими скоростями и заканчиваются взрывом только в небольшом интервале давлений. При малых и очень высоких давлениях реакции протекают спокойно (рис. 15.6). При недостаточно высоких давлениях ($P < P_1$) столкновения между частицами редки и активные частицы свободно долетают до стенок сосуда, где и гибнут. При более высоких давлениях ($P > P_2$) увеличивается вероятность тройных столкновений, что также приводит к гибели активных частиц. Лишь в некотором интервале давлений ($P_1 < P < P_2$) обрывы цепей незначительны и цепная реакция может происходить со взрывом. Давления, при которых происходит резкое увеличение скорости цепной реакции, называются **нижним** (P_1) и **верхним** (P_2) **пределами воспламенения**.

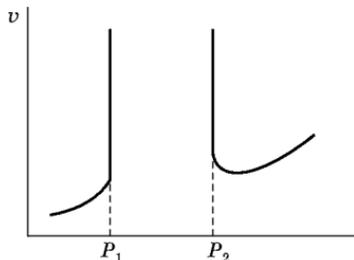


Рис. 15.6
Зависимость скорости разветвленных цепных реакций от давления



Рис. 15.7

Области взрыва для реакции образования воды:

OA — верхняя граница области воспламенения; OB — нижняя граница области воспламенения.

Величина P_1 зависит от состава смеси, вступающей в реакцию, и от диаметра сосуда, мало зависит от температуры. Изменяя форму сосуда, можно перемещать нижнюю границу воспламенения.

P_2 сильно зависит от температуры (с ростом температуры верхний предел воспламенения увеличивается), природы и количества примесей, мало зависит от формы сосуда. На рисунке 15.7 показаны области взрыва для реакции образования воды.

Третий предел воспламенения (P_3) наблюдается для некоторых реакций и обусловлен развитием теплового взрыва. Он возможен для экзотермических реакций и связан с разогревом смеси веществ вследствие недостаточного теплоотвода. С увеличением температуры скорость химической реакции увеличивается, следовательно, увеличивается количество выделившейся теплоты.

Для цепных реакций предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $A_{\text{экс}} \gg A_{\text{теор}}$. Это объясняется тем, что $A_{\text{теор}}$ связан со столкновением двух частиц, приводящим к образованию продукта, а в результате цепной реакции образуется значительно большее количество продукта.

15.6. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Любой гетерогенный процесс происходит на границе раздела двух фаз: это электрохимические процессы, протекающие на катодах или анодах, гетерогенный катализ, процессы растворения твердых веществ, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе фаз.

Гетерогенный процесс всегда состоит из следующих стадий:

- доставка веществ к поверхности раздела двух фаз;
- собственно химическая реакция, происходящая на границе раздела;
- отвод продуктов от поверхности вглубь фазы.

Так как гетерогенный процесс включает стадии доставки и отвода, кинетика его подчиняется собственным законам, отличным от законов формальной кинетики реакций в объеме. Но задача остается той же, что и при рассмотрении объемных реакций, — проследить, как меняются концентрации реагирующих веществ с течением времени и как скорость реакции зависит от температуры.

15.6.1. ДИФФУЗИЯ В ГАЗАХ, ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. ЗАКОНЫ ФИКА

Вещество доставляется к поверхности или отводится от нее посредством диффузии. Диффузия — направленный процесс, связанный с переносом вещества вследствие наличия градиента концентрации. Градиент концентрации — движущая сила диффузии. Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика.

Скорость диффузии — это количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени.

Согласно первому закону Фика скорость диффузии $dn/d\tau$ пропорциональна площади поперечного сечения и градиенту концентрации:

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (15.48)$$

В уравнении (15.48) появляется знак минус, так как вещество диффундирует из области с более высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией, поэтому производная $\partial c/\partial x$ имеет отрицательный знак. D — **коэффициент диффузии**, $\text{м}^2/\text{с}$ ($\text{см}^2/\text{с}$). Он равен скорости диффузии через единичную поверхность при единичном градиенте концентрации, т. е. при $S = 1$ и $\partial c/\partial x = 1$.

В газах и жидкостях $D = 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, в кристаллах и стеклах $D = 10^{-10} \dots 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии в твердых телах гораздо меньше, поскольку процесс диффузии в них осуществляется путем перескока частиц из одной пустоты в другую.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (15.49)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $E_a = 0$.

Если для химических реакций $E_a = 50 \dots 150 \text{ кДж/моль}$, то для процессов диффузии $E_a = 10 \dots 20 \text{ кДж/моль}$.

В случае диффузии зависимость от температуры более слабая. Если скорость химической реакции при повышении температуры на 10 градусов увеличивается в 2...4 раза, то скорость диффузии увеличивается всего на 20...30%.

Второй закон Фика можно вывести, если рассмотреть диффузию через два одинаковых поперечных сечения S , находящихся на расстоянии dx друг от друга (рис. 15.8).

Скорость диффузии через первое сечение:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -DS \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (15.50)$$

а через второе сечение:

$$\frac{dn_2}{d\tau} = -DS \frac{\partial(c+dc)}{\partial x}, \quad (15.51)$$

где

$$dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx. \quad (15.52)$$

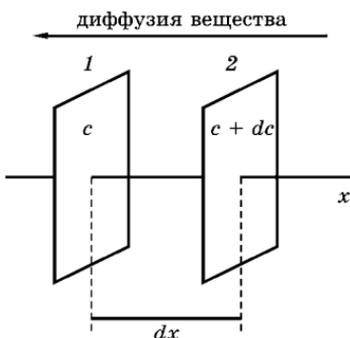


Рис. 15.8

Иллюстрация к процессу диффузии, происходящей через две площадки S , находящиеся друг от друга на расстоянии dx

Тогда из уравнений (15.50)...(15.52) следует, что

$$\frac{dn_2}{d\tau} = -DS \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) dx. \quad (15.53)$$

В этих уравнениях dn_2 — количество вещества, которое за период времени $d\tau$ вошло через площадку S в объем, равный Sdx , а dn_1 — количество вещества, которое за этот же период вышло из этого объема.

Следовательно,

$$\frac{dn_1 - dn_2}{Sdx d\tau}$$

— это изменение концентрации в объеме Sdx за период $d\tau$ вследствие процесса диффузии.

Если из уравнения (15.50) вычесть уравнение (15.53), то получим

$$\frac{dn_1 - dn_2}{Sdx d\tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15.54)$$

или

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \tau} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_\tau. \quad (15.55)$$

Уравнение (15.55) показывает, как меняется концентрация со временем в любой точке объема при $x = \text{const}$ или как меняется концентрация при $\tau = \text{const}$ в зависимости от расстояния x от твердой поверхности, если процесс лимитируется диффузией. Уравнение (15.55) соответствует второму закону Фика и является основным уравнением гидродинамики. Задавая начальные и граничные условия, можно путем интегрирования второго закона Фика получить выражение для скорости гетерогенного процесса, лимитируемого процессом диффузии.

15.6.2.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА РЕЖИМ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА

Любая из стадий гетерогенного процесса может быть наиболее медленной, т. е. лимитирующей. Если медленной стадией является скорость доставки, то процесс контролируется диффузией. Если же медленной является скорость химического процесса, то говорят, что процесс лежит

в кинетической области. Когда скорость доставки или отвода соизмерима со скоростью химической реакции — это смешанный режим. Чтобы определить, какая стадия лимитирует процесс, необходимо рассмотреть влияние на гетерогенный процесс двух факторов: температуры и перемешивания.

Влияние перемешивания. Любое перемешивание всегда приводит к увеличению градиента концентрации и скорости доставки вещества. Если процесс проводить в строго заданных гидродинамических условиях, то можно решить второе уравнение Фика и получить уравнение зависимости скорости процесса от перемешивания.

Гидродинамический режим строго задан, если гетерогенный процесс происходит на поверхности вращающегося диска (рис. 15.9).

Скорость процесса на поверхности вращающегося диска в условиях стационарного режима не зависит от времени:

$$v = \text{const} D^{2/3} \nu^{1/6} c \omega_{\text{вр}}^{1/2}, \quad (15.56)$$

где ν — кинематическая вязкость; c — концентрация вещества в объеме раствора; $\omega_{\text{вр}}$ — угловая скорость вращения диска.

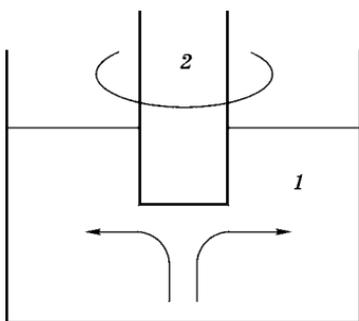


Рис. 15.9
Вращающийся диск (2), находящийся в растворе (1). Стрелками указан поток жидкости к поверхности вращающегося диска (вид сбоку)

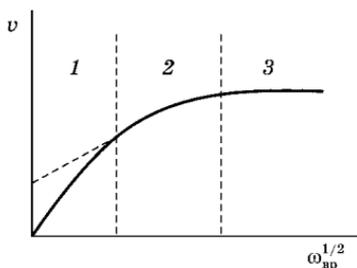


Рис. 15.10
Зависимость скорости процесса на вращающемся диске от скорости вращения диска:
1 — диффузионная область; 2 — область смешанной кинетики; 3 — кинетическая область.

Чем больше скорость вращения, тем больше вещества доставляется к поверхности раздела двух фаз, так как с увеличением скорости вращения увеличивается градиент dc/dx .

Если наиболее медленной стадией гетерогенной реакции является стадия доставки (диффузионная область), то скорость процесса пропорциональна квадратному корню из $\omega_{\text{вр}}$ и зависимость v от $\omega_{\text{вр}}^{1/2}$ проходит через начало координат (рис. 15.10).

По мере увеличения скорости вращения диска скорость диффузии увеличивается и может стать соизмеримой со скоростью самой химической реакции, происходящей на поверхности. Зависимость скорости процесса от скорости вращения станет более слабой (область смешанной кинетики).

В этом случае зависимость v от $\omega_{\text{вр}}$ также близка к линейной, однако если экстраполировать значение v на $\omega_{\text{вр}} = 0$, то при этом значении величина скорости v отлична от нуля (пунктирная линия на рисунке 15.10). Если продолжать увеличивать скорость перемешивания, то скорость диффузии становится высокой и может во много раз превысить скорость собственно химической реакции. В этом случае лимитирующей станет стадия химического превращения и скорость процесса не будет зависеть от перемешивания.

Влияние температуры. Рассмотрим случай, когда в области низких температур скорость процесса лимитируется скоростью химической реакции (кинетическая область).

По мере увеличения температуры скорость химической реакции возрастает во много раз быстрее, чем скорость

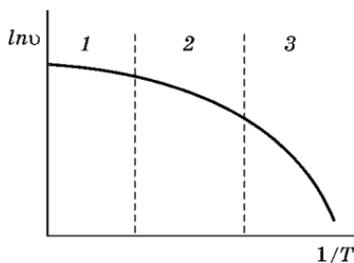


Рис. 15.11

Зависимость логарифма скорости гетерогенного процесса v от обратного значения температуры $1/T$ на вращающемся диске:

1 — диффузионная область; 2 — область смешанной кинетики; 3 — кинетическая область.

диффузии. Таким образом, при повышении температуры скорость химической реакции становится соизмеримой со скоростью диффузии (вторая область, соответствующая смешанному режиму). Зависимость от температуры становится более слабой. При высоких температурах скорость химической реакции становится настолько большой, что процесс уже лимитируется диффузией. В этом случае зависимость $\ln v$ от $1/T$ также линейна, но наклон значительно меньше, так как значительно меньше E_a диффузии (см. рис. 15.11).

Выводы. В случае гетерогенного процесса первой задачей является определение лимитирующей стадии. Для этого рассматривают зависимость скорости процесса от перемешивания и температуры. Зная, какая из стадий лимитирующая, можно влиять на скорость процесса. Если процесс лимитируется диффузией, то для увеличения его скорости целесообразно увеличивать скорость перемешивания. Если гетерогенный процесс лимитируется скоростью химической реакции, то в этом случае целесообразно повышать температуру.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

**КИНЕТИКА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

16.1.
**ХАРАКТЕРИСТИКА СКОРОСТИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ
КРИВЫХ. ТОК ОБМЕНА**

Общие законы кинетики гетерогенных процессов применимы и к электрохимическим реакциям. Особенностью электродных процессов является зависимость их скорости от потенциала электрода. Мерой скорости электрохимической реакции является плотность тока (j), т. е. сила тока I , отнесенная к единице площади поверхности S электрода. На основании закона Фарадея количество выделенного на электроде вещества n пропорционально количеству электричества Q , прошедшего через электрод:

$$Q = zFn, \quad (16.1)$$

где z — число электронов; $F = 96\,485$ Кл/моль — постоянная Фарадея. Если разделить обе части уравнения (16.1) на площадь S и взять производную по времени при $S = \text{const}$, получим

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{d\tau} = zF \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}. \quad (16.2)$$

По определению плотность тока

$$j = \frac{I}{S} = \frac{1}{S} \frac{dQ}{d\tau},$$

скорость реакции

$$v = \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau},$$

поэтому из (16.1) и (16.2) следует, что

$$j = zFv. \quad (16.3)$$

При равновесии скорость реакции восстановления равна скорости окисления, следовательно, плотности тока для этих процессов также одинаковы и равны **плотности тока обмена** j_0 :

$$j_{Ox} = j_{Red} = j_0. \quad (16.4)$$

Плотность тока обмена является важной характеристикой электрохимического процесса. Величина ее зависит от природы электрода, состава раствора и температуры. В таблице 16.1 приведены значения плотности тока обмена для ряда электрохимических процессов при $t = 20^\circ\text{C}$. Плотность тока обмена (следовательно, и скорость электрохимических реакций) меняется в широких пределах. Чем больше ток обмена, тем быстрее устанавливается равновесный потенциал электрода и тем меньше он зависит от других реакций, которые могут протекать в данной системе (например, восстановление растворенного в электролите кислорода).

Зависимость скорости электрохимической реакции (плотности тока) от потенциала электрода называется **поляризационной кривой**.

Если процесс связан с **электровосстановлением**, он характеризуется *катодной* поляризационной кривой.

Процесс **электроокисления** описывается *анодной* поляризационной кривой.

Таблица 16.1

Плотности тока обмена для некоторых электродных процессов

Металл	Раствор	$j_0, \text{A/cm}^2$
Pb	$2 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1,0$ н. KNO_3	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Ag	10% AgNO_3	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Cu	2,0 н. CuSO_4	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Co	0,1...0,2 н. CoCl_2	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	2,0 н. FeSO_4	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	2,0 н. NiSO_4	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{H}_2(\text{Pt})$	0,2 н. H_2SO_4	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2(\text{Hg})$	1,0 н. H_2SO_4	$5,0 \cdot 10^{-13}$

Схематично вид поляризационной кривой показан на рисунке 16.1.

Сплошная линия — суммарные катодная и анодная поляризационные кривые. Пунктир — парциальные зависимости скорости реакций восстановления j_{Red} и окисления j_{Ox} потенциала электрода, которые не могут быть непосредственно измерены, но могут быть построены с помощью расчета:

$$j_k = j_{\text{Red}} - j_{\text{Ox}}; \quad j_A = j_{\text{Ox}} - j_{\text{Red}},$$

где j_k и j_A — плотности тока для катодной и анодной реакций.

При больших плотностях тока (или больших сдвигах потенциала от равновесного значения) в катодную сторону $j_{\text{Red}} \gg j_{\text{Ox}}$ и $j_k \approx j_{\text{Red}}$, в анодную — $j_{\text{Ox}} \gg j_{\text{Red}}$ и $j_A \approx j_{\text{Ox}}$.

Далее будет показано, что форма поляризационной кривой зависит от лимитирующей стадии электродного процесса.

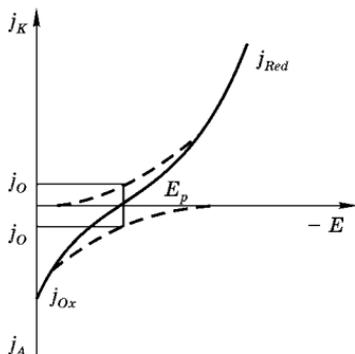


Рис. 16.1
Форма поляризационной кривой стадии разряда — ионизации

16.2. СООТНОШЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ. ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИЙ ЭЛЕКТРОДОВ

Если электрод не подключен к внешнему источнику тока, то на нем устанавливается равновесие, которое характеризуется равновесным значением потенциала E_p . При равновесном потенциале скорости процессов окисления и восстановления равны и ток в цепи равен нулю. При смещении потенциала электрода относительно равновесного на величину ΔE начинается направленный переход электронов или ионов через границу раздела фаз и ток

$I \neq 0$. Справедливо и обратное: при прохождении тока через электрод потенциал его отклоняется от равновесного значения на величину ΔE .

Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется **поляризацией**. Если подводимое к электроду электричество затрачивается только на изменение заряда его поверхности и заряды не могут свободно переходить через границу электрод — раствор, то такой электрод называется **идеально поляризуемым**. Другими словами, на идеально поляризуемом электроде при заданном потенциале не протекают никакие электрохимические реакции. Например, ртутный электрод, находящийся в деаэрированном растворе Na_2SO_4 в интервале потенциалов $0 \dots -1,8$ В (потенциалы измерены относительно нормального каломельного электрода), можно рассматривать как идеально поляризуемый.

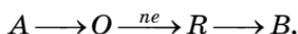
Электродная поляризация является функцией плотности тока: чем выше последняя, тем больше значение поляризации. Для катодного процесса потенциал электрода под током более отрицателен, чем E_p , и поляризация $\Delta E < 0$; для анодного процесса величина потенциала электрода под током более положительна, чем равновесный потенциал, и $\Delta E > 0$. Вещество, участвующее в электрохимическом процессе, протекающем при поляризации электрода, называется **деполяризатором**, т. е. веществом, «снимающим» поляризацию. Изучение кинетики электродного процесса предполагает прежде всего установление связи между потенциалом электрода и скоростью электрохимической реакции.

Любой электрохимический процесс состоит из ряда последовательных стадий, причем некоторые из них наблюдаются в каждом электродном процессе:

- подвод реагирующего вещества к поверхности электрода из объема раствора (расплава) или из объема электрода;
- перенос заряженных частиц (электронов или ионов) через границу раздела фаз;
- отвод продуктов реакции в объем раствора (расплава) или вглубь электрода.

Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются стадиями массопереноса. Вторая стадия — стадия разряда или ионизации.

Помимо этих стадий при протекании электродных реакций встречаются так же и другие. Часто электродные процессы осложняются химическими реакциями в объеме раствора или на поверхности электрода, в которых может участвовать исходное вещество A или продукт электрохимической реакции R :



Стадия превращения вещества A в вещество O называется предшествующей химической реакцией; стадия перехода R в конечный продукт процесса B — последующей химической реакцией.

Электродные процессы могут быть осложнены стадией образования новой фазы. Так, при электроосаждении ряда металлов реализуется стадия образования кристаллических зародышей, а при электрохимическом выделении газов — стадия зарождения пузырьков газа.

Возникновение поляризации обусловлено тем, что отдельные стадии электродного процесса протекают с конечными скоростями.

Скорость процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии, и поэтому появление поляризации связано непосредственно с этой стадией. Если наиболее медленной является стадия массопереноса, то поляризация называется **концентрационной**. Когда лимитирующая стадия — разряд — ионизация, возникает **электрохимическая поляризация**, или **перенапряжение**. **Химическая поляризация** связана с замедленностью стадии предшествующей или последующей химической реакции. Торможение при образовании новой фазы сопровождается возникновением **фазовой поляризации**. В общем случае электродная поляризация складывается из всех видов поляризации $\Delta E = \sum \Delta E_j$. Однако при конкретных электрохимических процессах доминирующее значение может иметь один из видов поляризации,

который и определяет поляризацию процесса в целом $\Delta E \approx \Delta E_{\text{лим}}$. Чтобы управлять скоростью электрохимических процессов, необходимо определить лимитирующую стадию и знать закономерности, которым она подчиняется.

16.3. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Рассмотрим случай, когда скорость электрохимического процесса лимитируется доставкой или отводом вещества от поверхности электрода, т. е. стадией массопереноса. Перенос реагирующих веществ может осуществляться по трем механизмам.

1. Молекулярная диффузия, т. е. перемещение частиц вещества под действием градиента концентрации. При равновесном значении потенциала электрода концентрация растворенных веществ во всех точках раствора за пределами двойного электрического слоя одинакова. При прохождении через границу электрод — раствор электролита электрического тока концентрация реагирующих веществ у поверхности электрода падает и одновременно растет концентрация продуктов реакции. Возникают градиенты концентрации, которые приводят к диффузии разряжающегося вещества из объема раствора к электроду, а продуктов реакции — от поверхности электрода в объем раствора или объем металлической фазы (например, при образовании амальгамы в ходе разряда ионов на ртутном электроде). Концентрационные изменения вблизи поверхности электрода всегда сопутствуют протеканию электрохимической реакции, поэтому молекулярная диффузия наблюдается во всех без исключения электродных процессах, тогда как другие механизмы массопереноса могут накладываться на процесс диффузии или же отсутствовать.

2. Миграция, т. е. перенос заряженных частиц под действием электрического поля. При протекании катодных процессов миграция ускоряет доставку к поверхности электрода катионов и замедляет подвод анионов. На пере-

мещение незаряженных частиц механизм миграции в первом приближении не влияет.

3. Конвекция, т. е. перенос вещества вместе с потоком движущейся жидкости. Изменение концентрации вещества приводит к изменению плотности раствора и возникновению потоков жидкости. Изменение плотности происходит также в тех случаях, когда протекание реакции сопровождается выделением (поглощением) тепла и температура приэлектродного слоя отличается от температуры раствора. Естественная конвекция может быть вызвана также выделением газообразных продуктов электродных реакций. Искусственную конвекцию можно создать перемешиванием электролита или вращением самого электрода.

При изучении механизма электрохимических реакций процессами миграции и конвекции можно пренебречь, если проводить электролиз с соблюдением определенных условий. Добавляя в исследуемый раствор избыток постороннего индифферентного электролита (т. е. не участвующего в электродном процессе), можно уменьшить влияние миграционного процесса. Например, при изучении электровосстановления иона Cd^{2+} на ртутном электроде в раствор добавляют соль Na_2SO_4 с концентрацией в 100...1000 раз большей, чем концентрация ионов Cd^{2+} . В интервале потенциалов +1,0...-2,0 В Na_2SO_4 не участвует в электрохимическом процессе. Но под действием электрического тока к катоду переносятся как ионы Cd^{2+} , так и Na^+ . Концентрация ионов Na^+ во много раз больше, поэтому весь миграционный ток будет связан с перемещением Na^+ . На долю Cd^{2+} приходится 10^{-2} ... 10^{-3} доля тока, т. е. влиянием миграции ионов Cd^{2+} в этом случае можно пренебречь.

Если плотность тока невелика, то изменение плотности раствора у поверхности электрода ничтожно мало, и процессом конвекции также можно пренебречь. Таким образом, единственным процессом доставки ионов к электроду будет диффузия.

Можно предположить, что диффузия реагирующего вещества происходит только вдоль одной координаты x , перпендикулярной поверхности электрода. В этих усло-

виях количество вещества, диффундирующее в единицу времени, согласно первому закону Фика определяется соотношением

$$\frac{dn}{dt} = DS \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (16.5)$$

где D — коэффициент диффузии; S — площадь электрода.

Тогда плотность тока в соответствии с законом Фарадея:

$$j = zF \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = zFD \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (16.6)$$

Рассмотрим природу поляризации электрода при условии, что подвод разряжающегося вещества к поверхности электрода является лимитирующей стадией. В этом случае поляризация связана с изменением концентрации вещества у поверхности электрода по сравнению с концентрацией в объеме раствора и называется концентрационной. Из-за разности концентраций вблизи поверхности электрода имеется некоторый слой раствора, в котором концентрация разряжающегося вещества изменяется от значения c_i^o в объеме раствора до c_i^s у поверхности (так называемый диффузионный слой). Уравнение Нернста для расчета электродного потенциала справедливо и при протекании электрического тока, если само электродное равновесие при этом не нарушается. Чтобы определить потенциал электрода при протекании тока, в уравнение Нернста подставляют активность разряжающейся частицы у поверхности электрода. В частном случае, когда на катоде идет восстановление ионов металла, находящихся в растворе $M^{z+} + ze \rightarrow M$:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln na_i^s = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_i + \frac{RT}{zF} \ln c_i^s. \quad (16.7)$$

В растворе присутствует большой избыток индифферентного электролита, поэтому можно считать, что коэффициент активности γ_i не меняется с изменением концентрации. Именно отличие концентрации c_i^s от c_i^o и вызывает сдвиг потенциала от его равновесного значения E_p , т. е. поляризацию электрода. Для электрода первого рода

$$\Delta E = E - E_p = \left(E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_i + \frac{RT}{zF} \ln c_i^s \right) - \left(E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_i + \frac{RT}{zF} \ln c_i^0 \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_i^s}{c_i^0}. \quad (16.8)$$

Процесс электроосаждения металла лимитируется стационарной диффузией его ионов к поверхности электрода. Условия стационарной диффузии можно реализовать в системе, приведенной на рисунке 16.2. Металлический электрод впаян в конец капиллярной трубки длиной δ . Трубка соединяется с большим сосудом, содержащим основную часть электролита, состоящего из ионов осаждаемого металла и избытка индифферентного электролита. Избыток индифферентного электролита устраняет эффект миграции, а капиллярная трубка предотвращает в ней естественную и искусственную конвекции. Благодаря перемешиванию раствора концентрация восстанавливающихся ионов у правого конца капиллярной трубки остается постоянной и равна c_i^0 . Концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода c_i^s за счет электрохимического процесса будет ниже, чем в глубине раствора (рис. 16.3).

В условиях стационарной диффузии

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}, \quad (16.9)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, внутри которого концентрация восстанавливающихся ионов отличается от концентрации в глубине раствора.

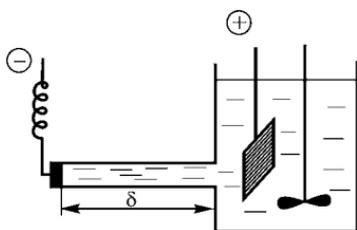


Рис. 16.2

Схема ячейки для проведения электроосаждения металла в условиях стационарной диффузии

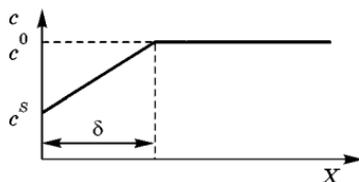


Рис. 16.3

Распределение концентрации реагирующего вещества в диффузионном слое при стационарной диффузии для процесса электроосаждения металла

Подставляя (16.9) в (16.6), получают для катодной плотности тока j следующее уравнение:

$$j = zFD \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \quad (16.10)$$

Из соотношения (16.10) следует, что катодный ток может расти лишь до некоторого предела, при котором концентрация c_i^s обращается в нуль. В этом случае достигается предельный диффузионный ток j_d , когда все подходящие к поверхности ионы моментально разряжаются:

$$j_d = zFD \frac{c_i^0}{\delta}. \quad (16.11)$$

Разделив уравнение (16.10) на (16.11), после преобразований получают

$$\frac{c_i^s}{c_i^0} = 1 - \frac{j}{j_d}. \quad (16.12)$$

Подстановка соотношения (16.12) в (16.8) дает выражение для поляризации электрода:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln(1 - j/j_d). \quad (16.13)$$

Так как $j < j_d$, то из (16.13) следует, что концентрационная поляризация в этом случае отрицательна, так как для протекания катодного процесса нужно сместить потенциал в отрицательную область по сравнению с его равновесным значением.

Удобнее выразить зависимость j от ΔE в явном виде:

$$j = j_d \left[1 - \exp\left(\frac{zF\Delta E}{RT}\right) \right]. \quad (16.14)$$

Таким образом, уравнение (16.14) описывает характер поляризационной кривой при условии, что лимитирующей стадией электрохимического процесса является стационарная диффузия и процесс заключается в осаждении металла на электроде. Анализ этого уравнения показывает:

- если $\Delta E = 0$, то

$$\exp\left(\frac{zF\Delta E}{RT}\right) = 1 \text{ и } j = 0;$$

- при малых отклонениях от равновесия, когда

$$\frac{RT|\Delta E|}{zF} \ll 1,$$

экспоненту можно разложить в ряд.

Ограничившись только первыми членами этого ряда, получают

$$\exp\left(\frac{zF|\Delta E|}{RT}\right) \cong 1 + \frac{zF|\Delta E|}{RT} \quad \text{и} \quad j = j_d \frac{zF|\Delta E|}{RT} \quad \text{при} \quad \Delta E < 0;$$

- при больших отрицательных значениях ΔE величина

$$\frac{zF|\Delta E|}{RT} \gg 1.$$

Тогда

$$\left[\exp\left(\frac{zF\Delta E}{RT}\right)\right]^{-1} \rightarrow 0,$$

и из (16.14) следует, что $j \rightarrow j_d$.

Общий вид катодной поляризационной кривой, рассчитанной по уравнению (16.14), показан на рисунке 16.4. В более общем случае, когда учитывается и отвод продуктов реакции в объем раствора или вглубь амальгамного электрода, получают уравнение, связывающее плотность тока и потенциал электрода в виде

$$\ln \frac{j}{j_d - j} = \frac{zF}{RT} (E^0 - E). \quad (16.15)$$

Построив зависимость

$$\ln \frac{j}{j_d - j}$$

от потенциала электрода E , можно найти число электронов z , участвующих в электрохимическом процессе, определив угловой коэффициент линейной зависимости:

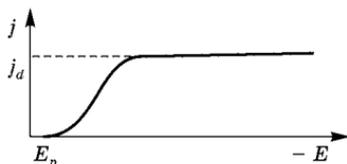


Рис. 16.4
Катодная поляризационная кривая при концентрационной поляризации

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{j}{j_d - j} \right)}{\Delta E} = \frac{zF}{RT}$$

С практической точки зрения проведение электродного процесса в условиях стационарной диффузии трудно осуществимо. Чтобы описать электрохимическую кинетику реально проводимых процессов, необходимо знать распределение концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электрода. Эту задачу удается решить при изучении электрохимического процесса методом вращающегося дискового электрода или полярографическим методом.

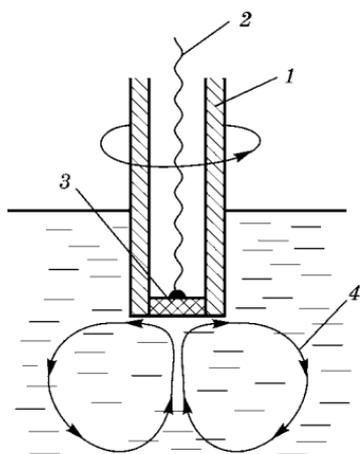


Рис. 16.5

Схема вращающегося дискового электрода:

1 — изоляционная оболочка диска; 2 — электрический контакт; 3 — металлический дисковый электрод; 4 — гидродинамические потоки жидкости.

Рабочей частью дискового электрода служит металлический диск, который впрессован в изолирующую оболочку. Оболочка вместе с диском приводится во вращение при помощи электромотора, причем вращение происходит вокруг оси, проходящей вертикально точно через центр диска. Диск через металлический токоотвод поляризуется от внешнего источника тока (рис. 16.5).

Пределный диффузионный ток на вращающемся дисковом электроде линейно зависит от квадратного корня из частоты вращения диска:

вод поляризуется от внешнего источника тока (рис. 16.5).

Пределный диффузионный ток на вращающемся дисковом электроде линейно зависит от квадратного корня из частоты вращения диска:

$$j_d = 0,62zFD_i^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_i^0, \quad (16.16)$$

где ν — кинетическая вязкость раствора, $\text{м}^2/\text{с}$; ω — угловая скорость вращения диска, $\text{рад}/\text{с}$. Коэффициент 0,62 соответствует размерностям: $[j]$ — $\text{А}/\text{м}^2$; $[D]$ — $\text{м}^2/\text{с}$; $[c_i]$ — $\text{моль}/\text{м}^3$.

В полярографическом методе применяется ртутный капельный электрод. В этом случае для предельного диффузионного тока получено уравнение

$$j_d = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D_i^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_i^o, \quad (16.17)$$

где m — скорость вытекания ртути из капилляра, кг/с; τ — период капания ртути, с.

Уравнения (16.16) и (16.17) применяют для определения концентрации разряжающегося вещества c_i^o в растворе или для нахождения коэффициента диффузии D_i .

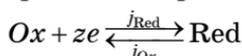
Концентрационная поляризация может стать значительной при низких концентрациях разряжающегося вещества, при высоких температурах или при использовании пористых электродов. Концентрационная поляризация может возникнуть на обоих электродах электролизера или гальванического элемента, что эквивалентно возникновению ЭДС, направленной против приложенной к системе ЭДС. Это приводит к дополнительным затратам электрической энергии на проведение процессов электролиза, а в химических источниках тока — к повышению зарядного и уменьшению разрядного напряжений. Для уменьшения величины концентрационной поляризации принимаются следующие меры: перемешивание раствора и сокращение расстояния между электродами.

16.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО ЗАРЯДА. УРАВНЕНИЕ ТАФЕЛЯ

Стадия массопереноса присуща любым гетерогенным процессам, тогда как стадия перехода заряженных частиц (электронов или ионов) через границу электрод — раствор (стадия разряда — ионизации) является специфической электрохимической стадией. В настоящее время доказано, что эта стадия протекает с конечной скоростью. Теория, описывающая кинетические закономерности, связанные с переносом заряженных частиц через границу раздела фаз, называется теорией замедленного разряда.

Впервые в количественной форме применительно к конкретной реакции электрохимического выделения водорода теория замедленного разряда была сформулирована в 1930 г. М. Фольмером и Т. Эрдей-Грузом. В 1933 г. эта теория была усовершенствована А. Н. Фрумкиным, который учел влияние двойного электрического слоя на скорость процесса.

Если концентрация разряжающегося вещества достаточно велика, задаваемая плотность тока мала и осуществляется интенсивное перемешивание раствора, то в таких условиях лимитирующей стадией может быть стадия разряда — ионизации. Пусть скорость электрохимического процесса



определяется стадией разряда — ионизации.

Суммарная скорость процесса, отнесенная к единице площади электрода, представляет собой разность скоростей прямого и обратного процесса:

$$j = j_{Red} - j_{Ox}. \quad (16.18)$$

При равновесном потенциале E_p суммарная плотность тока равна нулю, так как скорости прямой и обратной реакции равны друг другу (16.4). Если потенциал отрицательнее равновесного, то $j_{Red} > j_{Ox}$ и через систему протекает катодный ток (далее $j_k > 0$). Если же $E > E_p$, то $j_{Red} < j_{Ox}$ и в системе течет анодный ток, который условно считают величиной отрицательной ($j_A < 0$).

Как ранее было показано (16.3), $j = zFv$. Скорость реакции v в научной и учебной литературе выражают через концентрацию c^v и активность a^v разряжающейся частицы в объеме раствора:

$$j = zFka^v; \quad (16.19)$$

$$j = zFkc^v, \quad (16.20)$$

где k — константа скорости электродного процесса; v — стехиометрический коэффициент.

Число соударений разряжающихся частиц с поверхностью электрода в отсутствие концентрационной поля-

ризации пропорционально концентрации c^v , и поэтому должно быть справедливо уравнение (16.20). С другой стороны, хорошо известно, что величина плотности тока при заданном значении потенциала электрода зависит от состава (структуры) раствора электролита, следовательно, на практике выполняется уравнение (16.19).

Рассмотрим вопрос о связи константы скорости с величиной потенциала электрода. В соответствии с теорией переходного состояния для константы скорости

$$k_e = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (16.21)$$

где k_B и h — константы Больцмана и Планка; ΔG^\ddagger — изменение энергии Гиббса активации при переходе разряжающейся частицы из основного состояния в состояние активированного комплекса.

Энергия Гиббса — величина аддитивная, следовательно, ее можно представить в виде двух слагаемых, из которых первое $\Delta G_{\text{хим}}^\ddagger$ зависит только от химической природы частицы деполяризатора, а второе $\Delta G_{\text{эл}}^\ddagger$ зависит только от электрической работы, возникающей при переносе z молей электронов из металла в плоскость $X = X_1$, где находится ион деполяризатора:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{хим}}^\ddagger + \Delta G_{\text{эл}}^\ddagger. \quad (16.22)$$

Как известно, электрическая работа равна произведению заряда на скачок потенциала:

$$W_{\text{эл}} = zF\Delta_L^M\phi, \quad (16.23)$$

где $\Delta_L^M\phi$ — скачок потенциала между металлом (плоскость $X = 0$) и раствором в плоскости $X = X_1$, в которой находится центр разряжающегося иона.

Энергия активации Гиббса связана с изменением энергии Гиббса реакции соотношением Бренстеда, которое можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_{\text{эл}}^\ddagger = \alpha \Delta G_{\text{эл}} = -\alpha W_{\text{эл}}, \quad (16.24)$$

где α — коэффициент переноса, показывающий, какую долю энергии Гиббса реакции составляет энергия Гиббса

активации. Из опытных данных по электровосстановлению катионов следует, что во многих случаях $\alpha \approx 0,5$.

Из уравнений (16.22)...(16.24) следует, что

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{хим}}^\ddagger + \alpha z F \Delta_L^M \varphi. \quad (16.25)$$

Уравнение (16.25) записано для реакции электровосстановления катионов, когда скорость процесса возрастает со сдвигом потенциала в отрицательную сторону по сравнению с его равновесным значением.

Если подставить уравнение (16.25) в уравнение (16.21), то для константы, характеризующей катодный процесс, получим

$$k_{e, \text{Red}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{хим}}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \Delta_L^M \varphi}{RT}\right). \quad (16.26)$$

Соотношение (16.26) невозможно использовать на практике, так как в него входит скачок потенциала $\Delta_L^M \varphi$, который нельзя измерить экспериментально. Выражение (16.26) целесообразно умножить на соотношение

$$\exp\left(-\frac{\alpha z F \Delta_L^M \varphi^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta_L^M \varphi^0}{RT}\right) = 1,$$

где $\Delta_L^M \varphi^0$ — скачок потенциала при активности ионов, участвующих в реакции, равной единице.

Тогда

$$k_{e, \text{Red}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{хим}}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \Delta_L^M \varphi^0}{RT}\right) \times \exp\left[-\frac{\alpha z F (\Delta_L^M \varphi - \Delta_L^M \varphi^0)}{RT}\right] = k_e^0 \exp\left[-\frac{\alpha z F (E - E^0)}{RT}\right]. \quad (16.27)$$

Разность потенциалов $\Delta_L^M \varphi - \Delta_L^M \varphi^0 = E - E^0$ может быть измерена относительно любого электрода сравнения. k_e^0 — константа скорости стадии переноса электрона при стандартном потенциале E^0 , измеренном относительно выбранного электрода сравнения.

Из уравнений (16.20) и (16.27) видно, что для процесса восстановления плотность тока зависит от потенциала в соответствии с уравнением

$$j_k = zFk_0 \exp\left[-\frac{\alpha zF(E - E^0)}{RT}\right] c_{Ox}^v. \quad (16.28)$$

Для скорости обратного процесса аналогично получается выражение

$$j_A = zFk_e^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF(E - E^0)}{RT}\right] c_{Red}^v. \quad (16.29)$$

В общем случае константа k_e^0 зависит от энергии специфической адсорбции на электроде разряжающегося иона и продуктов его разряда. Уравнения (16.28) и (16.29) позволяют из экспериментальной зависимости плотность тока — потенциал вычислить константу скорости при стандартном потенциале E^0 . На практике, кроме этих соотношений, широко используется уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j, \quad (16.30)$$

где

$$a = -\frac{2,3RT}{\alpha zF} \lg j_0; \quad b = \frac{2,3RT}{\alpha zF}.$$

Сдвиг потенциала от равновесного значения $\eta = E_p - E$ называют перенапряжением. Для катодного процесса $\eta > 0$. Постоянная a соответствует перенапряжению при плотности тока, равной единице; b показывает изменение перенапряжения при изменении плотности тока. По углу наклона тафелевской прямой в координатах $\eta - \lg j$ (рис. 16.6) легко найти коэффициент переноса α , а затем, учитывая связь a с $\lg j_0$, рассчитать плотность тока обмена $j_0 = 10^{-a/b}$.

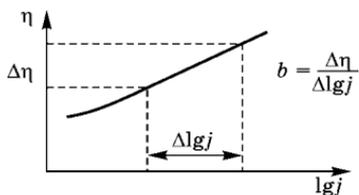


Рис. 16.6
Зависимость перенапряжения η от логарифма плотности тока для катодного процесса

Например, при выделении водорода на ртути из 0,1 н. HCl при 18°C $a = 1,41$ В и $b = 0,116$ В. Отсюда $\alpha = 0,5$ и $\lg j_0 = -12,15$, т. е. $j_0 = 10^{-13}$ А/см².

Выводы. Поляризация электрода зависит от лимитирующей стадии электрохимического процесса. Если

лимитирующая стадия — доставка вещества к поверхности электрода, то концентрационная поляризация сравнительно мала и составляет несколько десятков мВ. Если лимитирующая стадия — перенос электрона, то перенапряжение зависит от тока обмена (значение коэффициента a в уравнении Тафеля). При низких значениях тока обмена, когда $a \gg 1$, перенапряжение составляет несколько сотен мВ даже при величине плотности тока порядка 1 мВ/см^2 .

Знание лимитирующей стадии позволяет проводить электрохимический процесс, например осаждение металла, с заданной скоростью, т. е. плотностью тока.

16.5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА

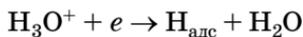
Реакция электровосстановления ионов водорода имеет важное практическое значение. При электролизе с инертными электродами (например, платиновыми) водных растворов большинства солей, кислот и гидроксидов происходит реакция разложения воды с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде.

Реакцию катодного восстановления ионов водорода всегда необходимо учитывать при электроосаждении металлов из водных растворов их солей. Именно эта относительно простая реакция была использована для проверки теории замедленного разряда.

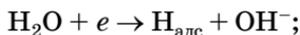
Процесс катодного выделения водорода протекает в несколько последовательных стадий:

1) подвод ионов гидроксония (за счет миграции или диффузии) к поверхности электрода;

2) собственно электрохимическая реакция с образованием адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода:

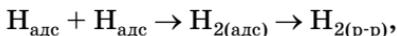


или

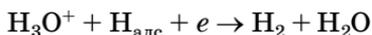


3) отвод адсорбированного водорода с поверхности электрода, который может происходить тремя путями:

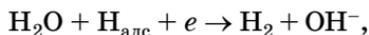
а) рекомбинация адсорбированных атомов в молекулы на поверхности металла и их десорбция:



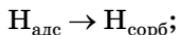
б) электрохимическая десорбция, которая заключается в разряде ионов H_3O^+ или молекул воды непосредственно на адсорбированных атомах водорода:



или



в) растворение адсорбированных атомов в металле:



4) образование пузырьков газообразного водорода на поверхности катода или вблизи нее, их всплывание и унос водорода в газовую фазу (в том случае, если не происходит растворения водорода в материале катода).

Первая стадия происходит сравнительно быстро, так как у поверхности электрода в кислых растворах всегда достаточно ионов гидроксония, а в щелочных — молекул воды.

Четвертая стадия протекает медленно только на металлах, сильно адсорбирующих водород, например на платинированной платине.

Таким образом, скорость всего процесса определяется соотношением скоростей разряда (стадия 2) и отвода водорода (стадия 3).

Лимитирующая стадия определяется величиной энергии связи адсорбированного водорода с металлом $E_{\text{Me}-\text{H}_{\text{адс}}}$.

Если связь $\text{Me}-\text{H}_{\text{адс}}$ слабая, лимитирующей является вторая стадия. Она характерна для металлов с высоким перенапряжением выделения водорода: Cd, Hg, Pb, Bi, Cu, Sn.

Таблица 16.2

**Коэффициенты a и b уравнения Тафеля
для электровосстановления
ионов водорода на ряде металлов**

Металл	Состав электролита	$a, В$	$b, В$
Cd	0,5...1,3 н. H ₂ SO ₄	1,45	0,12
Hg	1 н. H ₂ SO ₄	1,40	0,11...0,12
Pb	0,1...2,0 н. H ₂ SO ₄	1,50	0,12...0,14
Bi	0,9 н. H ₂ SO ₄	1,05	0,10
Cu	1 н. H ₂ SO ₄	0,78	0,10...0,13
Sn	2 н. H ₂ SO ₄	1,22	0,10...0,13

Коэффициенты a и b уравнения Тафеля для процесса электровосстановления ионов водорода на ряде металлов приведены в таблице 16.2.

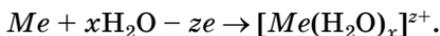
Энергия связи $Me-H_{адс}$ на таких металлах, как Ni, Pt, и других металлах платиновой группы велика, в этом случае лимитирующей стадией является стадия 3а или 3б. Перенапряжение при выделении водорода на этих металлах значительно меньше, поэтому при проведении электролиза воды в качестве катодов обычно выбирают никель или металлы платиновой группы.

Высокое перенапряжение водорода на ряде металлов, стоящих в ряду напряжений отрицательнее водорода, позволяет получать их электроосаждением из водных растворов электролитов. Только благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на Zn, Sn, Cd, Pb эти металлы могут быть получены электролизом из водных растворов. Восстановление ионов Pb^{2+} в металлический свинец при заряде на отрицательном электроде свинцового аккумулятора может быть осуществлено из-за высоко-го перенапряжения разряда ионов водорода на свинце.

Однако при электролитическом получении водорода катодное перенапряжение приводит к бесполезной затрате электрической энергии. Так, при перенапряжении 0,3 В для получения 1 т водорода требуется затратить дополнительно 8300 квт.ч энергии.

16.6. АНОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ, ПАССИВИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Анодное поведение металла зависит от природы самого металла, от состава раствора (рН), плотности тока и температуры. Один и тот же металл в зависимости от конкретных условий может быть или растворимым, или стойким анодом. Анодное растворение металла с переходом его в раствор в виде простых гидратированных ионов можно представить следующей реакцией:



Металлы растворяются при потенциалах более положительных, чем соответствующие равновесные значения, так как их растворение сопровождается анодной поляризацией. Появление анодной поляризации может быть обусловлено замедленностью стадий:

- отвода образовавшихся ионов в объем раствора;
- собственно электрохимического процесса, связанного с переносом электронов.

Замедленность стадии отвода приводит к накоплению перешедших в раствор ионов у поверхности электрода и соответственно смещает потенциал в положительную область. Аналогичная картина наблюдается и при замедленном протекании других стадий. Анодное растворение облегчается при появлении дефектов и нарушений в структуре решетки металла.

Экспериментальные данные по анодным процессам подтверждают применимость основных положений теории электрохимической кинетики к анодному окислению металлов группы железа. Так, кинетика анодного растворения Fe и Ni описывается уравнением Тафеля (16.30). Экспериментальные коэффициенты b не всегда согласуются с теорией замедленного разряда, так как, помимо стадии переноса электрона, суммарная реакция анодного растворения железа и других металлов группы Fe включает чисто химические стадии, протекающие с участием анионов, прежде всего ионов OH^- , каталитически ускоряющих анодный процесс.

Металл, растворяющийся под действием анодного тока, может при изменении условий потерять эту способность и превратиться в нерастворимый анод. Такое превращение представляет собой частный случай пассивности металлов.

Это явление впервые было открыто Ломоносовым, он наблюдал прекращение растворения железа при действии на него концентрированной азотной кислотой. С тех пор под пассивностью металлов понимают их способность переходить в такое состояние, при котором они перестанут участвовать в процессах термодинамически возможных и обычно им свойственных.

На рисунке 16.7 изображена полная анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла.

На участке поляризационной кривой ab скорость растворения металла в виде сольватированных ионов растет с увеличением анодного потенциала. Активное растворение металла продолжается до потенциала, отвечающего точке b . При достаточно большом смещении потенциала в положительную сторону скорость окисления сильно уменьшается (участок bc) — происходит пассивация металла. j_{II} называют **критическим током пассивации**, E_{II} —

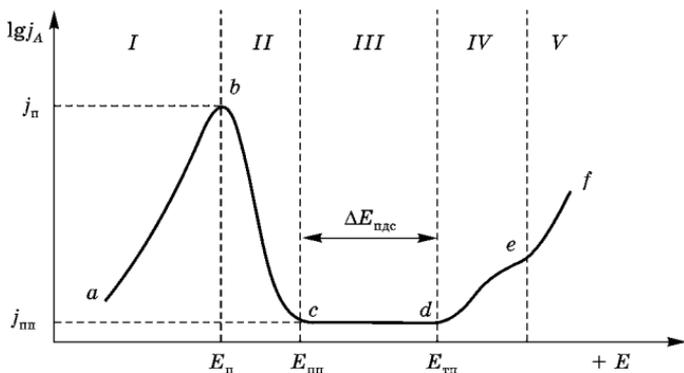


Рис. 16.7

Полная анодная поляризационная кривая:

I — область активного растворения; II — переход в пассивное состояние; III — область пассивного состояния; IV — область перепассивации; V — область выделения кислорода.

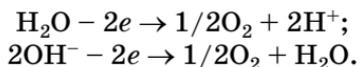
потенциалом пассивации. Потенциал $E_{\text{п}}$ и ток $j_{\text{п}}$ являются важными характеристиками электрода, показывающими, насколько легко металл переходит в пассивное состояние. Чем отрицательнее $E_{\text{п}}$, тем легче наступает пассивное состояние. Участок cd соответствует полной пассивации металла, ток $j_{\text{пн}}$ и потенциал $E_{\text{пн}}$ называют соответственно током и потенциалом **полной пассивации.**

Для объяснения явления пассивности были предложены различные теории.

Согласно пленочной теории переход металла в пассивное состояние вызван образованием на его поверхности тонкого слоя труднорастворимого соединения (обычно оксида или гидроксида), который отделяет металл от окружающей среды и препятствует его растворению. Чем совершеннее структура этого слоя, чем меньше в нем дефектов и трещин, тем меньше скорость растворения.

Дальнейшее смещение потенциала в положительную область может привести к новому увеличению плотности тока (участок ed), и металл оказывается в области **перепассивации** или **транспассивного состояния.** $E_{\text{тп}}$ — потенциал перепассивации. Перепассивация по пленочной теории объясняется изменением состава и структуры поверхностного оксида в результате образования ионов более высокой валентности, что может привести к нарушению сплошности пленки. Защитное действие пленки при этом уменьшается, и снова становится возможным растворение металла, но уже при более положительных потенциалах и обычно в виде ионов большей валентности.

При еще более высоком потенциале становится возможным процесс окисления на металле и молекул воды или ионов гидроксидов с выделением кислорода:



Этот процесс соответствует участку ef .

В качестве примера реальной анодной кривой (рис. 16.7) может служить поляризационная кривая для хрома, снятая в обескислороженном растворе серной кислоты.

Иногда пассивация, по-видимому, может наступить и без образования фазового слоя пассивирующего соединения. Причиной понижения скорости анодного процесса в этих случаях является хемосорбция на металле кислорода воды или других частиц из раствора, блокирующих активные центры поверхности.

Пассивация используется для защиты металлов от коррозии и придания им красивого внешнего вида, так как оксидные пленки в ряде случаев могут окрашиваться. Для нанесения пассивной пленки изделия обрабатываются химически или электрохимически в соответствующих растворах. Так, алюминий пассивируется при анодной поляризации в растворе серной кислоты, железо — при химической обработке в концентрированной азотной кислоте.



ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

17.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозия — это самопроизвольный процесс разрушения металлов, пластмасс, бетона, дерева и других материалов под действием окружающей среды. Коррозия наносит огромный экономический ущерб, приводит к износу и преждевременному выходу из строя оборудования.

Коррозию металлов делят на химическую, биологическую и электрохимическую. **Химическая** коррозия — процесс разрушения металлов при контакте с газами и растворами неэлектролитов. **Биологическая** коррозия — процесс разрушения материалов под действием микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности. **Электрохимическая** коррозия — процесс разрушения металлов при их взаимодействии с растворами или расплавами электролитов. К электрохимической коррозии относят коррозию во влажной атмосфере воздуха, речной и морской воде и коррозию под действием грунтовых вод. Электрохимическая коррозия наносит наибольший материальный ущерб, так как протекает с заметной скоростью и при низких температурах. В курсе физической химии рассматривается только этот тип коррозии.

По характеру коррозионных разрушений различают несколько видов электрохимической коррозии.

Равномерная коррозия — наиболее часто встречаемый на практике вид коррозии металлов и сплавов, при котором происходит разрушение материала равномерно по всей его поверхности: ржавление железа, потускнение

серебра и т. д. Скорость равномерной коррозии вычисляют по формуле

$$v_{\text{кор}} = m/S\tau, \quad (17.1)$$

где m — масса металла, прокорродировавшего за период времени τ ; S — его поверхность.

Скорость равномерной коррозии часто выражается в граммах на квадратный метр за сутки или час ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) или в миллиметрах в год ($\text{мм}/\text{год}$). Для пересчета скорости коррозии из одних единиц в другие необходимо знать плотность металла:

$$\begin{aligned} v_{\text{кор}} \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \text{сут}} \right) &= 24 v_{\text{кор}} \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \text{ч}} \right) = \\ &= v_{\text{кор}} \left(\frac{\text{мм}}{\text{год}} \right) \cdot 2,74 \rho \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right). \end{aligned} \quad (17.2)$$

Например, для железа

$$v_{\text{кор}} \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \text{сут}} \right) = 21,6 v_{\text{кор}} \left(\frac{\text{мм}}{\text{год}} \right).$$

Для оценки коррозионной стойкости металлов при равномерной коррозии используется шкала по ГОСТ 13819-68 (табл. 17.1).

Таблица 17.1

Шкала коррозионной стойкости металлов

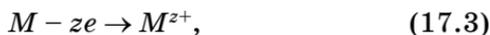
Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001...0,005	2
	0,005...0,01	3
Стойкие	0,01...0,05	4
	0,05...0,1	5
Пониженно стойкие	0,1...0,5	6
	0,5...1,0	7
Малостойкие	1,0...5,0	8
	5,0...10,0	9
Нестойкие	> 10	10

Язвенная и питтинговая коррозии. В результате возникновения язвенной или питтинговой коррозии разрушению подвергаются только отдельные участки металла или сплава. Язвенной коррозии подвергаются металлы как в пассивном, так и в активном состоянии. Питтинг имеет место на металлах, находящихся в пассивном состоянии, и характеризуется точечными поражениями металла. Очевидно, что в случае этих видов коррозии скорость коррозии, рассчитанная по уравнению (17.1), еще не является характеристикой стойкости металла. Глубину питтинга иногда характеризуют питтинговым фактором — это отношение максимально наблюдаемой глубины питтинга к средней глубине проникновения коррозии, рассчитанной по формуле (17.1). Питтинговый фактор, равный единице, соответствует равномерной коррозии. Питтинговая коррозия — наиболее опасный вид разрушений, так как ее трудно обнаружить визуально (например, коррозия алюминия в морской воде).

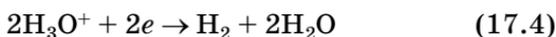
17.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ (ИЛЛЮСТРАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ КРИВЫМИ)

Механизм электрохимической коррозии металлов в растворах электролитов обусловлен одновременным протеканием реакции окисления и восстановления. На поверхности металла в присутствии электролита могут одновременно протекать по крайней мере две реакции: одна — в анодном, другая — в катодном направлении.

При коррозии металла анодная реакция заключается в его растворении:



а катодная — в восстановлении окислителя, содержащегося в растворе:



или



Конечно, эти реакции могут протекать одновременно, и в общем случае необходимо учитывать и другие типы окислителей, которые находятся в растворе.

Анодная и катодная реакции характеризуются равновесными потенциалами $E_{\text{p(А)}}$ и $E_{\text{p(к)}}$. Основное условие возникновения коррозионного процесса заключается в том, чтобы потенциал $E_{\text{p(А)}}$ был более отрицателен, чем $E_{\text{p(к)}}$.

Рассмотрим термодинамику коррозионного процесса на примере важной реакции — равномерной коррозии железа в речной воде. Если принять, что в обычной воде концентрация катионов Fe^{2+} составляет $10^{-5} \dots 10^{-6}$ моль/л, то равновесный потенциал железа, опущенного в такой раствор, при $T = 298 \text{ К}$, $a_{\text{Fe}^{2+}} \approx c_{\text{Fe}^{2+}}$ и $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ составит

$$E_{\text{p(А)}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Fe}^{2+}} = -0,60 \text{ В}.$$

В воде концентрация ионов водорода примерно равна 10^{-6} моль/л, следовательно, равновесный потенциал водородного электрода, соответствующего реакции (17.4), при $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ равен

$$E_{\text{p(к)}} = 0,059 \cdot \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -0,36 \text{ В}.$$

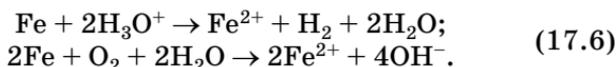
Потенциал электрода, отвечающего реакции (17.5), вычисляют по уравнению

$$E_{\text{p(к)}} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}.$$

Если принять, что $a_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-8}$ моль/л ($\text{pH} = 6$) и $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$, то при $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = 0,401 \text{ В}$ равновесный потенциал кислородного электрода примерно равен $0,88 \text{ В}$.

Таким образом, равновесный потенциал железного электрода более отрицателен, чем равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов, следовательно, в речной воде на поверхности железа могут протекать реакции (17.4) и (17.5), что, в свою очередь, будет иници-

ировать реакцию окисления железа (17.3). Тогда процесс коррозии железа будет описываться суммарными химическими реакциями:



Стандартные потенциалы серебра $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ и золота $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0$ соответственно равны 0,799 и 1,498 В, т. е. значительно более положительны, чем стандартные потенциалы кислородного и водородного электродов. Поэтому при обычных условиях эти металлы не подвергаются коррозии.

Если металл корродирует, то на поверхности его через определенный промежуток времени устанавливается стационарный потенциал, который обычно называют **потенциалом коррозии** $E_{\text{кор}}$. Величина потенциала коррозии находится между значениями равновесных потенциалов $E_{\text{p(A)}}$ и $E_{\text{p(K)}}$. Основным положением теории электрохимической коррозии является равенство суммарных токов анодных и катодных реакций при потенциале коррозии:

$$I_{\text{кор}} = \sum_i I_{\text{Red}} = \sum_i I_{\text{Ox}}. \quad (17.7)$$

Например, для процесса коррозии железа в кислых средах должно выполняться соотношение

$$I_{\text{Red}}(\text{Fe}^{2+}) + I_{\text{Red}}(\text{H}_3\text{O}^+) = I_{\text{Ox}}(\text{Fe}) + I_{\text{Ox}}(\text{H}_2),$$

где I_{Red} и I_{Ox} — токи, соответствующие процессам восстановления катионов и процессам их окисления.

На рисунке 17.1 приведены поляризационные кривые, соответствующие реакциям электровосстановления катионов Fe^{2+} и окисления Fe и процессам электровосстановления катионов гидроксония и окисления водорода.

При $E_{\text{кор}}$:

$$I_{\text{Red}}(\text{Fe}^{2+}) \ll I_{\text{Red}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

и

$$I_{\text{Ox}}(\text{Fe}) \gg I_{\text{Ox}}(\text{H}_2).$$

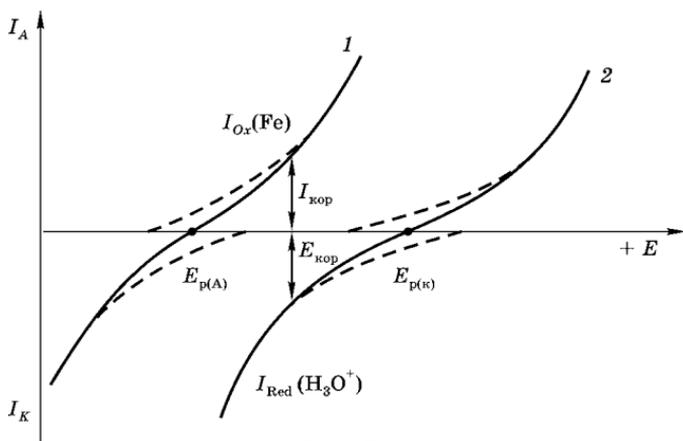


Рис. 17.1

Поляризационные кривые при коррозии с водородной депольаризацией:

1 — реакция (17.3); 2 — реакция (17.4).

Следовательно,

$$I_{\text{кор}} = I_{\text{Ox}}(\text{Fe}) = I_{\text{Red}}(\text{H}_3\text{O}^+).$$

В некоторых коррозионных процессах площади металла, на которых происходят процессы восстановления и окисления, отличаются друг от друга. Например, при щелочной коррозии восстановление O_2 происходит на всей поверхности металла, а процесс окисления металла в основном наблюдается в щели. При рассмотрении коррозионных процессов анодный ток обычно считают положительным, а катодный — отрицательным, и ось абсцисс соответствует увеличению положительного значения потенциала.

Приведенные реакции (рис. 17.1) наблюдаются при коррозии железа в сильно кислых неперемешиваемых растворах при $\text{pH} \ll 1 \dots 2$ или в деаэрированных менее кислых растворах. В этом случае говорят, что коррозия протекает с **водородной депольаризацией**, так как скорость катодного процесса в основном определяется реакцией (17.4), а реакцией (17.5) в первом приближении можно пренебречь.

При $\text{pH} > 4$ скорость коррозии железа в значительной степени обусловлена протеканием реакции (17.5). В этом

случае коррозии протекает с **кислородной деполяризацией**. Концентрация кислорода в растворах электролитов, находящихся в контакте с воздухом, невелика ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ г/100 г H_2O), и если потенциал коррозии металла сильно отличается от равновесного потенциала кислородного электрода, то при потенциале коррозии скорость процесса лимитируется скоростью доставки кислорода к поверхности металла.

На рисунке 17.2 приведены поляризационные кривые, соответствующие процессам активного растворения металла (18.3) и доставки кислорода к поверхности металла посредством диффузии. При увеличении температуры скорость диффузии возрастает (см. раздел 16.4) и поэтому увеличивается скорость коррозии. В открытых системах при температурах свыше 80°C скорость коррозии железа резко снижается за счет уменьшения растворимости кислорода. Если система закрыта, то кислород с ростом температуры не может улетучиваться, поэтому скорость процесса монотонно возрастает с увеличением температуры.

При $\text{pH} > 4$ на поверхности железа образуется пленка из продуктов коррозии, так как в результате протекания реакций (17.4) и (17.5) величина pH раствора у поверхности металла будет заметно выше, чем в объеме раствора. Поэтому в области $\text{pH} = 4 \dots 10$ скорость анодного растворения железа лимитируется скоростью диффузии кисло-

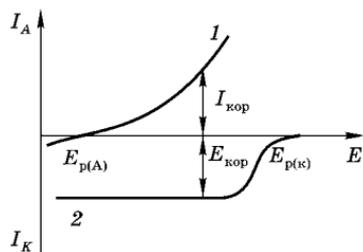


Рис. 17.2

Поляризационные кривые при коррозии металла с кислородной деполяризацией:

1 — растворение металла; 2 — восстановление кислорода.

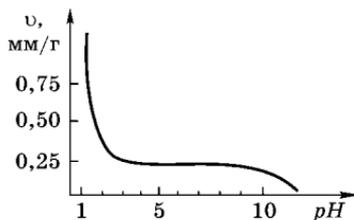


Рис. 17.3

Влияние pH на коррозию железа в аэрированной воде при комнатной температуре

рода к поверхности металла, и в этой области рН скорость коррозии остается практически постоянной (см. рис. 17.3).

При $\text{pH} = 1 \dots 4$ скорость коррозии будет определяться скоростью реакций (17.4) и (17.5) и резко уменьшается с ростом рН раствора. При $\text{pH} > 10$ железо переходит в пассивное состояние, что приводит к уменьшению скорости коррозии.

17.3. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор методов защиты от коррозии прежде всего определяется природой защищаемого металла и средой, в которой он находится. Важнейшими коррозионными характеристиками среды являются рН раствора, природа и концентрация солей, находящихся в электролите, температура.

17.3.1. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитные покрытия наносят на металл с целью предотвращения контакта металла со средой, содержащей окислитель. В качестве защитных покрытий используют лаки, краски, полимерные пленки. Существенную роль в защитных свойствах таких покрытий играют их хорошая адгезия на поверхности металла и отсутствие микротрещин. Для защиты от коррозии применяют и металлические покрытия, которые получают методом электроосаждения из растворов электролитов.

Металлические покрытия делятся на анодные (покрытия из более электроотрицательного металла, чем основной металл) и катодные (покрытия из более электроположительного металла, чем основной металл). Катодные покрытия предохраняют металл от коррозии подобно тому, как предохраняют лаки, краски, полимерные пленки. В случае появления микротрещин происходит разрушение основного металла. Катодные покрытия железа оловом обычно применяют в том случае, когда недопустимо загрязнение окружающей среды продуктами окисле-

ния металла анодного покрытия. Защитные покрытия применяются для защиты металла как в кислых, так и в нейтральных и щелочных средах, конечно, только в тех случаях, когда покрытие стабильно в данном интервале рН.

17.3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

К электрохимическим методам относят анодную и катодную защиту металлических конструкций. **Анодная защита** заключается в смещении потенциала металла в область пассивного состояния. В этом случае поверхность металла покрывается пленкой труднорастворимого оксида, которая препятствует дальнейшему растворению металла (рис. 17.4).

Скорость коррозии в области пассивации $I_{кор}^{пп}$ может определяться скоростью растворения оксидной пленки и скоростью диффузии кислорода, а также миграцией катионов гидроксония или ионов металла через оксидную пленку.

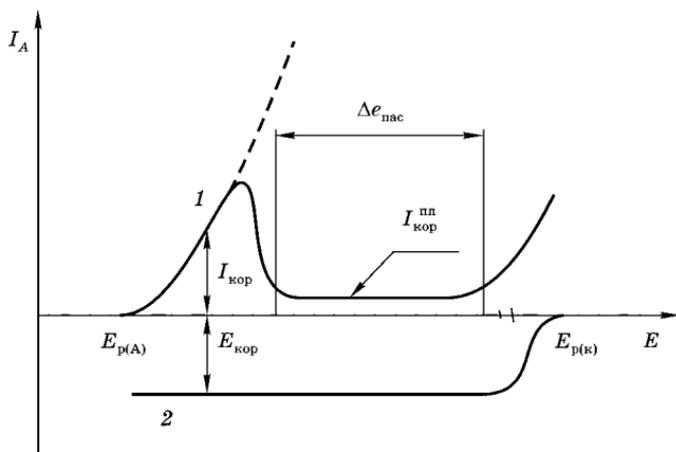


Рис. 17.4

Поляризационные кривые для восстановления кислорода (2) и анодного растворения металла (1):

$I_{кор}$, $I_{кор}^{пп}$ — скорости коррозии металла в активном и пассивном состояниях; $\Delta E_{пас}$ — область потенциалов, внутри которой металл находится в пассивном состоянии.

Перевод металла в пассивную область осуществляется за счет внешнего источника тока (напряжения), который поддерживает соответствующее значение потенциала на поверхности запассивированного металла в области потенциалов $\Delta E_{\text{пас}}$ или за счет добавления к коррозионной среде окислителей, способных перевести металл в пассивное состояние.

Анодная защита может быть использована в различных средах. Необходимым условием является наличие области пассивации. Так, анодную защиту используют для защиты титана в концентрированных растворах серной или соляной кислот.

Сущность **катодной защиты** заключается в том, что на металл от внешнего источника тока задается величина потенциала более отрицательная, чем равновесный потенциал металла $E_{\text{р(А)}}$ (см. рис. 17.2). В этом случае реакция (17.5) происходит не за счет растворения металла, а за счет потребления электронов, поступающих от внешнего источника тока. Катодная защита обычно используется для защиты трубопроводов, резервуаров, металлических опор и т. д.

Разновидностью катодной защиты является **протекторная защита**. На защищаемый металл через определенные интервалы наносят пластины другого металла (протектора), стандартный потенциал которого значительно более отрицательный, чем стандартный потенциал защищаемого металла.

Если необходимо защитить от коррозии металлическую конструкцию, изготовленную из железа или стали (например, корпус морского или речного судна), то в качестве протекторов используются сплавы цинка, магния или алюминия. В присутствии протектора потенциал коррозии смещается в отрицательную область (рис. 17.5) и электроны, необходимые для протекания реакции восстановления, возникают за счет реакции анодного растворения протектора. Растворение протектора приводит к загрязнению окружающей среды.

Катодную защиту нельзя использовать в кислых средах для защиты железа и его сплавов, так как происходит

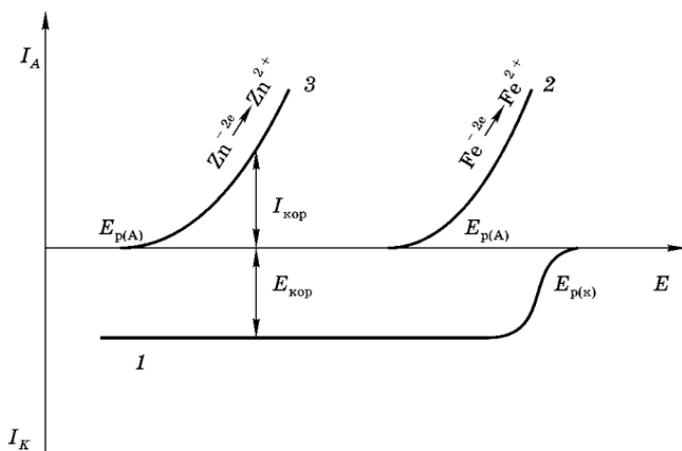


Рис. 17.5

Поляризационные кривые, соответствующие системе с протекторной защитой:

1 — реакция восстановления кислорода; 2, 3 — реакции окисления железа и цинка.

наводороживание металла и его разрушение. Если в структуре металла есть пустая полость (не заварившийся при прокатке пузырек, шлаковое включение, микротрещина), то, войдя в нее, атомы водорода рекомбинируют в молекулы H_2 . В результате давление внутри полости может настолько увеличиться, что произойдет разрыв сплошности металла. Такой процесс называется *наводороживанием*.

17.3.3.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Ингибиторами называют вещества, добавление которых к раствору существенно уменьшает скорость химического или электрохимического процессов.

Ингибиторы условно делят на:

- катодные, которые тормозят реакции (17.4) и (17.5);
- анодные, ингибирующие реакцию (17.3);
- смешанные, действующие как на катодные, так и на анодную реакции.

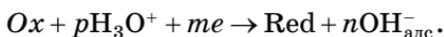
Механизм влияния ингибиторов существенно зависит от pH среды.

17.3.4. НЕЙТРАЛЬНЫЕ СРЕДЫ

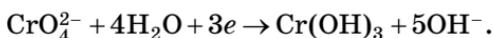
При защите охлаждающих систем, трубопроводов и некоторых других сооружений в качестве катодных ингибиторов используют химические вещества, способные образовывать на поверхности металлов осадки труднорастворимых химических соединений, например CaCO_3 . Такая пленка препятствует проникновению кислорода к поверхности металла и уменьшает скорость коррозии. Однако при осаждении CaCO_3 может происходить уменьшение диаметра трубопровода и ухудшение теплопроводности его стенок.

К анодным ингибиторам относят оксианионы (NO_2^- , BrO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д.).

Действие этих ингибиторов Ox связано с возможностью протекания реакции



Например,



Образовавшиеся ионы OH^- могут привести к пассивации металла.

17.3.5. КИСЛЫЕ СРЕДЫ

В черной металлургии широко используется метод снятия окалины с поверхности металла путем травления проката в горячих концентрированных растворах серной или соляной кислот.

Кислоты используются при бурении скважин в горных породах. Во всех этих случаях для защиты металла применяют ингибиторы кислотной коррозии — поверхностно активные органические вещества (ПАВ), которые влияют как на скорость реакции (17.3), так и на скорость реакции (17.4).

Действие ПАВ не сводится к образованию защитной пленки на поверхности металла из труднорастворимой соли или оксида металла.

В этом случае металл находится в активной области растворения (рис. 17.6).

Ингибиторы кислотной коррозии хорошо адсорбируются на поверхности металла и меняют строение плотной части двойного слоя. Потенциал ионизации органического вещества характеризует энергию внешней занятой орбитали, поэтому наблюдается связь между потенциалами ионизации ПАВ и их ингибирующим влиянием на реакцию (17.3).

При адсорбции ингибиторов коррозии на поверхности металла образуется поверхностный слой, внутри которого диэлектрическая проницаемость заметно меньше, чем в поверхностном слое, состоящем только из молекул воды. Это приводит к уменьшению концентрации катионов H_3O^+ внутри поверхностного слоя, соответственно ингибируется реакция (17.4), что приводит к уменьшению скорости коррозии (рис. 17.6).

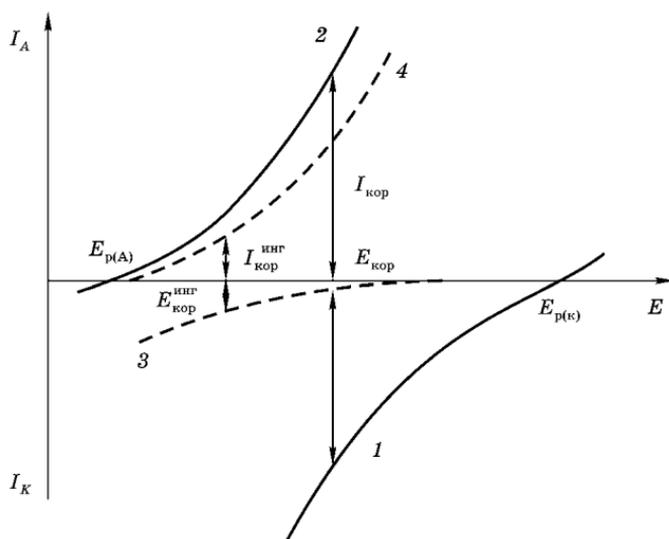


Рис. 17.6

Поляризационные кривые при коррозии с водородной деполаризацией в отсутствие (1, 2) и в присутствии (3, 4) ингибитора:

$I_{кор}^{инг}$ и $E_{кор}^{инг}$ — скорость и потенциал коррозии в присутствии ингибитора.

17.3.6. УМЕНЬШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Этот метод широко используется в энергетике для защиты теплообменников. Если уменьшить концентрацию кислорода в электролите, то скорость коррозии уменьшается (рис. 17.7).

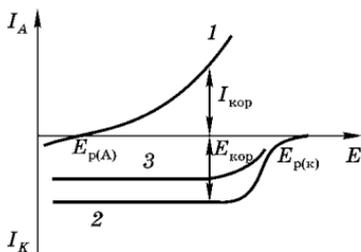
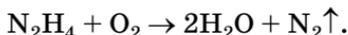


Рис. 17.7

Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии металла:

1 — реакция окисления металла; 2 — восстановления кислорода в аэрированном растворе; 3 — восстановления кислорода в частично деаэрированном растворе.

Удаление кислорода достигается несколькими способами. Добавление в раствор электролита веществ, реагирующих с растворенным кислородом, приводит к уменьшению его концентрации. Например, при добавлении гидразина протекает реакция



Кипячением воды под вакуумом (деаэрация) концентрация растворенного кислорода снижается практически до нуля. Если пропустить воду через ионообменные смолы, содержащие ионы Fe^{2+} или Cu^+ , то в результате протекания окислительно-восстановительной реакции этих ионов с кислородом концентрация его в воде резко уменьшается.

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ

ОСНОВЫ КАТАЛИЗА

18.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

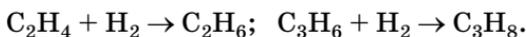
Катализом называют ускорение реакции под влиянием веществ, называемых **катализаторами**, которые, участвуя в процессе, сами к концу реакций остаются химически неизменными. Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называют **автокаталитическими** (самоускоряющимися). Скорость таких реакций возрастает со временем.

Катализ является основным средством осуществления химических превращений в природе и в практической деятельности человека. На применении катализаторов основаны все процессы нефтехимии, в том числе получение всех мономеров для производства синтетического каучука и других эластомеров, синтетических волокон и других полимерных материалов. Катализаторы применяют для осуществления полимеризации, производства аммиака, азотной кислоты, азотных удобрений и т. д. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами — ферментами.

Катализатор не влияет на химическое равновесие, а только ускоряет время его достижения.

Различные каталитические реакции принято разделять на реакции **гомогенного** и **гетерогенного катализа**. В гомогенном катализе исходные вещества и катализатор находятся в одной фазе. Действие гомогенного катализатора сугубо специфично, он влияет только на одну реакцию (например, ферментативный катализ). Гетерогенный

катализ происходит на границе раздела двух фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. В качестве гетерогенных катализаторов могут выступать металлы или оксиды (Pt и ее группа, Al_2O_3 и др.). Действие его менее специфично, т. е. гетерогенный катализатор ускоряет какой-то определенный класс химических реакций (например, реакции гидрирования):



Для реакций, происходящих в присутствии катализатора, также справедливо уравнение Аррениуса. Катализатор может влиять как на величину A (число соударений), так и на энергию активации. Влияние на параметр A слабое, т. е. действие катализатора сводится к уменьшению энергии активации и, следовательно, к увеличению константы скорости реакции.

18.2.

МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Наиболее распространенными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания, ионы переходных металлов и их комплексы, а также биологические катализаторы, так называемые ферменты или энзимы.

В гомогенном катализе действие катализатора сводится к образованию промежуточного соединения с реагирующим веществом, т. е. в присутствии катализатора реакция всегда идет по сложному механизму.

Если реакция



происходит без катализатора, то она характеризуется константой скорости k_1 и энергией активации $E_{a,1}$. В присутствии катализатора эта реакция состоит из двух последовательных стадий.

Первая стадия — образование промежуточного соединения между веществом A и катализатором K , т. е.



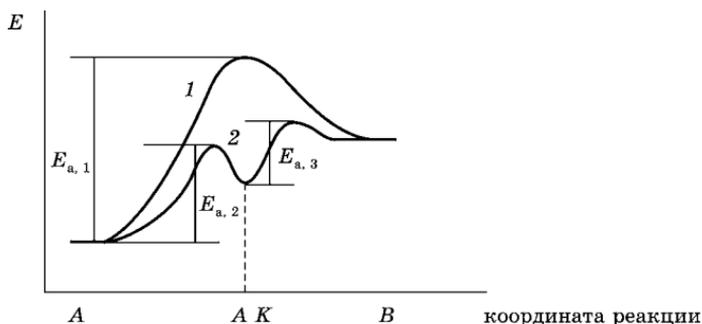
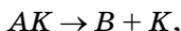


Рис. 18.1

Изменение энергии в ходе химической реакции, протекающей без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Обозначим через k_2 константу скорости этой стадии, через $E_{a,2}$ — энергию активации.

Затем происходит вторая стадия — разложение промежуточного соединения:



в результате чего образуется продукт B и катализатор K . Эта стадия протекает с константой скорости k_3 и энергией активации $E_{a,3}$.

Вещество K можно считать катализатором только в том случае, если $k_2, k_3 \gg k_1$. Это условие выполняется, когда $E_{a,2}, E_{a,3} < E_{a,1}$ (рис. 18.1).

Измеряя скорость химической реакции, протекающей в присутствии катализатора при различных температурах, по уравнению Аррениуса определяют эффективную энергию активации $E_a^{\text{эфф}}$. Если лимитирующая стадия — стадия образования промежуточного соединения AK , то $E_a^{\text{эфф}} \approx E_{a,2}$ (рис. 18.1).

18.2.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

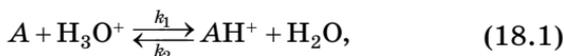
Многие химические реакции протекают с заметной скоростью только в кислой среде, т. е. роль катализатора играют ионы H^+ .

Каталитическое действие кислот на ряд химических реакций связано с тем, что одно из исходных веществ

в этих реакциях является основанием, и кислота, передавая ему протон, переводит его в протонированную форму, обладающую более высокой реакционной способностью.

Это является первичным процессом при сольволизе сложных эфиров, кето-енольной таутомерии, инверсии тростникового сахара.

Если реакция происходит в водном растворе, то активная промежуточная частица образуется в результате реакции



где k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции.

Лимитирующей стадией кислотно-каталитического процесса, как правило, является превращение активной протонированной формы в продукты реакции:



$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 c_{\text{AH}^+}. \quad (18.3)$$

Константу скорости k_3 этой стадии принято называть истинной константой скорости кислотно-каталитического процесса.

Концентрация протонированной формы в ряде случаев может быть определена спектральными методами. С ростом концентрации кислоты концентрация AH^+ возрастает, что приводит к увеличению скорости образования продукта химической реакции.

Если реакция (18.1) протекает обратимо, то устанавливается подвижное равновесие, для которого можно записать

$$K_a = \frac{a_{\text{AH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_A a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{c_{\text{AH}^+} \gamma_{\text{AH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{c_A \gamma_A a_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (18.4)$$

где K_a — термодинамическая константа равновесия — константа основности вещества А.

Из уравнения (18.4) следует, что

$$\frac{c_{\text{АН}^+}}{c_A} = \frac{K_a a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_A}{a_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{АН}^+}} = h_o K_a, \quad (18.5)$$

где $h_o = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_A}{a_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{АН}^+}}$.

Как показывает опыт, отношение коэффициентов активности $\gamma_A/\gamma_{\text{АН}^+}$ мало зависит от природы основания A . В первом приближении $\gamma_A \approx 1$. Следовательно, величина h_o определяется свойствами среды. Чем больше величина h_o , тем больше отношение $c_{\text{АН}^+}/c_A$ и тем сильнее протонизировано данное основание. Таким образом, величина h_o характеризует способность среды отдавать протон и поэтому получила название **кислотности среды**. Эта величина легко может быть определена при использовании уравнения (18.5), если в данную среду ввести вещество (индикатор), для которого известна константа основности K_a , и измерить отношение $c_{\text{АН}^+}/c_A$. Если вещество A — индикатор, то формы A и АН^+ отличаются цветом и концентрация каждой из форм может быть определена спектрофотометрическим методом.

В разбавленных водных растворах $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $\gamma_A = \gamma_{\text{АН}^+} = 1$, $a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и поэтому $h_o \approx c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, т. е. кислотность равна концентрации ионов водорода. Часто вместо кислотности h_o пользуются функцией кислотности $H_o = -\lg h_o$. Функцию кислотности H_o называют функцией Гамета, в концентрированных растворах она заменяет рН раствора.

Из уравнений (18.5) и (18.3) следует, что скорость образования продукта B в присутствии катализатора

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 K_a h_o c_A. \quad (18.6)$$

Чем больше концентрация H^+ , тем больше h_o и, следовательно, больше скорость химической реакции. При достаточно высокой концентрации кислоты h_o достигает такого значения, когда $c_{\text{АН}^+} \approx c_A$, т. е. все вещество A практически находится в протонированной форме АН^+ . В этом случае произведение $k_3 K_a h_o$ имеет предельное значение и является истинной константой скорости каталитического процесса.

18.2.2. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Ферменты, или энзимы, — белки, выполняющие каталитические функции в живых системах. Большинство ферментов способны оказывать каталитическое действие только на одну реакцию с участием какого-либо вещества, проявляя полную инертность по отношению к другим веществам, включая их оптические изомеры. Так, фумарат-гидраза присоединяет воду только к фумаровой, но не к малеиновой кислоте.

Белки, входящие в состав ферментов, состоят из аминокислот и имеют молекулярную массу порядка $10^4 \dots 10^6$. Макромолекула белка свертывается в спираль. Эти молекулы объединяются в глобулы. Каталитическое действие ферментов связано с наличием в макромолекулах участков, играющих роль каталитических центров. В состав каталитических центров ферментов нередко входят ионы металлов, которые образуют комплексные соединения с кислотными или основными группами белка. Кроме каталитических центров, в ферменте имеются адсорбционные центры. За счет взаимодействия с полярными или неполярными группами белка, входящими в состав адсорбционного центра, реагирующая молекула ориентируется определенным образом относительно каталитического центра. Каталитические и адсорбционные центры располагаются определенным образом в «полости» белка.

Роль белка как катализатора не сводится только к образованию «полости» определенного размера. Выделяющаяся в ходе реакции энергия не рассеивается в окружающую среду, а вызывает колебательное движение отдельных элементов белковой молекулы. При обратном переходе в более устойчивое состояние эта энергия передается на активный центр фермента и активизирует его, что приводит к частичной компенсации энергии, необходимой для разрыва связей в реагирующей молекуле.

Несмотря на сложность строения и многообразие форм взаимодействия фермента с молекулами реагирующего вещества, кинетика ферментативных реакций описывается относительно простыми уравнениями. Гомогенно-

каталитическая реакция состоит из обратимой реакции, связанной с образованием промежуточного вещества с катализатором (AK), и необратимой реакции распада этого промежуточного соединения, в результате чего образуются продукты химической реакции (P, D):



Концентрацию катализатора можно выразить как

$$c_K = c_K^o - c_{AK}, \quad (18.9)$$

где c_K^o — исходная концентрация в отсутствие реагирующего вещества; c_{AK} — концентрация промежуточного соединения.

Используя метод стационарных концентраций (раздел 14.7), можно записать

$$\begin{aligned} \frac{dc_{AK}}{d\tau} &= v_{\text{обр}} - v_{\text{расх}} = \\ &= k_1(c_K^o - c_{AK})c_A - k_2c_{AK} - k_3c_{AK} = 0. \end{aligned} \quad (18.10)$$

Отсюда следует, что

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_K^o c_A}{(k_2 + k_3) + k_1 c_A}. \quad (18.11)$$

Скорость образования продукта P с учетом уравнения (18.11):

$$v = \frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 k_1 c_K^o c_A}{(k_2 + k_3) + k_1 c_A}. \quad (18.12)$$

Разделив числитель и знаменатель на k_1 , получим искомого уравнение:

$$v = \frac{k_3 c_K^o c_A}{K_M + c_A}, \quad (18.13)$$

где

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

— константа Михаэлиса.

Если концентрация реагирующего вещества достаточно высока, то в этом случае заняты все каталитические центры катализатора и при $c_A \gg K_M$ из уравнения (18.13) следует, что скорость реакции достигает своего максимального значения:

$$v_{\max} = k_3 c_K^0. \quad (18.14)$$

Подставляя значение v_{\max} в уравнение (18.13), получим так называемое уравнение Михаэлиса, которое первоначально использовалось только для описания ферментативных реакций:

$$v K_M + v c_A = v_{\max} c_A. \quad (18.15)$$

Уравнение (18.15) позволяет рассчитать скорость реакции при любой концентрации c_A , если известны константа K_M и v_{\max} . Если обе части этого уравнения умножить на $1/c_A K_M$, то получим

$$\frac{v}{c_A} = \frac{v_{\max}}{K_M} - \frac{v}{K_M}, \quad (18.16)$$

где

$$\frac{v_{\max}}{K_M} = \text{const.}$$

Из уравнения (18.16) следует, что зависимость v/c_A от v линейна. Используя это уравнение, нетрудно найти значения v_{\max} и K_M .

18.3. СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ, ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Достижения современной химической промышленности зависят от методов получения, выбора и применения твердых катализаторов. Катализаторы используются при крекинге нефти, когда происходит деструкция длинных углеводородных цепей до меньших, более летучих фрагментов. Каталитическое окисление используется во все возрастающей степени, в частности, например, для уда-

ления окислов азота из выхлопных газов двигателей. Главным промышленным применением реакций гидрирования является образование пищевых жиров из растительных и животных масел.

Механизм гетерогенного катализа, в принципе, не отличается от гомогенного. Атомы или группы атомов на поверхности твердого катализатора образуют с реагирующими веществами активированные комплексы или неустойчивые промежуточные соединения. Благодаря этому снижается энергия активации, и реакция ускоряется. Однако механизм процесса в гетерогенном катализе сложнее, чем в гомогенном. Это объясняется, в частности, адсорбцией реагирующих веществ на поверхности твердого катализатора и десорбцией продуктов с его поверхности.

Любой гетерогенный катализ состоит из следующих стадий:

- подвод реагентов (диффузия) к поверхности катализатора;
- адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- химическая реакция;
- десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- отвод продуктов в объем.

Каждая из этих стадий может быть лимитирующей.

18.3.1. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Адсорбция — изменение количества адсорбирующегося вещества в каком-то объеме на границе раздела двух фаз по сравнению с таким же объемом, выделенном в глущине фазы.

Рассмотрим границу твердое вещество — газ.

Если давление газа мало, то газ можно рассматривать как идеальный, взаимодействием между частицами газа можно пренебречь. Но частицы газа взаимодействуют с твердой поверхностью. Следовательно, концентрация газа на поверхности будет больше, чем в объеме, т. е. адсорб-

ция обусловлена взаимодействием частиц газа с твердой поверхностью.

Если частицы связаны с поверхностью дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса, то говорят о **физической адсорбции**. Теплота, которая выделяется при адсорбции, равна 20...30 кДж/моль.

С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия движения частиц. Следовательно, чем больше температура, тем больше частиц способны отрываться от поверхности и переходить в газовую фазу, т. е. с ростом температуры физическая адсорбция уменьшается. Если частицы газа связаны с поверхностью прочными химическими связями, то это **хемосорбция**. Теплота адсорбции в этом случае равна 100...250 кДж/моль.

Хемосорбцию можно рассматривать как аналог химической реакции. Можно считать, что существует равновесие между концентрациями вещества в объеме c и на поверхности $c_{\text{адс}}$:

$$K_{\text{адс}} = \frac{c_{\text{адс}}}{c}. \quad (18.17)$$

Для этого процесса можно записать уравнение изобары (раздел 6.9):

$$\frac{d \ln K_{\text{адс}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2},$$

где $\Delta H_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции.

Если адсорбция происходит на каком-то образце, теплоемкость которого известна, то теплоту адсорбции можно определить путем измерения повышения температуры этого образца.

Когда частица адсорбируется на поверхности, ее поступательная свобода уменьшается, система становится более упорядоченной и, следовательно, изменение энтропии $\Delta S_{\text{адс}} < 0$. Так как процесс адсорбции самопроизвольный, то изменение энергии Гиббса адсорбции $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Из термодинамического уравнения

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T \Delta S_{\text{адс}}$$

следует, что $\Delta H_{\text{адс}} < 0$. Тогда из уравнения (6.67) видно, что при увеличении температуры константа $K_{\text{адс}}$ уменьша-

ется и в соответствии с (18.17) концентрация адсорбированных частиц $c_{\text{адс}}$ также уменьшается.

Рассмотрим границу твердое вещество — раствор.

Каждая жидкость имеет определенную структуру. Например, молекулы воды в воде связаны водородными связями. При растворении большой органической молекулы, имеющей гидрофобные и гидрофильные группы, происходит разрыв связи между молекулами растворителя. Система становится менее устойчивой, и растворитель пытается вытолкнуть органическую молекулу на границу раздела двух фаз. Вследствие этого процесса восстанавливаются разорванные связи между молекулами растворителя. Процесс выталкивания молекул органического вещества на границу раздела двух фаз называется **гидрофобным эффектом**.

Таким образом, адсорбция вещества из раствора обусловлена гидрофобным эффектом и взаимодействием молекул адсорбированного вещества и растворителя с поверхностью твердой фазы.

Рассмотрим процесс адсорбции при $T = \text{const}$.

Если покрытие поверхности монослойное, то вводят понятие степени заполнения θ поверхности адсорбированным веществом:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}}, \quad (18.18)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества на единице поверхности при его концентрации в объеме равной c ; Γ_{max} — максимальное количество адсорбированного вещества на единице поверхности при $c \rightarrow \infty$. Величина Γ_{max} определяется размером молекулы и ее ориентацией на поверхности (плоская или вертикальная).

Доля свободной поверхности равна $1 - \theta$. При монослойном покрытии адсорбция происходит только на свободной поверхности.

Тогда скорость адсорбции:

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}(1 - \theta)c, \quad (18.19)$$

где $k_{\text{адс}}$ — константа скорости адсорбции; c — концентрация адсорбирующихся молекул в объеме.

Скорость десорбции пропорциональна θ :

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta, \quad (18.20)$$

где $k_{\text{дес}}$ — константа скорости десорбции.

При равновесии скорость адсорбции равна скорости десорбции.

Тогда из уравнений (18.19) и (18.20) следует, что

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Bc, \quad (18.21)$$

где $B = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}}$.

Это уравнение получило название изотермы Лэнгмюра.

Если $c \rightarrow \infty$, то $1 - \theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$. При $\theta \ll 1$ получим изотерму Генри (рис. 18.2):

$$\theta = Bc. \quad (18.22)$$

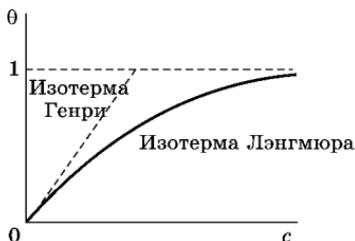


Рис. 18.2

Изотермы Лэнгмюра и Генри

Изотермы адсорбции, характеризующие адсорбцию какого-либо вещества из раствора, можно получить, используя термодинамический метод (раздел 8.5). Для химического потенциала i -го вещества, адсорбированного на поверхности, справедливо уравнение

$$\mu_i^S = \mu_i^{o,S} + RT \ln \theta_i. \quad (18.23)$$

Если вещество находится в объеме раствора, то

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln X_i, \quad (18.24)$$

где X_i — молярная доля вещества.

При равновесии

$$\mu_i = \mu_i^S. \quad (18.25)$$

Тогда из уравнений (18.23)...(18.25) следует, что

$$\frac{\theta_i}{X_i} = B' = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{адс}}^o}{RT}\right), \quad (18.26)$$

где $\Delta G_{\text{адс}}^o = \mu_i^{o,S} - \mu_i^o$ — энергия Гиббса адсорбции, равная работе, связанной с переносом одного моля адсорбирован-

ного вещества из раствора с $X_i \rightarrow 1$ в поверхностный слой на границе раздела двух фаз при $\theta_i = 1$.

Так как концентрация поверхностно-активного вещества всегда мала, то

$$X_i \approx \frac{c_{\text{орг}}}{\sum n},$$

где $\sum n$ — число молей растворителя в одном литре раствора. Тогда уравнение (18.26) можно записать в виде

$$\theta_i = \frac{B'c_{\text{орг}}}{\sum n} = Bc_{\text{орг}}. \quad (18.27)$$

Уравнение (18.27) соответствует изотерме Генри, а адсорбционная постоянная $B = B' \sum n$ определяется значением энергии Гиббса адсорбции.

Если возникает необходимость получения другой изотермы, то вместо θ_i в уравнение (18.23) следует поставить активность, равную $a = \gamma^S \theta$, где γ^S — коэффициент активности адсорбированного вещества. В случае изотермы Лэнгмюра $\gamma^S = 1/(1 - \theta)$.

Если вещество адсорбируется из раствора, то нельзя экспериментально определить теплоту адсорбции, как это делается при изучении адсорбции из газовой фазы. В этом случае из зависимости $\theta - c_{\text{орг}}$ определяют адсорбционную постоянную и затем по уравнению (18.26) рассчитывают энергию Гиббса адсорбции. Измеряя адсорбцию при нескольких температурах по уравнению изотермы (6.34) определяют энтропию адсорбции $\Delta S_{\text{адс}}$ и энтальпию адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$.

Если известны изотерма адсорбции и параметр B , то всегда можно рассчитать степень заполнения поверхности и выбрать оптимальную концентрацию вещества, при которой целесообразно проводить процесс.

Скорость каталитической реакции пропорциональна количеству адсорбированного вещества на поверхности катализатора. Чтобы увеличить скорость химической реакции, поверхность катализатора стараются увеличить. Для этого катализатор наносят на вещество с пористой структурой. Тогда истинная поверхность катализатора может быть в 100...1000 раз больше, чем видимая поверхность.

Если происходит каталитический процесс, то любая стадия может быть лимитирующей и зависимость скорости процесса от температуры определяется лимитирующей стадией.

Если лимитирующая стадия — доставка или отвод, то зависимость от температуры слабая. Если лимитирующая стадия — адсорбция, то с увеличением температуры скорость процесса будет уменьшаться, а если лимитирующая стадия — химическая реакция, то с ростом температуры скорость будет увеличиваться.

18.3.2. ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Основой каталитической активности служит хемосорбция вещества, вследствие чего реагирующая молекула находится в таком состоянии, когда она может легко вступать в химическую реакцию.

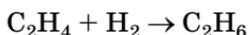
Часто хемосорбция сопровождается диссоциацией молекулы. Молекулярные фрагменты могут перемещаться по поверхности катализатора и сталкиваться с другим адсорбированным молекулярным фрагментом. Катализатор должен быть покрыт адсорбированными молекулами ($\theta \rightarrow 1$). Однако если связь адсорбированной молекулы с поверхностными атомами катализатора очень прочная, то адсорбированные молекулы не могут перемещаться по поверхности и участвовать в химической реакции.

В настоящее время не существует теории, которая позволяла бы определить каталитические свойства материала.

Выбор катализатора проводят эмпирическим путем. Существующие теории позволяют объяснить каталитические свойства уже известных катализаторов. Существуют две основные теории: мультиплетов и ансамблей.

Теория мультиплетов (А. А. Баландин) используется в том случае, если катализатор представляет собой кристаллическое вещество. Предполагается, что в образовании поверхностного соединения участвуют группы активных атомов поверхности — мультиплеты (дуплеты, триплеты, квардуплеты и т. д.), обладающими определенными гео-

метрическими и энергетическими свойствами. В основе теории лежит принцип геометрического и энергетического соответствия. Твердое тело может быть катализатором, если расположение активных мест на его поверхности находится в геометрическом соответствии с расположением атомов в молекулах реагирующих веществ. Кроме того, расстояние между атомами в мультиплете должно соответствовать длине химической связи между атомами в реагирующих молекулах, образующих на поверхности катализатора мультиплетный комплекс. Например, для реакции гидрирования



часто используют в качестве катализатора металлический никель. Расстояние между центрами атомов в кристаллической решетке никеля близко к длине двойной связи в молекуле C_2H_4 (см. рис. 18.3). Вследствие этого происходит хемосорбция органической молекулы, образуется мультиплетный комплекс, двойная связь в молекуле этилена ослабляется и происходит присоединение молекулы водорода.

Кроме геометрического соответствия, должно быть также определенное соответствие между энергиями связи атомов в молекулах реагирующих веществ и в мультиплетном комплексе. Необходимо, чтобы энергии высших занятых молекулярных орбиталей катализатора и реагирующей молекулы были бы соизмеримы.

Из принципа геометрического соответствия следует, что для реакции дегидрирования циклогексана



мультиплет для катализа этой реакции должен быть секстетом. Можно предполагать, что катализаторами данной реакции будут металлы с гексагональной или гранецентрированной кубической решеткой и расстоянием между атомами секстета около 0,25 нм. Такими геометрическими свойствами обладают 11 металлов: Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, Cu. Опыт показывает, что 10 из этих 11 металлов (кроме Cu) действительно являются

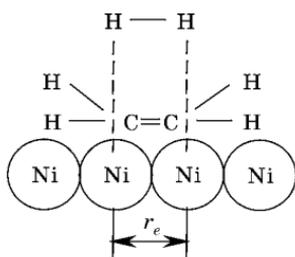


Рис. 18.3
Схема механизма каталитического действия Ni на реакцию гидрирования этилена

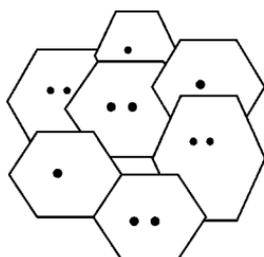


Рис. 18.4
Схематическое изображение ансамблей катализатора

катализаторами данной реакции. С другой стороны, процесс гидрирования бензола успешно осуществляется с катализаторами, где нет никакого геометрического соответствия.

Мультиплетная теория также не применима к окислительно-восстановительным реакциям с участием простых молекул.

Если катализатор находится в аморфном состоянии, то используется **теория ансамблей** (Н. И. Кобозев). Предполагается, что катализатор состоит из большого числа микроплощадок и на каждой площадке могут находиться 1, 2, 3 или более атомов катализатора. Внутри площадки атомы могут свободно перемещаться и принимать любую конфигурацию. Такие атомы называют ансамблями (рис. 18.4). Для перехода с одной площадки на другую нужно затратить большую энергию.

Каталитическое действие проявляется, только если имеется геометрическое подобие между атомами катализатора, находящимися внутри площадки (ансамблем), и структурой молекулы. В этом случае происходит адсорбция молекулы.

Если каталитическая реакция происходит при высоких температурах, то пористая подложка, на которую наносится катализатор, спекается. Вследствие этого уменьшается пористость катализатора и уменьшается его истинная поверхность. Поэтому свойства катализатора со

временем ухудшаются. Каталитическими ядами называются вещества, которые хорошо адсорбируются на поверхности катализатора, образуя прочную связь с атомами катализатора (например, As на Pt). Это приводит к уменьшению истинной поверхности катализатора. Хотя по определению катализатор не расходуется в ходе химической реакции, с течением времени его свойства ухудшаются, происходит отравление катализатора каталитическими ядами. Поэтому приходится катализатор регенерировать, восстанавливая его свойства.

Выводы. В основе гомогенного катализа лежит реакция, связанная с образованием промежуточного соединения с участием молекулы (иона) катализатора. Энергии активации образования и распада промежуточного соединения должны быть заметно меньше, чем энергия активации некаталитической химической реакции. При описании гомогенных каталитических реакций используются уравнения формальной кинетики. При гетерогенном катализе энергия активации химической реакции уменьшается вследствие адсорбции реагирующего вещества на поверхности катализатора. Энергия адсорбции должна быть достаточной, чтобы ослабить связи в молекуле, участвующей в химической реакции. В то же время энергия адсорбции не должна быть слишком большой, так как в этом случае образуется прочная хемосорбированная связь между реагирующей молекулой и атомами катализатора, которая препятствует протеканию химической реакции.



ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

19.1. ПРИНЦИП ЛОКАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ

В классической термодинамике изучаются квазистатические, обратимые процессы, которые протекают бесконечно медленно (раздел 6.1).

Процессы расширения (сжатия) газа обратимы, если внешнее давление $P_{\text{вн}}$, оказываемое на поршень, примерно равно давлению газа, находящегося в цилиндре $P_{\text{газ}}$.

Процесс передачи тепла обратим, если температура теплоисточника практически не отличается от системы ($T_{\text{ист}} \approx T_{\text{сист}}$).

Химическую реакцию можно провести обратимо при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, если концентрации реагирующих веществ в любой момент времени отличаются от равновесных на бесконечно малую величину.

Ясно, что реальные процессы никогда не протекают обратимо. Однако это неважно, так как термодинамические функции являются функциями состояния и их изменение определяется только конечным и исходным состоянием и не зависит от того, как проводится процесс: обратимо или необратимо.

Необратимый процесс протекает при воздействии на систему каких-либо движущих сил. Если имеется градиент концентраций, то возникает поток, связанный с переносом вещества (раздел 15.6). При наличии градиента температур возникает процесс, связанный с переносом тепла.

Химическая реакция или фазовые переходы происходят только тогда, когда имеется градиент химических по-

тенциалов. В общем случае эти градиенты принято называть обобщенными термодинамическими силами.

При протекании в системе необратимого процесса, в сущности, нельзя говорить о температуре и давлении этой системы. Это связано с тем, что в различных точках параметры будут иметь различные значения и температура, давление и концентрация в любой точке системы могут меняться с течением времени. Вместе с тем любая термодинамическая изолированная система рано или поздно обязательно придет в состояние равновесия. Таким образом, в термодинамической системе всегда происходит противоборство между процессами, нарушающими равновесие, и процессами, стремящимися вернуть ее в равновесное состояние.

Если процессы, нарушающие равновесие, менее интенсивны, то можно с определенной степенью точности говорить о локальном равновесии, т. е. о равновесии в бесконечно малом объеме в данной момент времени. Чтобы понять, насколько малым может быть элементарный объем, рассматривается идеальный газ при $P = 1$ атм. Для этой системы $\Delta v = 10^{-15}$ А. Для жидкости эта величина еще меньше.

Идея о локальном термодинамическом равновесии впервые была высказана И. Пригожиным и оказалась очень плодотворной в термодинамике неравновесных процессов. При таком подходе неравновесные системы можно охарактеризовать термодинамическими функциями (энтропия, потенциал Гиббса и т. д.) и уравнениями, введенными в термодинамике обратимых процессов. В этом случае термодинамические функции являются функциями координат бесконечно малого объема и времени. Можно считать, что уравнения Гиббса и другие термодинамические уравнения справедливы для точки, движущейся со скоростью центра масс.

Обосновать применимость термодинамических уравнений к неравновесным системам в рамках термодинамики необратимых процессов нельзя.

Поэтому принцип локального равновесия является постулатом.

19.2. ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

В главе 15 показано, что если в системе имеется градиент концентрации $\partial c/\partial x$, то начинается процесс диффузии. Согласно эмпирическому закону Фика при $T = \text{const}$ существует линейная связь между потоком вещества J и движущей силой $\partial c/\partial x$:

$$J = L\partial c/\partial x. \quad (19.1)$$

Из сравнения уравнений (15.48) и (19.1) следует, что

$$J = \frac{\partial n}{S\partial \tau}, \quad (19.2)$$

а коэффициент пропорциональности:

$$L = D, \quad (19.3)$$

где D — коэффициент диффузии.

Аналогично эмпирический закон Фурье связывает линейным уравнением поток тепла с градиентом температуры.

Приведенные примеры являются прямыми (основными) процессами.

Однако наряду с основным процессом существуют и побочные процессы, которые часто называют перекрестными, так как они неразрывно связаны с основным.

Например, перенос заряда, который осуществляется в растворе электролита под действием электрического поля, одновременно сопровождается переносами вещества и кинетической энергии частиц (тепла). Перенос нагретого газа из одного сосуда в другой посредством диффузии сопровождается и переносом тепла. Градиенты концентраций (химических потенциалов), температуры, потенциала (напряженность электрического поля) называются термодинамическими силами.

Онсагер предположил, что при не слишком больших отклонениях от равновесия существует линейная связь между потоками J_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) и термодинамическими силами X_j ($j = 1, 2, 3, \dots, n$):

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (19.4)$$

Коэффициенты L_{ij} называют феноменологическими или кинетическими коэффициентами. Уравнение (19.4) является обобщением эмпирических законов Фика, Фурье и других линейных законов и учитывает тот факт, что наряду с основными процессами существуют и сопровождающие их побочные процессы. Однако следует отметить, что, во-первых, коэффициенты L_{ij} не определяются в неравновесной термодинамике; во-вторых, термодинамика необратимых процессов не позволяет оценить конкретные границы применимости уравнения (19.4). Экспериментальные данные показывают, что для процессов диффузии и теплопроводности уравнение (19.4) справедливо в широкой области термодинамических сил (X_j).

Рассмотрим химическую реакцию (глава 14). Скорость химической реакции, протекающей в объеме, равном единице:

$$v = \pm \frac{d\xi}{d\tau}, \quad (19.5)$$

где $d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$ — химическая переменная; n_i — количество молей; v_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента реакции.

Если химическую реакцию проводить обратимо (раздел 6.1), то для изменения энергии Гиббса справедливо термодинамическое уравнение

$$dG_{T,P} = dH - TdS + \sum \mu_i dn_i = dH - TdS + \sum (v_i \mu_i) d\xi, \quad (19.6)$$

где $\sum v_i \mu_i$ определяется уравнением (6.51).

При равновесии

$$dG_{T,P} = 0. \quad (19.7)$$

Если химическая реакция протекает необратимо вблизи состояния равновесия, то в первом приближении можно предположить, что

$$dH - TdS + \sum v_i \mu_i d\xi_i \approx 0. \quad (19.8)$$

Тогда

$$dS = \frac{dH}{T} + \frac{\sum v_i \mu_i d\xi_i}{T} = d_e S + d_i S. \quad (19.9)$$

Первый член в уравнении (19.9) соответствует изменению энтропии в отсутствие химической реакции, второй член соответствует производству энтропии при протекающей необратимой химической реакции. Часто второе слагаемое в уравнении (19.9) называют внутренним изменением энтропии.

Из уравнений (14.3) и (19.9) следует, что

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{\sum v_i \mu_i}{T} v, \quad (19.10)$$

где $\frac{d_i S}{d\tau}$ — производство энтропии или скорость внутреннего изменения энтропии.

В этом уравнении $d v_i \mu_i / T$ — движущая сила процесса (термодинамическая сила); v — поток. Обобщая уравнение (19.10), в термодинамике необратимых процессов получим соотношение

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_i X_j J_j. \quad (19.11)$$

Формула (19.11) — основная формула макроскопической линейной термодинамики.

Сделанное допущение (19.8) показывает, что использование уравнений линейной неравновесной термодинамики для описания реальных химических реакций, протекающих вдали от состояния равновесия, невозможно.

Онсагером было показано, что при наличии одновременно нескольких потоков

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (19.12)$$

Соотношение (19.12) выражает свойство неравновесной системы, согласно которому, если на поток J_i влияет сила X_j , то на поток J_j сила X_i оказывает воздействие с тем

же значением феноменологического коэффициента. Данное соотношение играет важную роль в термодинамике необратимых процессов. Например, рассмотрим систему, состоящую из двух сосудов, соединенных друг с другом капилляром или мембраной. В одном сосуде газ имеет температуру T_1 и концентрацию c_1 . В другом сосуде температура T_2 и концентрация газа равна c_2 . Пусть, например, $T_1 > T_2$ и $c_1 > c_2$. Тогда газ из первого сосуда будет переходить во второй, при этом тепло также переносится из первого сосуда во второй, т. е. идут одновременно два процесса. В системе действуют две силы X_T и X_c , соответствующие градиентам температур и концентраций, и имеются два потока J_T и J_c , соответствующие переносу тепла и вещества.

Тогда в соответствии с уравнением (19.4) можно заметить, что

$$J_T = L_{11}X_T + L_{12}X_c; \quad J_c = L_{22}X_c + L_{21}X_T. \quad (19.13)$$

Феноменологические коэффициенты L_{11} и L_{22} , соответствующие только переносу тепла или вещества, можно измерить. Тогда из уравнения (19.13) следует, что если известен поток J_T , то можно рассчитать поток J_c или наоборот.

Известно, что если в сосуде, содержащем смесь различных газов, создать температурный коэффициент, то можно наблюдать увеличение концентрации одного газа у горячей стенки, а другого — у холодной стенки. Это явление получило название термодиффузии или эффекта Соре.

Обратный процесс — диффузионный термоэффект Дюфора. Используя равенство (19.12), по известным характеристикам одного процесса можно предсказать характеристики другого, обратного процесса.

Уравнения (19.4), (19.11) и (19.12) являются основными уравнениями неравновесной термодинамики, которая сводится к нахождению потоков, соответствующих различным необратимым процессам.

За создание линейной неравновесной термодинамики Онсагеру в 1968 г. присуждена Нобелевская премия.

19.3. САМООРГАНИЗАЦИЯ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В главе 6 изложены основы химической термодинамики, описывающей обратимые процессы. Если две системы при температурах T_1 и T_2 находятся в адиабатической оболочке (рис. 6.4) и $T_1 > T_2$, то процесс передачи тепла δQ от более горячего тела к холодному будет необратимым процессом. В этом случае справедливо уравнение

$$-\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0. \quad (19.14)$$

Отсюда следует, что в изолированной системе протекание любого самопроизвольного процесса приводит к увеличению энтропии и соответственно хаоса в ней. Однако данный вывод не относится к открытым системам, которые могут обмениваться энергией и веществом с окружающей средой.

Заслугой неравновесной термодинамики является установление того факта, что при достаточно больших отклонениях от равновесия в ходе неравновесного процесса из пространственно однородного состояния самопроизвольно (спонтанно) могут возникать новые пространственные или пространственно-временные устойчивые структуры. По терминологии Пригожина такие структуры называются диссипативными.

В равновесной системе или в системе, близкой к равновесной, всегда имеются флуктуации. Эти флуктуации быстро затухают. По мере отклонения системы от равновесия флуктуации усиливаются и создают новую устойчивую структуру. Рассмотрим образование новых диссипативных структур на конкретных примерах.

19.3.1. ЭФФЕКТ БЕНАРА

Эффект Бенара играет важную роль, поскольку в этом явлении отчетливо проявляются все основные черты термодинамики открытых систем.

Если нагревать какую-то вязкую жидкость, то через некоторый промежуток времени установится стационар-

ное состояние, характеризуемое градиентом температур $\Delta T = \text{const}$ (рис. 19.1).

Нижний слой жидкости находится при более высокой температуре и поэтому имеет меньшую плотность, чем слой жидкости, находящейся при температуре T_2 . Из-за наличия силы тяжести и выталкивающей силы эти слои стремятся поменяться местами. Однако, если ΔT мало и вязкость жидкости достаточно велика, конвекционное движение быстро затухает и передача тепла осуществляется только за счет кинетического движения молекул. Лишь при достижении какого-то критического значения ΔT возникает конвекционный поток и соответственно новая устойчивая структура. Экспериментально наблюдать эффект Бенара можно, например, с помощью следующего простого устройства: на сковородку диаметром около 20 см, подогреваемую снизу горячей водой, наливается слой минерального масла толщиной примерно 0,5 см. Чтобы увидеть потоки в жидкости, к маслу подмешиваются мелкие алюминиевые опилки, равномерно распределенные в объеме жидкости. При достижении критического градиента в жидкости возникают потоки и образуются красивые шестиугольные ячейки (ячейки Бенара). Внутри каждой ячейки жидкость поднимается вверх, а по краям — вниз. Такая система является высокоорганизованной структурой (см. рис. 19.2). Поддерживая градиент температур ΔT и постоянное количество жидкости в сосуде, это явление можно наблюдать сколь угодно долго.

Поскольку в стационарном состоянии жидкость получает при $T = T_1$ такое же количество тепла $\delta\theta$, что и отдает при $T = T_2$ ($T_1 > T_2$), то

$$\Delta S = \frac{\delta\theta}{T_1} - \frac{\delta\theta}{T_2} = \frac{\delta\theta(T_2 - T_1)}{T_2 T_1} < 0. \quad (19.15)$$

Следовательно, структура или самоорганизация жидкости поддерживается за счет поглощения отрицательной

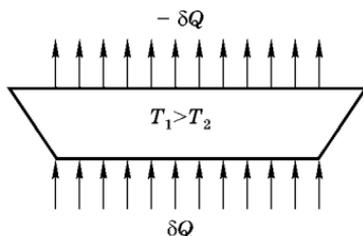


Рис. 19.1
Эффект Бенара. Сечение сосуда, нагреваемого снизу

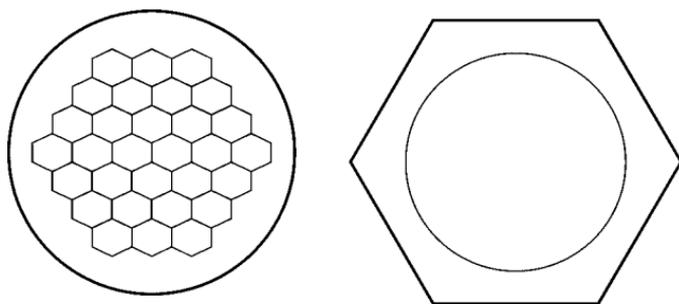


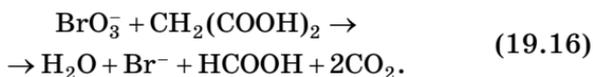
Рис. 19.2
Эффект Бенара:

a — вид сверху на ячейки; *b* — отдельная ячейка.

энтропии из окружающей среды. Поэтому стационарная устойчивая неравновесная система, чтобы существовать, должна потреблять отрицательную энтропию.

19.3.2. РЕАКЦИЯ БЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГО

В конце 1950-х гг. Б. Белоусовым была исследована реакция окисления малоновой кислоты бромат ионом в растворе серной кислоты:

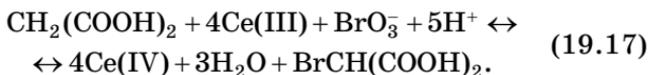


Эта реакция происходит с заметной скоростью только в присутствии ионов церия (III), которые являются катализатором этой реакции. Если концентрации исходных веществ и продуктов поддерживать постоянными (открытая система), то при достаточно высокой их концентрации наблюдается необычное явление. Цвет раствора периодически (при определенных концентрациях), например через каждые четыре минуты меняется от красного (избыток Ce(III)) до синего (избыток Ce(IV)), причем форма колебаний сильно отличается от синусоидальной.

А. Жаботинский подробно исследовал эту реакцию и показал, что автоколебания концентраций веществ, уча-

ствующих в этом процессе, обусловлены очень сложным механизмом этой реакции.

В начале происходит окисление малоновой кислоты:



Реакция протекает по сложному механизму, включающему несколько элементарных стадий. Эта реакция является автокаталитической, так как образующиеся ионы $\text{Ce}(\text{IV})$ реагируют с броммалоновой кислотой:



с образованием ионов $\text{Ce}(\text{III})$, которые ускоряют реакцию (19.17). В то же время в результате протекания реакции (19.18) образуются ионы Br^- , которые являются ингибитором реакции (19.17).

Если система закрытая, то колебания достаточно быстро затухают. Устойчивые автоколебания могут наблюдаться только в открытых системах, когда концентрации исходных веществ и продуктов реакции в течение опыта поддерживаются постоянными.

Реакции, подобные рассмотренной, должны обязательно включать автокаталитические стадии и стадии, ингибируемые продуктами реакции, и механизм реакции должен включать стадии, порядок которых больше первого.

Автоколебания возникают только при определенных соотношениях констант скоростей отдельных стадий и концентрациях исходных веществ. Поэтому число таких реакций крайне мало. С точки зрения неравновесной термодинамики эта реакция показывает, что в открытых системах, далеких от состояния равновесия, могут автоматически, без влияния извне, возникать устойчивые пространственно-временные структуры.

Интерес к химическим колебаниям связан прежде всего с разработкой теории периодических биологических процессов. Хорошо известно чувство времени у многих

биологических объектов. Точность хода биологических часов достигает нескольких минут в сутки. Загадка биологических часов способствовала резкому увеличению исследований в области химических и биологических колебаний в конце XX в.

Совместимость второго начала термодинамики со способностью неравновесных открытых систем к самоорганизации — одно из крупнейших достижений современной термодинамики.

За разработку теории диссипативных структур И. Пригожину в 1977 г. присуждена Нобелевская премия. Изучением общих закономерностей процессов самоорганизации в различных областях физики, социологии, лингвистики и т. д. занимается новая наука — синергетика.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стромберг, А. И.* Физическая химия // А. И. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Высш. шк., 2009. — 527 с.
2. Физическая химия : учебник для вузов : в 2 кн. // под ред. К. С. Краснова. — 3-е изд., исп. — М. : Высш. шк., 2001.
3. *Эткинс, П.* Физическая химия // пер. с англ., 7-е изд. — Т. 1–3. — М. : МГУ, 2007.
4. *Салем, Р. Р.* Физическая химия. — М. : Вуз. книга, 2004. — 328 с.
5. *Пригожин, И.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур : пер. с англ. // И. Пригожин, Д. Кондепури. — М. : Мир, 2002. — 462 с.
6. *Горшков, И.* Основы физической химии // И. Горшков, И. А. Кузнецов. — Бинум. Лаборатория знаний, 2011. — 408 с.
7. *Кудряшева, Н. С.* Физическая химия // Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — В-Юрайт, 2012. — 340 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
<i>Глава первая</i>	
Химическая связь	7
1.1. Типы химических связей. Электроотрицательность атомов	7
1.2. Кривые потенциальной энергии. Уравнения Ми и Морзе	9
1.3. Вычисление энергии ионной связи в индивидуальной молекуле и кристаллической решетке	11
1.4. Основные квантово-механические понятия и приближения, используемые в учении о химической связи	18
1.5. Валентное приближение. Волновые функции связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей	29
1.6. Образование молекулярных орбиталей в гомоядерных молекулах	38
1.7. Образование молекулярных орбиталей в гетероядерных молекулах	42
1.8. Строение многоатомных молекул в рамках методов МО ЛКАО и валентных связей (ВС). Гибридизация	44
1.9. Пространственное строение молекул	48
1.10. Метод Хюккеля и его применение к сопряженным системам. Молекулярные диаграммы	50
<i>Глава вторая</i>	
Электрические свойства молекул	56
2.1. Дипольный момент молекулы	56
2.2. Поляризуемость молекул в постоянном и переменном электрических полях. Рефракция	58
2.3. Определения дипольных моментов молекул по уравнению Дебая	60
<i>Глава третья</i>	
Оптические методы изучения строения молекул.	
Молекулярные спектры	65
3.1. Общая характеристика молекулярных спектров	65
3.2. Вращательные спектры поглощения	69
3.3. Колебания атомов в молекуле. Колебательная энергия. Потенциальные кривые	75
3.4. Определение собственной частоты, коэффициента ангармоничности и энергии диссоциации из колебательных спектров поглощения	78

3.5. Число и типы нормальных колебаний многоатомных молекул	82
3.6. Колебательно-вращательные спектры поглощения. P -, R -ветви и их происхождение	86
3.7. Определение молекулярных констант двухатомных молекул из колебательно-вращательных спектров поглощения	88
3.8. Электронно-колебательно-вращательные спектры поглощения. Принцип Франка — Кондона	89
3.9. Диссоциация молекул в электронно-возбужденном состоянии. Определение энергии диссоциации	93
3.10. Спектры поглощения жидкостей. Закон Бугера — Ламберта — Бера	94
3.11. Спектры комбинационного рассеяния. Сравнение их с ИК-спектрами поглощения	97
3.12. Фотоэлектронная спектроскопия	103

Глава четвертая

Межчастичные взаимодействия	105
4.1. Связь теплоты испарения со структурой жидкости	105
4.2. Энергия взаимодействия между ионами и молекулами	106
4.3. Водородная связь	112
4.4. Структура воды	113

Глава пятая

Первое начало термодинамики. Термохимия	115
5.1. Основные понятия. Внутренняя энергия, теплота, работа. Функция состояния и функция процесса	115
5.2. Работа расширения (сжатия) идеального газа в изотермическом и изобарно-изотермическом процессах. Теплота процесса при постоянном объеме и при постоянном давлении	117
5.3. Стандартные теплоты сгорания и образования. Закон Гесса	119
5.4. Теплоемкость истинная и средняя. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа	123

Глава шестая

Химическое равновесие	128
6.1. Химическая термодинамика как метод изучения равновесия химической реакции и фазовых превращений	128
6.2. Термодинамически обратимые (квазистатические) процессы	130
6.3. Энтропия, ее физический смысл. Изменение энтропии в процессах расширения (сжатия) газа, нагревания и при фазовых переходах	133
6.4. Термодинамические потенциалы. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Характеристические функции. Уравнение Гиббса — Гельмгольца	138
6.5. Химический потенциал идеального и реального газов. Летучесть (фугитивность), способы ее определения	141
6.6. Уравнение изотермы химической реакции	146
6.7. Третье начало термодинамики (тепловая теорема Нернста). Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии	149
6.8. Вычисление термодинамической константы равновесия химической реакции	151

6.9. Зависимость константы химической реакции от температуры. Вывод и анализ уравнения изобары химической реакции	155
6.10. Практические константы равновесия химических реакций. Влияние давления и добавки инертных газов на химическое равновесие	159
6.11. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продуктов реакции и степени диссоциации	161
6.12. Выбор оптимальных условий проведения химической реакции	165
<i>Глава седьмая</i>	
Элементы статистической термодинамики	167
7.1. Использование молекулярных констант для расчета термодинамических функций идеальных газов	167
7.2. Связь суммы по состояниям с различными видами движения	172
7.3. Зависимость теплоемкости газов и твердых тел от температуры	180
7.4. Расчет термодинамической константы химического равновесия методом статистической термодинамики	184
<i>Глава восьмая</i>	
Фазовые равновесия	187
8.1. Условие термодинамического равновесия между фазами	187
8.2. Правило фаз Гиббса	189
8.3. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Вывод, анализ и интегрирование уравнения Клапейрона — Клаузиуса	191
8.4. Химический потенциал компонента идеального раствора	196
8.5. Термодинамический анализ идеальных растворов (расплавов), находящихся в равновесии с твердой фазой, газом или другим идеальным раствором	198
8.6. Экстенсивные свойства и парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса — Дюгема	204
<i>Глава девятая</i>	
Неидеальные растворы неэлектролитов	207
9.1. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля	207
9.2. Химический потенциал компонента реального раствора. Активность. Выбор стандартного состояния	210
9.3. Методы определения коэффициентов активности	213
9.4. Равновесие пар — жидкий раствор в двухкомпонентных системах с неограниченной взаимной растворимостью летучих жидкостей	214
9.5. Равновесие пар — жидкий раствор в двухкомпонентных системах с взаимной нерастворимостью и ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	219
<i>Глава десятая</i>	
Равновесие кристаллы — жидкий раствор (расплав)	224
10.1. Факторы, влияющие на растворимость твердых тел	224
10.2. Построение диаграмм плавкости двухкомпонентных систем (термический анализ)	225
10.3. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и с полной нерастворимостью в твердом состояниях	228

10.4. Системы с образованием химического соединения	230
10.5. Системы с твердыми растворами, компоненты которых неограниченно и ограниченно растворимы в твердом состоянии	233
10.6. Трехкомпонентные системы	240

Глава одиннадцатая

Растворы электролитов	247
11.1. Электролитическая диссоциация в растворе	247
11.2. Средняя ионная активность и коэффициент активности	251
11.3. Основы электростатической теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля	255
11.4. Применение теории Дебая — Хюккеля к растворам слабых электролитов	260
11.5. Ассоциация ионов	262

Глава двенадцатая

Термодинамика электродных процессов	264
12.1. Механизм возникновения скачка потенциала и двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор электролита	264
12.2. Электродвижущие силы электрохимических систем. Гальванические элементы	269
12.3. Равновесный потенциал электрода. Водородная шкала потенциалов	272
12.4. Выражение равновесного потенциала для электродов различных типов	274
12.5. Стандартные электродные потенциалы	283
12.6. Классификация гальванических элементов	287
12.7. Диффузионный потенциал	290
12.8. Определение термодинамических параметров реакции, протекающей в гальваническом элементе	294
12.9. Практическое использование измерений ЭДС	297
12.10. Химические источники тока	304

Глава тринадцатая

Электрическая проводимость растворов электролитов и числа переноса	311
13.1. Удельная и молярная электрические проводимости	311
13.2. Связь молярной электрической проводимости с подвижностью ионов	313
13.3. Зависимости удельной и молярной электрических проводимостей от концентрации электролита	315
13.4. Числа переноса	319
13.5. Влияние температуры, природы электролита и раство- рителя на молярную электрическую проводимость	322
13.6. Практическое использование измерений электрической проводимости	324

Глава четырнадцатая

Феноменологическая (формальная) кинетика	328
14.1. Содержание и задачи химической кинетики	328
14.2. Скорость реакции. Кинетические кривые	329
14.3. Кинетическое уравнение. Молекулярность и порядок гомогенной химической реакции	332
14.4. Вычисление константы скорости реакций первого, второго и третьего порядков	334

14.5. Способы определения порядка реакции	341
14.6. Сложные реакции: двусторонние (обратимые), параллельные, последовательные, сопряженные	343
14.7. Стадийное протекание реакций. Метод квазистационарных концентраций	352
14.8. Механизм мономолекулярных реакций, протекание их по первому и второму порядку	354
14.9. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса	356
<i>Глава пятнадцатая</i>	
Механизмы химических реакций	360
15.1. Теории элементарного акта химической реакции	360
15.2. Кинетика реакций в растворах. Гомо- и гетеролитические реакции	370
15.3. Гетеролитические реакции. Электролитические (солевые) эффекты	374
15.4. Особенности фотохимических реакций	378
15.5. Цепные реакции, их особенности	383
15.6. Кинетика гетерогенных реакций	386
<i>Глава шестнадцатая</i>	
Кинетика электрохимических процессов	393
16.1. Характеристика скорости электрохимических реакций с помощью поляризационных кривых. Ток обмена	393
16.2. Соотношение диффузионных и кинетических факторов в электрохимической кинетике. Виды поляризаций электродов	395
16.3. Концентрационная поляризация	398
16.4. Электрохимическая поляризация. Теория замедленного заряда. Уравнение Тафеля	405
16.5. Практическое значение перенапряжения при выделении водорода	410
16.6. Анодное перенапряжение, пассивирование металлов	413
<i>Глава семнадцатая</i>	
Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии	417
17.1. Электрохимическая коррозия	417
17.2. Термодинамические и кинетические факторы в электрохимической коррозии (иллюстрация поляризационными кривыми)	419
17.3. Способы защиты от коррозии	424
<i>Глава восемнадцатая</i>	
Основы катализа	431
18.1. Общие положения	431
18.2. Механизм гомогенного катализа	432
18.3. Стадии гетерогенного катализа. Физическая и химическая адсорбция, изотермы адсорбции	438
<i>Глава девятнадцатая</i>	
Элементы неравновесной термодинамики	448
19.1. Принцип локального равновесия	448
19.2. Линейная неравновесная термодинамика	450
19.3. Самоорганизация в открытых системах	454
Литература	458

*Борис Николаевич АФАНАСЬЕВ
Юлия Петровна АКУЛОВА*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Зав. редакцией химической литературы *М. А. Мишненкова*
Корректоры *В. О. Логунова, Т. А. Кошелева*
Подготовка иллюстраций *М. О. Мотыгина*
Верстка *Е. Е. Егорова*
Выпускающие *Е. П. Королькова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и за рубежом

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350072, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазины:

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
«Сова»: <http://www.symplex.ru>; «Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>
«Библион»: <http://www.biblion.ru>

Подписано в печать 04.10.12.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 24,36. Тираж 1500 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.iprps.ru