

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

«МОГИЛЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОДОВОЛЬСТВИЯ»

О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

для студентов технологических специальностей

Могилев 2008

УДК 544.7

ББК 24.58

Рассмотрен и рекомендован к изданию
На заседании кафедры химии
Протокол № 9 от 7 марта 2008 г.
УМК по химико-технологическим специальностям
Протокол № 3 от 10 марта 2008 г.
Научно-методическим Советом университета
Протокол № 6 от 8 апреля 2008 г.

Авторы:

О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент УО БГТУ

Г.П. Дудчик

кандидат химических наук, доцент УО МГУП

С. Г. Константинов

Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д.

Физическая и коллоидная химия: Конспект лекций для
студентов технологических специальностей.

– Могилев: УО МГУП, 2008. – 196 с.

Конспект лекций подготовлен в соответствии с программой курса «Физическая и коллоидная химия» для студентов технологических специальностей вузов. Для получения практических навыков может быть использовано учебное пособие этих же авторов «Физическая и коллоидная химия. Практикум». Минск: Лаб. полиграфии УО БГТУ, 2006. – 380 с.

УДК 544.7

ББК 24.58

© Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., 2008

© Учреждение образования «Могилевский
государственный университет продовольст-
вия», 2008

Лекция 1

Введение

Курс физической и коллоидной химии завершает общехимическую подготовку будущих инженеров-технологов для отраслей промышленности продовольственного направления. В нем не ставится задача изучения свойств каких-либо конкретных химических веществ или конкретных химических реакций – эти сведения студенты приобретают в курсах общей и неорганической, органической, биологической и аналитической химии. На основе полученной информации о химии различных классов химических веществ в данном курсе рассматриваются общие закономерности химических процессов, применимые к любым веществам или широким классам соединений, к любым химическим реакциям. Поэтому свойства конкретных веществ или реакций являются в физической химии лишь иллюстрацией общих законов и закономерностей.

Такое рассмотрение химических веществ и химических процессов требует их количественной характеристики и количественного описания, а это возможно лишь в результате применения физических методов для их изучения и математических методов для их анализа. Поэтому физическая химия представляет собой область науки, для которой характерно тесное переплетение химии, физики и математики.

Понятие «физическая химия» было впервые введено М.В. Ломоносовым (1711-1765), который еще в 1752-1753 гг. прочитал курс «истинной физической химии». Данное им определение этой науки удивительно близко к современному пониманию: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». И еще: «химик без знания физики подобен человеку, который все искать должен ощупом, и сии две науки так созданы между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Вообще М.В. Ломоносов был человеком пытливого, самобытного ума и разносторонних, удивительных способностей – его мысли и дела во многих отношениях значительно опередили науку того времени.

А вот как звучит современное определение физической химии как науки [Химическая энциклопедия, т.5]: «Физическая химия – наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях. Исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики».

Коллоидная химия является одним из разделов физической химии и обычно определяется как физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем. Объекты, рассматриваемые в коллоидной химии, не являются абстрактными фазами, они имеют реальную поверхность и вполне определенные размеры частиц. Поэтому этот раздел физической химии стоит ближе всего к реальным объектам химической и пищевой технологии. Введение коллоидной химии в название дисциплины

подчеркивает особую важность этого раздела для инженера-технолога – практически все продукты питания представляют собой коллоидно-химические объекты.

Основные разделы курса

1. Основы химической термодинамики.
2. Термодинамическая теория химического равновесия.
3. Фазовое равновесие, диаграммы состояния.
4. Основы статистической термодинамики. Спектры.
5. Электрохимия.
6. Кинетика химических реакций.
7. Поверхностные явления. Адсорбция.
8. Дисперсные и коллоидные системы.

Почти во всех разделах курса основное внимание уделяется рассмотрению равновесного состояния тех или иных химических объектов и систем, т.е. такого состояния, которое не изменяется с течением времени. Поэтому теоретической базой для рассмотрения большинства разделов курса является химическая термодинамика и базирующаяся на ней теория химического равновесия (разделы 1 и 2), и они рассматриваются более подробно.

По курсу физической химии имеется большое количество хороших учебников и пособий – в качестве основных можно рекомендовать [1] и [2]. Из числа более старых можно рекомендовать прекрасный двухтомный учебник [3], из более новых – [4] и [5]. Полное изложение коллоидной химии можно найти в учебниках [7 – 9]. Для приобретения практических навыков решения некоторых задач можно использовать наше пособие [14]. В качестве источника исходных данных для решения задач рекомендуется справочник [13].

1 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика позволяет ответить на важнейший вопрос, который стоит перед химией и химической технологией – в сторону каких продуктов могут идти химические процессы при заданных условиях. Она устанавливает, какие факторы (температура, давление, концентрации различных веществ) влияют на свойства рассматриваемой системы, как они влияют на положение химического равновесия, как взаимосвязаны между собой различные свойства системы.

Термодинамика базируется на двух основных положениях, на двух основных началах, которые сформулированы на базе всего предшествующего опыта человечества. Первое начало – это фактически закон сохранения энергии, который не имеет исключений. Второе начало (вместе с первым) является основой для суждения о направлении тех или иных химических процессов, оно отражает наблюдающуюся в природе тенденцию к самопроизвольному протеканию процессов в сторону

увеличения некоторого свойства – энтропии, или, грубо говоря, в сторону увеличения хаоса.

Все следствия, все многочисленные термодинамические соотношения выводятся из этих двух основных законов логическим путем, строго математически. Поэтому термодинамика – строго количественная наука, а её выводы незыблемы и образуют надежную теоретическую базу при изучении и анализе многих явлений физики и химии. Необходимо только всегда иметь в виду, что при выводе большинства термодинамических соотношений принимается, в явной или скрытой форме, ряд допущений и упрощений – многие ошибки в применении термодинамики связаны с неправомерным использованием термодинамических соотношений за пределами их применимости.

Точно так же нельзя применять термодинамические соотношения для объяснения явлений, выходящих за пределы многовекового человеческого опыта, основанного на рассмотрении обычных макроскопических систем и объектов. Ее нельзя применять к объектам микромира (небольшому количеству атомов, молекул, электронов и других микрочастиц); ее нельзя применять к таким необъятно большим объектам, как Вселенная – в этом и состоит ошибка выдающегося немецкого ученого Клаузиуса (1822-1888), который выдвинул гипотезу тепловой смерти Вселенной (мы об этом поговорим позже, при рассмотрении основ статистической термодинамики).

Термодинамическое описание веществ и процессов является настолько общим, что для него, в принципе, не нужны не только детали химического строения вещества, но и вообще представления об атомах и молекулах. Например, в технической термодинамике все термодинамические величины относят к единице массы вещества (килограмму).

В химической термодинамике делается значительный шаг в направлении учета химической индивидуальности вещества, характера химических превращений в рассматриваемых системах – все термодинамические величины рассчитываются, как правило, на один моль. В результате учета химизма процессов их термодинамическое описание приобретает удивительную простоту и стройность. Свойства веществ и характер их химического поведения оказываются предсказуемыми на основании сравнительно небольшого количества исходных экспериментальных данных. Часто удается проследить количественную связь термодинамических свойств вещества с природой химических связей, со свойствами атомов, образующих фазы, молекулы, ионы.

Сам термодинамический метод стал в настоящее время важным орудием в познании строения вещества, в частности, именно через химическую термодинамику обычно получают такую важнейшую характеристику химических связей, как их энергию. Разумеется, в данном случае речь идет скорее о применении результатов, полученных термодинамическим методом, чем непосредственно о самом термодинамическом методе. Задача количественного расчета свойств вещества на

основании свойств образующих его атомов и молекул решается другими теоретическими методами физической химии – квантовомеханическим и квантостатистическим.

Для практического применения химической термодинамики особенно важно то, что результаты расчетов определяются лишь начальным и конечным состояниями системы и не зависят от пути процессов, от тех исключительно сложных механизмов и законов, по которым развиваются реальные химические процессы. Эта особенность термодинамики связана с тем, что она рассматривает лишь системы, находящиеся в равновесии по отношению к параметрам состояния (давление – P , объем – V , температура – T , концентрации – C_i или число молей – n_i). При этом вводятся термодинамические функции состояния системы (U, H, S, G, F), которые однозначно определяются величиной этих параметров и, следовательно, не зависят от способа, которым система перешла в данное состояние. Другими словами, эти термодинамические функции состояния являются свойствами системы. Следовательно, если в исходном состоянии какое-то свойство системы имеет величину $X_1(P_1, V_1, T_1, C_1)$, а в конечном состоянии – $X_2(P_2, V_2, T_2, C_2)$, то изменение $\Delta X = X_2 - X_1$ не зависит от пути, по которому совершается этот переход. Отсюда также следует, что в циклическом процессе $\Delta X = 0$.

Введение указанных функций состояния является очень важным завоеванием термодинамики – ведь ни одна из них не может быть измерена в опыте. Все эти термодинамические функции рассчитываются на основании тех или иных термодинамических уравнений в результате определения количества теплоты, работы, экспериментального измерения параметров состояния системы. При этом во все термодинамические уравнения входят лишь изменения этих функций, а условное начало их отсчета выбирается более или менее произвольно.

Для тех, кто хочет глубже ознакомиться с понятиями и основами термодинамики, можно рекомендовать прекрасную книгу И.Р. Кричевского [6].

Лекция 2

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики можно рассматривать как математическое выражение закона сохранения энергии – энергия не исчезает бесследно и не создается из ничего, она лишь переходит в строго эквивалентных количествах из одних форм в другие – одна из наиболее распространенных формулировок этого закона:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.1)$$

Это уравнение может быть прочитано следующим образом: подводимая к системе теплота (δQ) идет на повышение внутренней энергии системы (dU) и на совершение системой работы (δA).

Это простое по форме уравнение является необычайно глубоким по своему содержанию; оно отражает не уничтожимость движения как атрибута материи и

соответствует постоянству меры движения (энергии) в системе, изолированной от внешних воздействий. Отметим, что в такой форме уравнение (1.1) предусматривает лишь два способа изменения энергии системы – через теплоту, т.е. путем передачи хаотического теплового движения, и через работу, т.е. путем передачи упорядоченного движения.

Уравнение (1.1) включает несколько важнейших термодинамических понятий и демонстрирует многие характерные черты термодинамического метода.

1) Уравнение (1.1) – дифференциальное. Это, разумеется, не означает, что закон сохранения энергии нарушается для конечных величин Q , ΔU , A . Записанные в дифференциальной форме, уравнения термодинамики обладают максимальной простотой и общностью, их интегрирование зависит от конкретных условий рассматриваемых процессов, при этом строгие и незыблемые фундаментальные уравнения термодинамики могут приобретать приближенный или частный характер – об этом необходимо всегда помнить при использовании аппарата химической термодинамики.

2) Теплота и работа являются способами передачи энергии при взаимодействии системы с окружающей средой; их величина зависит от условий этого взаимодействия. Это единственные энергетические характеристики, которые могут быть измерены в опыте, и уже через них вычисляются изменения термодинамических функций состояния системы. В уравнении (1.1) δQ и δA обозначают просто бесконечно малые количества теплоты и работы (элементарная теплота, работа), в отличие от dU – бесконечно малого изменения функции состояния U .

3) Второе слагаемое в правой части уравнения (1.1) является по своему смыслу суммой по всем видам работы, которые могут наблюдаться для данной системы. Обычно из этой суммы выделяется слагаемое, соответствующее работе расширения (сжатия) PdV , оставшаяся часть суммы обозначается $\delta A'$ («полезная» работа). Тогда уравнение (1.1) может быть переписано в виде

$$\delta Q = dU + PdV + \delta A'. \quad (1.2)$$

Будем пока предполагать, что $\delta A' = 0$, т.е. что единственно возможным видом работы является работа расширения (сжатия). В этом частном случае имеем

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.3)$$

В такой форме уравнение I начала термодинамики будет нами очень часто использоваться при выводе других термодинамических соотношений.

Стоит обратить внимание на то, что в уравнении для элементарной работы P – это внешнее давление, против которого совершается работа. В то же время при практическом использовании этого выражения внешнее давление обычно молчаливо заменяется давлением газа в системе. Это справедливо лишь при обратимом проведении процесса с получением максимальной работы (к вопросу об обратимых процессах мы вернемся позже, когда будем рассматривать второе начало термодинамики).

Теплота, работа, теплоемкость

4) Уравнение (1.1) предопределяет термодинамическую систему знаков для теплоты и работы. Подводимая к системе теплота считается положительной ($\delta Q > 0$), в этом случае процесс – эндотермический; если $\delta Q < 0$, то такой процесс – экзотермический. Иногда возникают недоразумения за счет применения противоположной, термохимической системы знаков – эта устаревшая система до сих пор применяется в нашей средней школе. Аналогично работа, совершаемая системой против внешних сил, считается положительной ($\delta A > 0$).

5) Проанализируем уравнение (1.3) для двух практически важных случаев:

$$1. V = \text{const}; \delta Q_v = dU, \quad Q_v = \Delta U \quad (1.4)$$

$$2. P = \text{const}; \delta Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV).$$

Под знаком дифференциала в последнем уравнении стоит функция состояния системы. Обозначим ее буквой H и назовем энтальпией. Таким образом, новая функция состояния (энтальпия) определяется соотношением

$$H = U + PV. \quad (1.5)$$

Тогда имеем:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H. \quad (1.6)$$

При переходе от дифференциальных уравнений (1.4) и (1.6) к интегральным мы взяли определенный интеграл от левой и правой части этих уравнений.

Итак, подводимое к системе количество теплоты равно, при условии постоянства объема системы, увеличению её внутренней энергии, а при постоянстве давления – увеличению энтальпии системы. Напомним, что этот вывод справедлив лишь при условии, что полностью отсутствует «полезная» работа ($\delta A' = 0$). В частности, эти соотношения нельзя применять при рассмотрении термодинамики гальванического элемента.

6) Из уравнений (1.3) и (1.5) может быть получено очень важное уравнение (1.7). Для этого продифференцируем уравнение (1.6), не налагая никаких ограничений:

$$dH = dU + PdV + VdP \rightarrow dU + PdV = dH - VdP.$$

Подставляя последнее соотношение в уравнение (1.3), получаем другую математическую формулировку I начала термодинамики:

$$\delta Q = dH - VdP. \quad (1.7)$$

Из этого уравнения при $P = \text{const}$ сразу получается, например, уже известное нам соотношение (1.7).

Уравнение (1.7) используется для вывода различных термодинамических соотношений вместо уравнения (1.3) в тех случаях, когда вместо переменного параметра V необходимо использовать переменный параметр P .

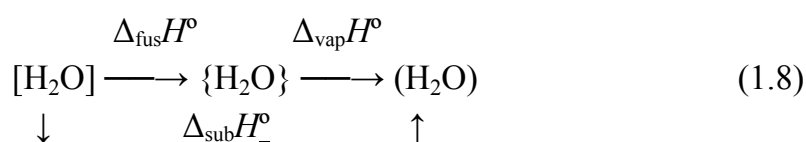
7) Тепловые эффекты химических реакций играют очень важную роль в химии. Область физической химии, рассматривающая эти тепловые эффекты, получила название термохимии. Термохимия решает две основные задачи: во-первых, она разрабатывает экспериментальные методы и точно измеряет тепловые эффекты

различных химических процессов, теплоты фазовых превращений и теплоемкость; во-вторых, она рассматривает способы теоретического расчета тепловых эффектов на основании сравнительно небольшого числа исходных экспериментальных данных.

Для практических целей наибольший интерес представляют тепловые эффекты при постоянном давлении ΔH . Они обычно изучаются при стандартном давлении, равном 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па или 1013,25 гПа, 760 мм рт. ст.), что отмечается верхним индексом ΔH° . Эти тепловые эффекты обычно приводятся к стандартной температуре 25°C (298,15 К), что отмечается в нижнем индексе: ΔH_{298}° . При других температурах она также указывается в нижнем индексе: ΔH_T° .

8) Из уравнений (1.4) и (1.6) следует, что тепловой эффект химической реакции при заданном пути (V или $P = \text{const}$) является строго постоянной величиной и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Он не зависит от того, каким путем, через какие промежуточные стадии и продукты идет химическая реакция. Этот очень важный для химии вывод был сделан Г.И. Гессом (1802-1850) в 1840 г., задолго до его термодинамической формулировки, и носит название закона Гесса. Приведем 2 примера, иллюстрирующих практическое применение закона Гесса. При этом мы будем часто использовать следующие обозначения агрегатного состояния вещества: формула *твердого* вещества заключается в квадратные скобки, *жидкого* – в фигурные, *газообразного* – в круглые.

а) Процесс перехода от твердой воды $[\text{H}_2\text{O}]$ к газообразной (H_2O) может быть осуществлен двумя путями – либо прямо (процесс сублимации), либо с промежуточным плавлением, образованием жидкой воды $\{\text{H}_2\text{O}\}$ и испарением последней:



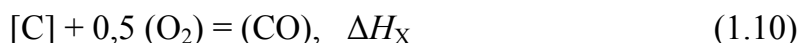
Здесь $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ – теплота плавления воды (fusion), $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ – теплота испарения (varorization), $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ – теплота сублимации (sublimation).

Используя закон Гесса, получаем важное термодинамическое соотношение:

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ + \Delta_{\text{fus}}H^\circ. \quad (1.9)$$

Из уравнения (1.9) следует, что теплота сублимации вещества всегда больше теплоты испарения на величину теплоты его плавления. Это соотношение будет нами использовано впоследствии при обсуждении температурной зависимости давления насыщенного пара веществ.

б) Теплота сгорания углерода до CO



не может быть измерена экспериментально, т.к. на практике этот процесс сопровождается образованием высшего оксида CO_2 . Покажем, каким путем эта

теплота может быть рассчитана с использованием закона Гесса и определяемых экспериментально теплот сгорания углерода и СО до СО₂:



Видно, что реакция (1.11) может быть реализована и другим путем, через стадии (1.10) и (1.12). Поскольку начальное и конечное состояние системы при этом одинаково, получаем

$$\Delta H_1 = \Delta H_X + \Delta H_2 \quad \text{и} \quad \Delta H_X = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

9) Количество работы зависит от пути процесса. Например, для изохорного процесса ($V = \text{const}$) работа расширения равна нулю ($PdV = 0$). Для изобарного процесса ($P = \text{const}$) при изменении объема от V_1 до V_2 получаем $A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$. Для изотермического процесса ($T = \text{const}$) с участием одного моля идеального газа (уравнение состояния имеет вид $PV = RT$ и называется уравнением Менделеева-Клапейрона) получаем выражение $RT\ln(V_2/V_1)$ или $RT\ln(P_1/P_2)$. В случае адиабатического процесса ($\delta Q = 0$) работа производится за счет уменьшения внутренней энергии системы ($0 = dU + PdV$) и для расчетов часто используют приближенное интегральное выражение $A = -C_v(T_2 - T_1)$.

10) Известен единственный способ измерения количества теплоты – по изменению температуры системы или окружающей среды:

$$\delta Q = CdT. \quad (1.13)$$

Здесь C – теплоемкость рассматриваемой системы, зависящая, как и δQ , от пути процесса, а изменение температуры определяется по изменению какого-либо физико-химического свойства системы (давление, объем, термоЭДС и т.п.). Через уравнение (1.13) в термодинамику вводится очень важное понятие температуры как количественной меры интенсивности хаотического теплового движения.

Из уравнений (1.4), (1.6) и (1.13) получаем:

$$\delta Q_v = C_v dT = dU, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad (1.14)$$

$$\delta Q_p = C_p dT = dH, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.15)$$

С помощью уравнений (1.14) и (1.15) вводятся понятия теплоемкости системы при постоянном объеме (изохорной теплоемкости) и теплоемкости при постоянном давлении (изобарной теплоемкости). В применении к веществу они показывают количество теплоты (при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$), необходимой для изменения температуры определенного количества вещества (грамм, килограмм, моль) на один градус. Уравнения (1.14) и (1.15) являются определениями истинной теплоемкости, когда $dT \rightarrow 0$. Средняя теплоемкость \bar{C}_P определяется для некоторого интервала температур $\Delta T = T_2 - T_1$:

$$\bar{C}_P = \frac{Q_P}{\Delta T}. \quad (1.16)$$

В химической термодинамике обычно используется молярная теплоемкость вещества (Дж/моль·К).

При стандартном давлении 1 атм уравнения (1.15) можно записать в виде:

$$C_p^\circ dT = dH^\circ, \quad C_p^\circ = \frac{dH^\circ}{dT}. \quad (1.17)$$

Теплоемкость сама зависит от температуры, эта зависимость теплоемкости вещества аналитически представляется в виде многочленов той или иной степени сложности. В справочнике, которым мы пользуемся при термодинамических расчетах [Краткий справочник физико-химических величин], используются выражения:

$$C_p^\circ = a + bT + c'T^2 \quad \text{или} \quad C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (1.18)$$

где C_p° – молярная теплоемкость вещества при стандартном давлении 1 атм;

a, b, c, c', d – эмпирические коэффициенты, справедливые в указанном интервале температур.

Лекция 3

Расчет количества теплоты, необходимой для нагревания вещества

Из уравнения (1.15) следует, что при $P = \text{const}$ изменение энтальпии 1 моля вещества при его нагревании или охлаждении на dT дается уравнением

$$dH_i = C_{pi} dT, \quad (1.19)$$

где C_{pi} – молярная теплоемкость данного i -вещества.

При нагревании n_i молей вещества уравнение (1.19) будет записано так:

$$dH_i = n_i C_{pi} dT. \quad (1.20)$$

Если система содержит несколько веществ, то изменение ее энтальпии dH при изменении температуры определяется суммированием выражений (1.20) по всем веществам:

$$dH = \sum_i dH_i = \sum_i n_i C_{pi} dT. \quad (1.21)$$

Это уравнение будет нами использовано позже при рассмотрении процессов в калориметре.

Интегрируя уравнение (1.17) в некотором интервале температур от T_1 до T_2 , получаем уравнение, позволяющее определить количество тепла, необходимое для нагревания 1 моля i -вещества от T_1 до T_2 . В частности, для нагревания от стандартной температуры 298,15 К (пишется 298) до температуры T требуется затратить количество тепла, даваемое следующим уравнением (здесь индекс « i » опущен):

$$Q_p^\circ(T) = H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p^\circ dT. \quad (1.22)$$

В общем случае, когда при нагревании вещества происходят фазовые превращения, в правую часть этого уравнения необходимо добавить тепловые эффекты этих превращений, а интеграл разбивается на столько частей, сколько фаз будет

наблюдаться в рассматриваемом интервале температур. Например, если происходят процессы плавления ($T_{пл}$, $\Delta_{fus}H^\circ$) и испарения ($T_{кип}$, $\Delta_{vap}H^\circ$), то уравнение (1.22) приобретает следующий вид:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^{T_{пл}} C_p^\circ(s) dT + \Delta_{fus}H^\circ + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_p^\circ(l) dT + \Delta_{vap}H^\circ + \int_{T_{кип}}^T C_p^\circ(g) dT. \quad (1.23)$$

Здесь $C_p^\circ(s)$, $C_p^\circ(l)$, $C_p^\circ(g)$ – молярная теплоемкость вещества в твердой, жидкой и газовой фазах.

Взаимосвязь C_p и C_v для идеального газа

Применим соотношения (1.14) и (1.15) к идеальному газу. В этом случае внутренняя энергия и энтальпия не зависят от объема и давления, а являются для данного вещества лишь функцией температуры. Тогда

$$C_v = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \frac{dH}{dT}. \quad (1.24)$$

Используя уравнение (1.5) и уравнение состояния 1 моля идеального газа ($PV = RT$), получаем:

$$H = U + RT, \quad (1.25)$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R,$$

$$C_p - C_v = R. \quad (1.26)$$

Взаимосвязь тепловых эффектов Q_p и Q_v

Из уравнений (1.4 – 1.6) легко можно получить соотношение

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT, \quad (1.27)$$

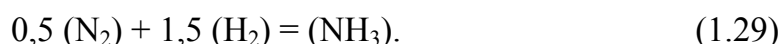
позволяющее связать тепловой эффект химического процесса при постоянном давлении и при постоянном объеме. Достаточно лишь учесть, что при невысоких давлениях можно пренебречь объемом конденсированной фазы по сравнению с газовой, а сами газы считать идеальными: $PV = nRT$, где n – число газовых молей данного вещества. В уравнении (1.27) Δn – изменение числа газовых молей в расчете на рассматриваемый пробег реакции.

Пробег реакции определяется количеством молей реагирующих веществ. Например, процесс синтеза аммиака можно записать в виде реакции



В этом случае $\Delta n = -2$ и $Q_p = Q_v - 2 RT$.

Можно записать эту же реакцию для другого пробега, например, в расчете на 1 моль аммиака:

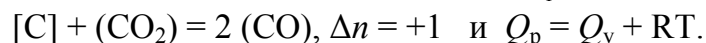


Ясно, что тепловые эффекты Q_p и Q_v реакции (1.29) вдвое меньше, чем для реакции (1.28). В этом случае $\Delta n = -1$ и $Q_p = Q_v - RT$.

Таким образом, тепловые эффекты химических реакций, а также изменения всех термодинамических функций состояния зависят от формы записи этих реакций,

от их пробега. Поэтому при использовании каких-то количественных характеристик реакций необходимо указывать используемый пробег, иначе возможны грубые ошибки в термодинамических расчетах. В последующем мы убедимся, что от выбранного пробега зависит и величина такой фундаментальной характеристики реакции, как ее константа равновесия.

Два других примера взаимосвязи величин Q_p и Q_v реакций:



Применение I начала к адиабатическому процессу расширения газа

При расширении газов в пустоту, при истечении газа из сопла (турбины, ракетные двигатели, расширение газа в космическом пространстве) вещество приобретает значительную кинетическую энергию – при специальной форме сопла скорость газа может во много раз превысить скорость звука. Будем считать такой процесс адиабатическим ($\delta Q = 0$), а совершаемую работу равной нулю (внешнее давление $P = 0$), тогда уравнение (1.3) может быть записано в виде

$$dU = 0. \quad (1.30)$$

Внутренняя энергия вещества может в данном случае изменяться за счет изменения его температуры ($dU_i = C_{vi}dT$) и за счет приобретения дополнительной кинетической энергии направленного газового потока ($dU_{i \text{ кин}}$).

Кинетическая энергия одного моля i -вещества в таком потоке ($U_{i \text{ кин}}$) может быть записана в виде

$$U_{i \text{ кин}} = M_i v^2 / 2, \quad (1.31)$$

где M_i – молярная масса вещества, v – скорость направленного газового потока.

Для бесконечно малого изменения скорости dv получаем, дифференцированием уравнения (1.31), следующее уравнение:

$$dU_{i \text{ кин}} = M_i v dv.$$

Подставляя найденные соотношения в уравнение (1.30), получаем следующее дифференциальное уравнение зависимости изменения температуры вещества от изменения скорости направленного газового потока (в расчете на 1 моль вещества):

$$\begin{aligned} dU = C_{vi}dT + M_i v dv = 0, \\ dT = - M_i v dv / C_{vi}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Интегрируем это уравнение в предположении, что теплоемкость вещества не зависит от его температуры. Тогда получаем следующее приближенное уравнение (индекс i опущен):

$$\Delta T = - \frac{Mv^2}{2C_v}. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) позволяет рассчитать, что, например, при весьма умеренной скорости газового потока 300 м/с понижение температуры для кислорода должно составить около 70 градусов. Любопытно, что это понижение температуры газа не может быть определено термометром – ведь на его стенках газ тормозится!

Лекция 4

Способы расчета тепловых эффектов химических реакций

Энтальпия является экстенсивным свойством, т.е. ее величина зависит от массы образующих систему веществ. Удобно выразить энтальпию системы через величину молярной энтальпии веществ H_i (она зависит от их химической природы) и число молей этих веществ n_i . Если система состоит из одного вещества, то можно записать

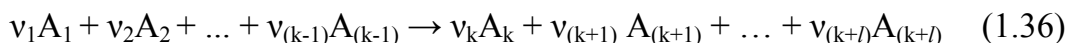
$$H \text{ (Дж)} = n_i \text{ (моль)} \cdot H_i \text{ (Дж/моль)}. \quad (1.34)$$

Если система включает несколько веществ, то необходимо суммировать вклады каждого вещества

$$H = \sum_i n_i H_i. \quad (1.35)$$

При этом предполагается, что все вещества представляют собой либо чистые жидкие и твердые фазы, либо образуют идеальные газовые или жидкие растворы – в этом случае молярная энтальпия каждого вещества H_i не зависит от присутствия других веществ. Забегая вперед, отметим, что в случае не идеальных растворов уравнение типа (1.35) сохраняется, но в нем величины молярной энтальпии H_i необходимо заменить на парциальные молярные величины \bar{H}_i , в общем случае зависящие от состава раствора.

Запишем уравнение химической реакции в общем виде:



Здесь $A_1, A_2, \dots, A_{(k-1)}$ – исходные вещества, $A_k, A_{(k+1)}, \dots, A_{(k+l)}$ – конечные вещества (продукты реакции); $v_1, v_2, \dots, v_{(k-1)}, v_k, v_{(k+1)}, \dots, v_{(k+l)}$ – стехиометрические коэффициенты. В термохимических уравнениях они обозначают число молей реагирующих веществ и поэтому могут быть не только целыми, но и дробными величинами.

Итак, в исходном состоянии интересующая нас система содержит v_1 молей вещества A_1 , v_2 молей вещества A_2 и т.д. (величина ее энтальпии равна $H_{\text{начальн}}$), а в конечном состоянии – v_k молей вещества A_k , $v_{(k+1)}$ молей вещества $A_{(k+1)}$ и т.д. (величина ее энтальпии равна $H_{\text{конечн}}$). Поскольку энтальпия есть функция состояния системы, изменение энтальпии в процессе химического превращения дается уравнением

$$\Delta_r H = H_{\text{конечн}} - H_{\text{начальн}}, \quad (1.37)$$

где индекс r обозначает реакцию (он пишется не всегда). Тогда с учетом (1.35) получаем

$$\Delta_r H = \sum_{i=k}^{k+l} v_i H_i - \sum_{i=1}^{k-1} v_i H_i \quad (1.38)$$

Как уже отмечалось, абсолютного значения величин H_i мы не знаем, да этого и не требуется. При практических расчетах для них всегда выбирается условное начало отсчета, а величина $\Delta_r H$ не зависит от этого выбора. Однако в общих термодинамиче-

ских соотношениях типа (1.39) использование абсолютных величин H_i часто оказывается очень удобным – для нас в данном случае существенны не их численные значения, а тот факт, что при заданных условиях все H_i имеют строго определенные значения.

Обычно две суммы в уравнениях типа (1.38) объединяют в одну, предполагая, что для всех конечных веществ $v_i > 0$, а для всех исходных веществ $v_i < 0$:

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^{k+l} v_i H_i. \quad (1.39)$$

Для стандартных условий уравнение (1.39) запишется в виде

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i v_i H_{298}^\circ i. \quad (1.40)$$

По такому же принципу составляются аналогичные выражения и для расчета изменения других термодинамических функций ($\Delta_r X$) на основании их молярных величин X_i .

Необходимо обратить внимание на то, что при расчете $\Delta_r H$ или других термодинамических функций в уравнениях (1.39) и (1.40) должны быть обязательно указаны агрегатные состояния веществ – ведь величины X_i являются функциями состояния, т.е. в разных агрегатных состояниях они имеют разные значения.

Мы рассмотрим три типа расчетов тепловых эффектов – по теплотам образования из простых тел, по теплотам сгорания, по теплотам растворения. При этом во всех случаях подразумевается, если это специально не оговорено иначе, что процессы происходят при постоянном давлении ($Q_p = \Delta_r H$). Вместо точного, но громоздкого выражения «изменение энтальпии в химической реакции» мы будем пользоваться более удобным выражением «энтальпия реакции». Поэтому будут использоваться как синонимы выражения «теплота процесса», «тепловой эффект» и «энтальпия процесса». Из контекста всегда ясно, о чем идет речь – о самой термодинамической функции H или об ее изменении $\Delta_r H$.

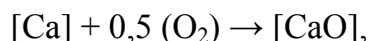
Стандартная энтальпия (теплота) образования вещества из простых тел

Очень часто за условное начало отсчета энтальпии оказывается удобным выбрать энтальпию простых тел (простых веществ) H_{298}° при стандартных условиях – давлении $P^\circ = 1$ атм (101325 Па, 760 мм рт. ст.) и температуре 298,15 К (25°C). Напомним, что во всех последующих уравнениях вместо величины 298,15 мы будем, для краткости, писать 298. Однако при расчетах необходимо использовать точное значение стандартной температуры, равное 298,15 К.

Простые тела, или, что то же самое, простые вещества – это химические элементы в тех агрегатных состояниях, в которых они существуют при стандартных условиях. Таким образом, например, принимается: $H_{298}^\circ(\text{Cl}_2) = 0$, $H_{298}^\circ\{\text{Br}_2\} = 0$, $H_{298}^\circ[\text{I}_2] = 0$, $H_{298}^\circ[\text{Na}] = 0$ и т.д. В тех случаях, когда при стандартных условиях

элементы могут существовать в нескольких кристаллических модификациях, выбор начала отсчета энтальпии определяется соображениями удобства – логичнее всего в качестве простого тела выбрать наиболее устойчивую модификацию (для углерода – графит, для серы – моноклинную модификацию), но встречаются и другие варианты (фосфор – белый).

По отношению к принятому началу отсчета энтальпия любого химического вещества определяется тепловым эффектом реакции образования данного соединения из простых тел ($\Delta_f H_{298}^\circ$) (индекс r заменен на f , что указывает на реакцию образования – formation). Например, применяя уравнение (1.36) для реакции



получаем для $[\text{CaO}]$:

$$\Delta_f H_{298}^\circ [\text{CaO}] = H_{298}^\circ [\text{CaO}] - H_{298}^\circ [\text{Ca}] - 0,5 H_{298}^\circ [\text{O}_2] = H_{298}^\circ [\text{CaO}].$$

Можно сказать, что стандартная энтальпия образования веществ из простых тел $\Delta_f H_{298}^\circ$ играет в термодимических расчетах роль молярной энтальпии вещества H_{298}° , вычисленной по отношению к определенному условному нулю отсчета – энтальпии простых тел. Поэтому одна из основных задач экспериментальной термодимии заключается в определении стандартной энтальпии образования веществ из простых тел. Имея эти величины, можно теоретически рассчитать тепловые эффекты $\Delta_r H_{298}^\circ$ громадного количества реакций с участием рассматриваемых веществ. Необходимое для этого расчетное уравнение получается из уравнения (1.40):

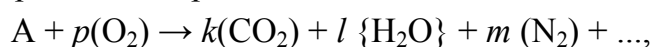
$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ i. \quad (1.41)$$

Индекс i при знаке суммирования мы часто будем опускать.

Стандартная теплота (энтальпия) сгорания вещества

Для органических веществ обычно экспериментально определяется в калориметрической бомбе теплота сгорания в кислороде – по ней может быть легко рассчитана стандартная энтальпия образования вещества, поскольку соответствующие величины для продуктов полного сгорания известны. Однако вычисление тепловых эффектов реакций с участием органических веществ может производиться и без таких пересчетов, непосредственно по теплотам сгорания.

В связи с тем, что продукты сгорания органических соединений практически одни и те же и набор их очень ограничен, удобно принять за начало отсчета энтальпии энтальпию кислорода и продуктов сгорания, т.е. $\{\text{H}_2\text{O}\}$, (CO_2) , (HCl) , (N_2) , (SO_2) и т.д. Тогда для реакции сгорания вещества A имеем



$$\Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i H_{298}^\circ i = -H_{298}^\circ A. \quad (1.42)$$

Таким образом, по отношению к принятому началу отсчета энтальпии теплота сгорания играет роль энтальпии вещества, взятой с обратным знаком. Подставляя уравнение (1.42) в (1.40), получаем уравнение, позволяющее рассчитать тепловой эффект реакции по теплотам сгорания:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -\sum_i \nu_i \Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ \quad (1.43)$$

Тепловые эффекты реакций с участием растворов

При переходе к реакциям с участием растворенных веществ A_i необходимо учесть тепловые эффекты их растворения. Все приводимые ниже примеры относятся к водным растворам, однако аналогичные соотношения используются и в случае неводных растворов. Процесс растворения твердого вещества A_i в воде



с образованием раствора с концентрацией m характеризуется тепловым эффектом $\Delta_{\text{раств}} H_{298}^\circ, m$ (в используемом нами справочнике он обозначается как ΔH_m). Тогда стандартная энтальпия образования A_i в растворе с заданной концентрацией $\Delta_f H_{298}^\circ (A_{i,m})$ определяется по уравнению

$$\Delta_f H_{298}^\circ (A_{i,m}) = \Delta_f H_{298}^\circ [A_i] + \Delta_{\text{раств}} H_{298}^\circ, m. \quad (1.45)$$

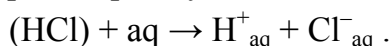
При этом весь тепловой эффект условно относится к растворенному веществу, хотя, строго говоря, он относится к системе «растворитель + растворенное вещество» в целом.

Уравнение (1.44) записано в расчете на 1 моль растворяемого вещества, aq обозначает определенное, точно известное количество воды. В качестве концентрации раствора используется моляльность m , которая не зависит от температуры (число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя). Однако в термодинамических таблицах чаще всего указывается число молей воды, приходящихся на один моль растворяемого вещества (например, 15, 500 и т.д.).

Полное название теплового эффекта $\Delta_{\text{раств}} H_{298}^\circ, m$ – интегральная теплота растворения. Она представляет собой теплоту растворения 1 моля вещества $[A_i]$ в таком количестве воды, чтобы образовался раствор с заданной концентрацией m . В физической химии растворов используется также дифференциальная теплота растворения – моль вещества растворяется в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации m , так что концентрация раствора при этом не изменяется.

Расчеты тепловых эффектов с использованием величин $\Delta_f H_{298}^\circ (A_{i,m})$ практически ничем не отличаются от описанных выше с использованием уравнения (1.41) – необходимо лишь внимательно следить за правильным учетом концентраций веществ и возможностью их изменения в результате реакции.

В случае растворов электролитов часто бывает полезно учесть явление электролитической диссоциации и ввести стандартные энтальпии образования ионов в растворе. Например, для хлороводорода учесть его диссоциацию в воде по схеме



В этом случае величина $\Delta_f H_{298}^\circ (A_i, m)$ в уравнении (1.41) разделяется на две части – стандартную энтальпию образования катиона и аниона. Поэтому необходимо принять дополнительное допущение в отношении начала отсчета энтальпии – полагают $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}^+_{\text{aq}}) = 0$. Тогда в результате измерения теплоты растворения $\Delta_{\text{раств}} H_{298}^\circ (\text{HCl})$ в воде получаем возможность определить $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Cl}^-_{\text{aq}})$. Полагая, как и ранее, что состояние воды в растворе не изменяется по сравнению с чистой водой (строго говоря, это справедливо лишь для бесконечно разбавленного раствора) и используя уравнение типа (1.45), имеем

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Cl}^-_{\text{aq}}) = \Delta_f H_{298}^\circ (\text{HCl}) + \Delta_{\text{раств}} H_{298}^\circ . \quad (1.46)$$

Далее, измеряя теплоту растворения NaCl , получаем величину $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Na}^+_{\text{aq}})$ и т.д. Обычно в таблицах приводятся энтальпии образования ионов в бесконечно разбавленном растворе. При расчете тепловых эффектов с использованием значений $\Delta_f H_{298}^\circ$ ионов используется все то же уравнение (1.41).

Лекция 5

Примеры термохимических расчетов с использованием энергетических диаграмм

На схеме (1.8) показано применение закона Гесса для установления взаимосвязи между теплотами испарения, сублимации и плавления. Очень часто количество промежуточных стадий на таких схемах значительно больше и они теряют свою простоту и наглядность. Более удобным оказывается представление энергетики таких реакций, т.е. их тепловых эффектов $\Delta_r H_{298}^\circ$, на диаграммах, которые мы назовем энергетическими (при этом индекс r при Δ мы часто будем опускать). По оси ординат на этих диаграммах отложена энтальпия системы H_{298}° в ее разных химических проявлениях, измеренная по отношению к принятому началу ее отсчета. Это начало отсчета на диаграмму часто не наносится. Над каждым энергетическим уровнем указано соответствующее ему химическое и фазовое состояние системы. При этом полный химический (элементный) состав системы одинаков на всех уровнях.

В качестве примера на рис.1.1 представлена та же система, которая изображена на схеме (1.8). Численные значения на этой диаграмме соответствуют величинам $\Delta_f H_{298}^\circ$.

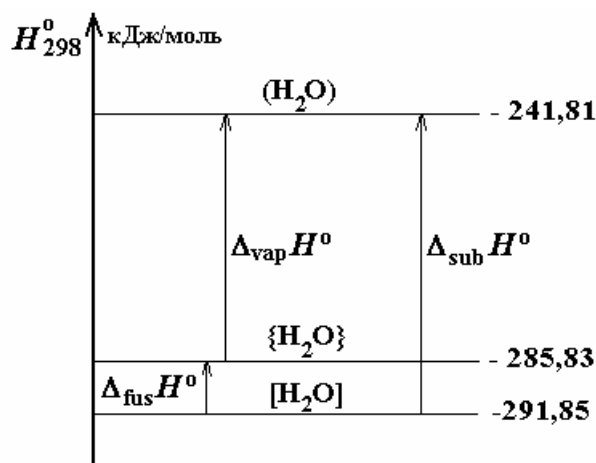


Рисунок 1.1 – Энергетика фазовых превращений воды

В качестве другого примера использования закона Гесса и энергетических диаграмм рассмотрим расчет очень важной химической характеристики – энергии химической связи в молекулах. Для простоты возьмем двухатомную молекулу NaCl. Схема расчета поясняется на рис. 1.2.

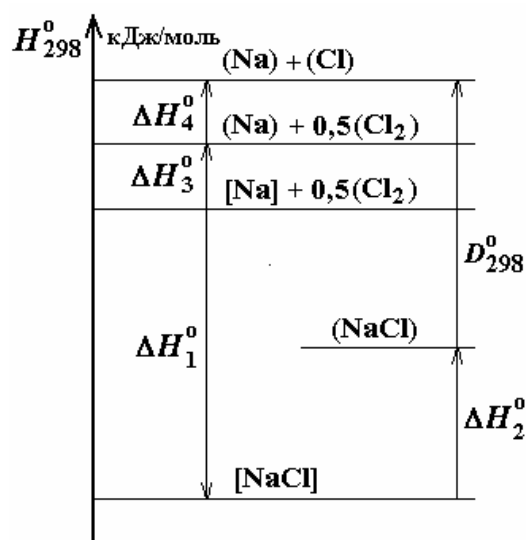


Рисунок 1.2 – Схема расчета энергии связи в молекуле NaCl

Здесь D_{298}° – энергия диссоциации молекул NaCl на атомы, т.е. энергия химической связи в этих молекулах;

$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ – стандартная энтальпия образования [NaCl], равная – 410,99 кДж/моль;

ΔH_{298}° – теплота сублимации [NaCl], равная 228,66 кДж/моль;

$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ}$ – теплота сублимации металла или, что то же самое, стандартная энтальпия образования атомов Na; она равна 107,70 кДж/моль;

ΔH_{298}° – половина энергии диссоциации молекул Cl₂ на атомы или, что то же самое, стандартная энтальпия образования атомов Cl; она равна 121,29 кДж/моль атомов.

Как следует из диаграммы,

$$D_{298}^{\circ}(\text{NaCl}) = -\Delta_f H_{298}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ} + \Delta H_{298}^{\circ} = 411,32 \text{ кДж/моль. (1.47)}$$

На рис.1.3 поясняется расчет по таблицам интегральных теплот растворения теплового эффекта процесса разбавления раствора от исходной концентрации m_1 до конечной m_2 .

Здесь $\Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ}, m_1$ и $\Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ}, m_2$ – соответствующие интегральные теплоты растворения твердого вещества [A] в воде, а теплота разбавления $\Delta_{\text{разб}} H_{298}^{\circ}$ рассчитывается по закону Гесса:

$$\Delta_{\text{разб}} H_{298}^{\circ} = \Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ}, m_2 - \Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ}, m_1. \quad (1.48)$$

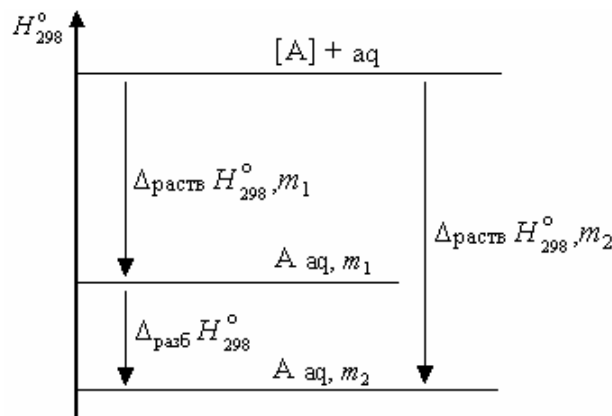


Рисунок 1.3 – Схема расчета теплоты разбавления раствора

Очень важно, что через теплоты растворения могут быть определены тепловые эффекты многих процессов, непосредственно не связанных с растворами. На рис.1.4 поясняется расчет теплоты дегидратации кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

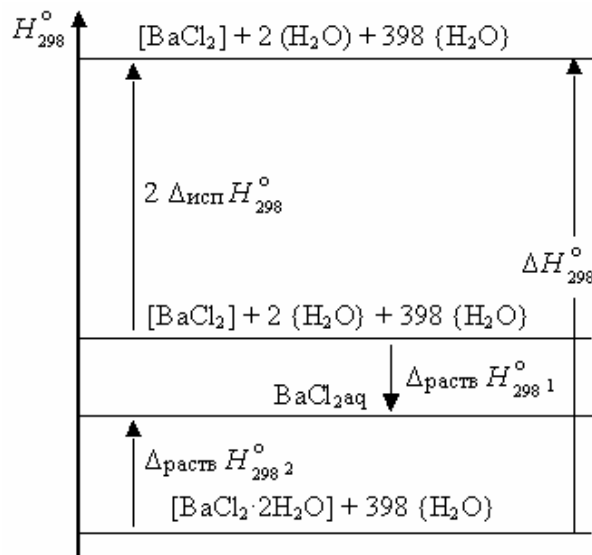
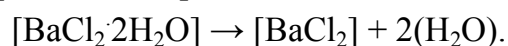


Рисунок 1.4 – Схема расчета теплоты дегидратации $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Пусть требуется рассчитать количество теплоты (ΔH_{298}°), необходимой для полного обезвоживания кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



На энергетической диаграмме (рис.1.4) $\Delta_{\text{раств}} H_{298,1}^{\circ}$ и $\Delta_{\text{раств}} H_{298,2}^{\circ}$ – теплота растворения безводного хлорида бария и его дигидрата при одинаковой концентрации раствора (400 молей воды на 1 моль соли), $\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ}$ – теплота испарения воды. Как видно из диаграммы, искомая величина определяется соотношением

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta_{\text{раств}} H_{298,2}^{\circ} - \Delta_{\text{раств}} H_{298,1}^{\circ} + 2\Delta_{\text{исп}} H_{298}^{\circ} = \\ &= 18,74 - (-11,18) + 2 \cdot 44,02 = 117,96 \text{ (кДж)}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Температурная зависимость тепловых эффектов химических реакций

Изложенные способы расчета тепловых эффектов по стандартным термодинамическим таблицам позволяют получить изменение энтальпии в результате реакции при стандартных условиях. При температуре, отличной от 298 К, тепловой эффект будет иным вследствие различной теплоемкости начальных веществ и продуктов реакции. Действительно, количество теплоты, необходимое для нагревания какого-либо вещества от 298 К до T , определяется интегральным уравнением (1.22). Для того, чтобы найти, как изменится тепловой эффект реакции при переходе к температуре T , необходимо просуммировать выражения (1.22) для всех исходных и всех конечных веществ. Ясно, что в общем случае эти суммы будут разными, и ΔH_T° будет отличаться от ΔH_{298}° . Соответствующее общее термодинамическое соотношение может быть получено путем дифференцирования по температуре уравнения (1.39):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} = \Delta C_p. \quad (1.50)$$

Последняя сумма вычисляется по тем же правилам, что и ΔH в уравнении (1.39), и обозначается ΔC_p . Аналогичное соотношение получается для температурной зависимости ΔU (через ΔC_v). Эти два уравнения называются уравнениями Кирхгофа. Для стандартного давления будем иметь уравнение

$$\frac{d\Delta H^{\circ}}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}. \quad (1.51)$$

Интегрируя уравнение (1.51), от температуры 298 К до T , получаем

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT. \quad (1.52)$$

Уравнение (1.52) широко используется для вычисления тепловых эффектов при температурах, отличных от стандартной. Необходимо только иметь в виду, что при выводе уравнений (1.22) и (1.52) предполагалось отсутствие фазовых превращений в системе.

В более общем случае уравнение (1.52) должно быть записано с учетом (1.23):

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_1} \Delta C_p^{\circ} dT + \nu_i \Delta H_i^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT + \nu_j \Delta H_j^{\circ} + \dots, \quad (1.53)$$

где T_1, T_2, \dots – температуры фазовых превращений i -го, j -го и т.д. веществ;
 $\Delta H_i^\circ, \Delta H_j^\circ, \dots$ – энтальпии этих превращений;
 $\Delta C_p^{\circ'}, \Delta C_p^{\circ''}, \dots$ – изменения теплоемкостей (1.51) в областях между соответствующими фазовыми превращениями.

При проведении численных расчетов по уравнению (1.52) необходимо задать вид температурной зависимости ΔC_p° – он определяется точностью имеющихся термодинамических данных и требуемой точностью расчета ΔH_T° . Часто для расчетов используются выражения типа (1.18), такой же будет и зависимость ΔC_p° от температуры. Тогда интеграл в уравнении (1.52) разделяется на соответствующее число табличных интегралов, и получение конечных результатов не представляет какой-либо сложности.

Однако в ряде случаев точные сведения о теплоемкости веществ отсутствуют, во многих других – недостаточно точны имеющиеся данные по энтальпии образования веществ – участников реакции. В этих случаях приходится использовать те или иные способы приближенной оценки ΔC_p° , и важно представлять себе масштабы возможных ошибок расчета. Кроме того, использование неоправданно сложных многочленов для расчета ΔC_p° может создать неправильное представление о повышенной точности расчета ΔH_T° (а также энтропии реакции и константы химического равновесия). Поэтому необходимо четко представлять относительную роль первого и второго слагаемых в уравнении (1.52) и величину погрешностей, которые могут возникнуть за счет использования приближенного выражения для ΔC_p° . Разумеется, эта задача решается в каждом конкретном случае по-своему, в зависимости от целей и конкретных условий расчета, однако возможны и некоторые общие суждения.

Во-первых, необходимо иметь в виду, что ΔC_p° химических процессов обычно не превышает по абсолютной величине 80 Дж/К, а для очень многих реакций находится в пределах 20 – 40 Дж/К. Это означает, что при изменении температуры на каждые 100 К тепловой эффект будет изменяться на величину 2 – 4 кДж. Следовательно, если ΔH_{298}° реакции составляет 100 – 200 кДж, то для приближенных расчетов вполне можно пренебречь вторым слагаемым в уравнении (1.52), т.е. положить $\Delta C_p^\circ = 0$.

Во-вторых, необходимо учесть, что все приводимые в таблицах стандартные термодинамические характеристики определены с той или иной погрешностью; в экспериментальных работах и в специальных справочных изданиях оценка погрешности обязательно приводится вместе с самой экспериментальной величиной. Имеется сравнительно немного веществ, энтальпия образования которых определена с ошибкой менее 1 кДж/моль; гораздо чаще эта погрешность заключена в пределах

2 – 5 кДж/моль. В ряде случаев, особенно для труднолетучих веществ в газообразном состоянии, ошибка достигает 10 – 20 и более кДж/моль. Для некоторых веществ экспериментальные значения вообще неизвестны, а оценки могут быть получены с точностью 40 – 80 кДж/моль. В этом случае большую помощь могут оказать разнообразные приближенные методы расчета термодинамических свойств.

Итак, для многих реакций величина ΔH_{298}° известна с точностью, не превышающей 5 – 10 кДж, поэтому при вычислении второго слагаемого в уравнении (1.52) очень часто оказывается достаточным использование различных приближений. Об одном, когда ΔC_p° полагается равным нулю, уже упоминалось выше. Более точным и во многих случаях вполне достаточным является приближение:

$$\Delta C_p^{\circ} = \text{const.} \quad (1.54)$$

Фактически в этом случае речь идет об использовании в данном температурном интервале средних значений $\Delta \bar{C}_p^{\circ}$, вычисленных по уравнению

$$\Delta \bar{C}_p^{\circ} = \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT / (T - 298,15). \quad (1.55)$$

Интересно, что предположение о приблизительном постоянстве ΔC_p° обычно достаточно хорошо выполняется даже в тех случаях, когда сама теплоемкость участников реакции заметно изменяется с температурой. Лишь в самых точных работах приходится вводить линейную зависимость ΔC_p° от температуры:

$$\Delta C_p^{\circ} = a + bT, \quad (1.56)$$

обрабатывая математически в соответствии с этим уравнением известные в заданном интервале температур величины ΔC_p° .

Сказанное выше в отношении упрощенных выражений для ΔC_p° существенно не столько для расчета тепловых эффектов как таковых, сколько для последующего использования ΔH_T° при определении температурной зависимости констант химического равновесия. В этом случае введение в уравнение (1.52) выражений (1.54) и (1.56) позволяет значительно упростить соответствующие математические выражения и облегчить их практическое использование без ущерба для точности результатов.

При практическом решении задач в лабораторном практикуме мы будем принимать, что $\Delta C_p^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}_{298}$ – это позволяет избежать излишних математических вычислений, поскольку последняя величина вычисляется прямо по данным справочника:

$$\Delta C_p^{\circ}_{298} = \sum_i \nu_i C_{p,298}^{\circ}. \quad (1.57)$$

Таким образом, окончательное уравнение для вычисления ΔH_T° реакций будет в этом случае иметь вид

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ (T - 298,15). \quad (1.58)$$

Лекция 6

Экспериментальное определение тепловых эффектов

Тепловые эффекты различных процессов измеряются с помощью специальных высокоточных приборов – калориметров (от слова калория – одна из внесистемных единиц измерения теплоты). Простейший тип калориметра – с изотермической оболочкой. Имеющиеся в лабораторном практикуме устройства относятся именно к этому типу. Такой калориметр состоит из трех основных частей:

1) калориметрического сосуда, в котором происходит исследуемый процесс. Очень часто реакция проводится в растворе (вода, растворы кислот, щелочей, различных окислителей) – тогда в калориметрический сосуд наливается строго определенное количество этого раствора. Реакции сжигания в кислороде, хлоре, фторе проводят в калориметрической бомбе – под избыточным давлением. Калориметрический сосуд стараются максимально теплоизолировать от внешней среды с тем, чтобы приблизиться к условию адиабатического проведения процесса (в уравнении I начала термодинамики $\delta Q = 0$). Небольшие отклонения от адиабатичности учитываются путем введения поправок на теплообмен.

2) термостата (обычно – водяного), в который помещается калориметрический сосуд; его температура поддерживается строго постоянной для обеспечения воспроизводимых условий теплообмена.

3) высокочувствительного датчика температуры и системы регистрации его показаний – для точного измерения изменения температуры внутри калориметрического сосуда. В качестве датчика температуры раньше широко использовался термометр Бекмана ($\pm 0,001^\circ$), теперь часто используются термосопротивления (термисторы).

Выведем основные термодинамические уравнения, на которых основаны измерения тепловых эффектов в изотермическом калориметре. Будем считать, что наша калориметрическая (термодинамическая) система включает в себя раствор, в котором происходит изучаемая реакция; навеску изучаемого вещества; стенки калориметрического сосуда и другие детали калориметра, с которыми контактирует раствор.

Химические реакции в таком калориметре часто проводятся при условии $P = \text{const}$. В этом случае уравнение I начала термодинамики (1.7) для нашей системы можно записать так:

$$dH = 0. \quad (1.59)$$

При этом энтальпия системы может изменяться за счет двух процессов – химической реакции ($d_r H$ – так мы обозначим тепловой эффект для бесконечно малого количества реагирующих веществ) и за счет изменения температуры (уравнение 1.21).

Тогда уравнение (1.59) запишется в виде

$$d_r H + \sum_i n_i C_{pi} dT = 0. \quad (1.60)$$

Здесь $\sum n_i C_{pi}$ представляет собой теплоемкость нашей калориметрической системы, она определяется калибровкой. В узком интервале температур и при небольших количествах реагирующих веществ она может рассматриваться как постоянная величина K , обычно называемая константой калориметра. Интегрируя уравнение (1.60) для заданного пробега реакции, получаем основное уравнение экспериментальной термохимии (индекс «г», как обычно, опущен):

$$\Delta H = -K\Delta T. \quad (1.61)$$

Часто в уравнении (1.61) опускают знак «-», однако при использовании термодинамической системы знаков тепловых эффектов он обязателен. Это связано с тем, что величина K (теплоемкость калориметра) положительна, поэтому знаки ΔH и ΔT должны быть противоположными. Действительно, если в калориметре происходит экзотермический процесс, т.е. $\Delta H < 0$, то температура калориметра повышается ($\Delta T > 0$). Вместе с тем путаница со знаком в уравнении (1.61) имеет и объективные причины, к этому вопросу мы вернемся чуть позже.

Существует несколько способов экспериментального определения константы калориметра K , т.е. калибровки калориметра. Во всех этих способах в калориметрическую систему вводится извне (Q_p) или получается за счет химической реакции (ΔH) точно определенное количество тепла и измеряется изменение температуры системы ΔT .

1. Электрический метод считается самым точным, хотя реализовать на практике все его возможности очень непросто. Он основан на пропускании электрического тока через нагреватель, помещенный внутри калориметрического сосуда. Этот нагреватель изготавливают из проволоки с минимальным температурным коэффициентом сопротивления (константан, манганин), так чтобы его сопротивление (R) и сила проходящего тока (I) мало изменялись в процессе нагревания. Теплоотвод по соединительным проводам также должен быть минимальным. Введенная теплота рассчитывается по уравнению $Q = I U t$, где U – разность потенциалов на концах нагревателя, t – время пропускания тока или по эквивалентному ему уравнению $Q = I^2 R t$.

Исходное термодинамическое уравнение, которое позволяет охарактеризовать процессы в калориметре при подводе тепла от внешнего источника, отличается от (1.59), использованного при выводе уравнения (1.61). Теперь уравнение I начала (1.7) необходимо записать иначе (процесс не является адиабатическим):

$$\delta Q_p = dH \rightarrow \delta Q_p = \sum_i n_i C_{pi} dT. \quad (1.62)$$

Тогда конечное интегральное уравнение будет иметь вид

$$Q_p = K\Delta T. \quad (1.63)$$

Мы видим, что это уравнение, похожее на уравнение (1.61), вроде бы отличается от него знаком, ведь в термодинамике $Q_p = \Delta H$ (уравнение 1.6). В чем причина таких

различий и наблюдающейся иногда путаницы в знаках? И какое уравнение является правильным?

Правильны оба эти уравнения, а причина различий заключается в разном смысле величин Q_p и ΔH в уравнениях (1.61) и (1.63): Q_p – это количество подведенного к калориметру тепла от внешнего источника, а ΔH – это тепловой эффект химической реакции, происходящей в калориметре в условиях отсутствия теплообмена с внешней средой. Поэтому при калибровке, т.е. при экспериментальном определении константы калориметра K с использованием внешнего источника тепла, необходимо использовать уравнение (1.63), а при определении теплового эффекта процесса в калориметре – уравнение (1.61).

2. Метод смешения основан на введении в калориметрический сосуд нагретого (или охлажденного) до определенной температуры T_3 тела с известной теплоемкостью C_p' . Это тело, отдавая тепло калориметру, само охлаждается (или нагревается) до температуры калориметра T_2 . В случае нагретого тела количество подведенной к калориметру теплоты рассчитывается по уравнению $Q_p = C_p'(T_3 - T_2)$. Этот метод калибровки калориметра, ввиду его простоты и удобства, используется в нашем лабораторном практикуме.

Метод смешения можно использовать также для определения средней теплоемкости вещества \bar{C}_p (уравнение 1.16) в интервале температур от 298 К до T . В случае достаточно высокой точности экспериментального определения величин $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ (уравнение 1.22) эти результаты обрабатывают математически и получают их температурную зависимость, например, в виде полинома типа (1.18). Дифференцированием полученного уравнения можно определить температурную зависимость истинной теплоемкости вещества.

3. Иногда используется метод определения K по растворению навески вещества с хорошо известной теплотой растворения. В этом случае для расчетов используется уравнение (1.61), а тепловой эффект процесса растворения рассчитывается по уравнению $\Delta H = Q_p = n\Delta H_{\text{раств}}$, в котором интегральная молярная теплота растворения стандартного вещества $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется по термодинамическим таблицам для заданного разбавления раствора, а n – количество молей растворяемого вещества.

В нашем лабораторном практикуме изотермический калориметр (рис.1.5) представляет собой стакан (1) емкостью 600 – 800 мл, служащий калориметрическим сосудом. Он помещается в другой стакан (2), играющий роль термостата. Тепловая изоляция снизу и воздушная прослойка сбоку калориметрического сосуда обеспечивают достаточные для учебных целей изотермические условия в процессе выполнения экспериментов. В стакан (1) наливается 400 мл дистиллированной воды (3) комнатной температуры. Стакан (2) помещается на столе, под него также кладут слой теплоизолирующего материала (асбест, несколько слоев бумаги). В стакан опускается термометр (4) с ценой деления $0,1^\circ$, закрепленный в штативе; при этом шарик термометра располагается приблизительно на уровне середины высоты на-

литой воды, ближе к стенке стакана, чтобы не мешать перемешиванию жидкости стеклянной палочкой (5), конец которой защищен резиновой трубкой.

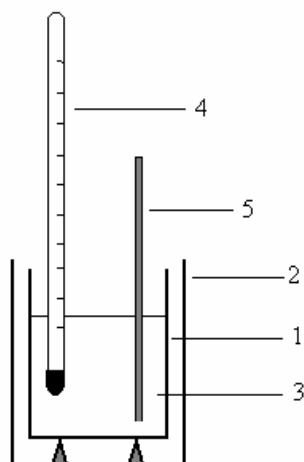


Рисунок 1.5 – Схема простейшего лабораторного калориметра

При проведении калибровки калориметра или измерении тепловых эффектов получают кривые температура – время. Общий вид таких кривых показан на рис.1.6.

При осторожном перемешивании жидкости палочкой производятся измерения зависимости температуры калориметра T от времени t (начальный период 1). Измерения производятся каждую минуту, количество измерений должно составлять не менее 10. Точность отсчета температуры $\pm 0,01^\circ$. Чем меньше температурный ход калориметра, тем точнее будут результаты, т.к. уменьшается поправка на теплообмен калориметра с внешней средой.

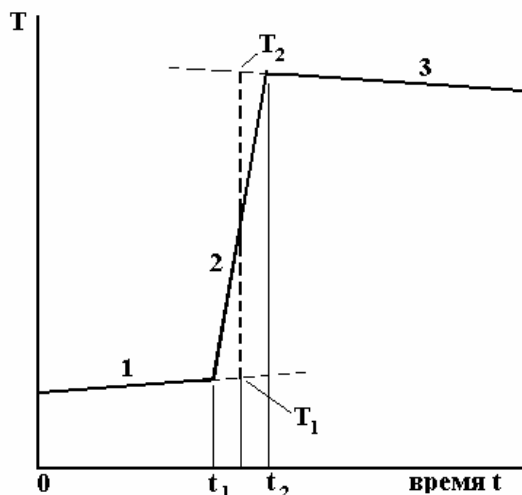


Рисунок 1.6 – График температура T – время t для калориметрического опыта

При калибровке калориметра главный период (2) начинается в момент опускания в калориметр нагретого тела (t_1), в качестве которого используется запаянная стеклянная ампула с налитой водой. Эта ампула содержит 10 г стекла с общей теплоемкостью $1 \text{ (Дж/г}\cdot\text{К)} \cdot 10 \text{ (г)} = 10 \text{ Дж/К}$ и 5 г воды с общей теплоемкостью $4,2 \text{ (Дж/г}\cdot\text{К)} \cdot 5 \text{ (г)} = 21 \text{ Дж/К}$, так что ее суммарная теплоемкость равна 31 Дж/К. Ампула

нагревается в течение 5 – 7 минут в воде, нагретой почти до кипения; температура воды, т.е. температура ампулы T_3 , измеряется термометром с точностью $0,5^\circ$. Ампула извлекается из горячей воды и переносится в калориметр как можно быстрее, чтобы предотвратить появление значительных ошибок за счет ее быстрого охлаждения на воздухе. В течение главного периода, когда температура калориметра быстро изменяется, ее измерения производятся каждые 0,5 минуты при непрерывном и достаточно интенсивном перемешивании жидкости. При этом необходимо соблюдать осторожность, чтобы не разбить шарик термометра и ампулу и не разбрызгать жидкость.

По окончании быстрого изменения температуры (t_2) ее измерения снова производят через 1 минуту, интенсивность перемешивания жидкости можно опять уменьшить. Начинается заключительный период калориметрического опыта (3), который длится 10 – 15 минут.

В случае необходимости повторения измерений заключительный период предыдущего опыта может рассматриваться как начальный период следующего, если повышение температуры не привело к значительному увеличению температурного хода калориметра (не более $0,1 - 0,2^\circ$ за 10 минут).

Константа калориметра K рассчитывается исходя из уравнения (1.63):

$$K = Q_p / \Delta T. \quad (1.64)$$

Для этого необходимо обработать полученные результаты и определить величину изменения температуры калориметра ΔT и количество введенной в калориметр теплоты Q_p .

С этой целью на миллиметровой бумаге строится график (рис.1.6), его масштаб по оси температуры: $1^\circ = 100$ мм. На этом графике все три периода калориметрического опыта четко различаются: начальный период ($0 - t_1$), главный ($t_1 - t_2$) и заключительный (после t_2). Для более точного определения ΔT необходимо хотя бы приближенно учесть поправку на теплообмен калориметра с внешней средой. То, что такой теплообмен существует, видно по температурному ходу линий 1 и 3 на рис.1.6. Для этого линии 1 и 3 продолжают (пунктир на рис.1.6) и на середине отрезка между t_1 и t_2 восстанавливается перпендикуляр. Тогда его отрезок, заключенный между точками T_2 и T_1 , дает искомую величину $\Delta T = T_2 - T_1$ (отсчет с точностью $0,01^\circ$).

Количество введенного в калориметр тепла Q_p рассчитывается исходя из теплоемкости ампулы (31 Дж/К) и изменения ее температуры ($T_3 - T_2$).

Опыт повторяется 3 – 5 раз и в качестве конечного результата берется среднее значение K , оно округляется до целых единиц (Дж/К). Проводится статистическая обработка результатов и определяется доверительный интервал $\pm \epsilon K$ (для доверительной вероятности 95%) и относительная погрешность найденной константы калориметра $\epsilon K / K$ (%).

Последняя величина сравнивается с максимальной инструментальной погрешностью $\delta K/K$, ожидаемой при расчете по уравнению (1.65):

$$\delta K/K = \delta Q/Q + \delta \Delta T/T. \quad (1.65)$$

Первое слагаемое в уравнении (1.65) невелико, и эта часть погрешности имеет в значительной степени систематический характер, так что основная инструментальная погрешность определяется неточностью измерения температуры $\delta \Delta T$. Возможная максимальная погрешность одного отсчета температуры оценивается как половина наименьшего деления шкалы термометра, т.е. $0,05^\circ$; два отсчета на отрезке $T_2 - T_1$ (рис.1.6) дают суммарную погрешность $\delta \Delta T = \pm 0,1^\circ$. Таким образом, максимальная относительная инструментальная погрешность одного измерения K обычно заключена в пределах $10 - 20\%$ (для $\Delta T = 1 - 0,5^\circ$).

Точность результатов повышается за счет проведения многократных (3 – 5) измерений. В случае используемого нами простейшего калориметра она может уменьшиться до $5 - 7\%$.

Завышение экспериментальной величины $\epsilon K/K$ по сравнению с рассчитанной по уравнению (1.65) свидетельствует о допущенных ошибках или неаккуратной работе.

Нижний предел величины K может быть оценен по теплоемкости воды $4,2(\text{Дж}/\text{г}\cdot\text{К})\cdot 400(\text{г}) = 1680 (\text{Дж}/\text{К})$ и стеклянных частей калориметра – приблизительно $1(\text{Дж}/\text{г}\cdot\text{К})\cdot 100(\text{г}) = 100 (\text{Дж}/\text{К})$. Он составляет $1780 \text{ Дж}/\text{К}$. Если экспериментальная величина K оказывается меньше этой оцененной величины, то это свидетельствует о грубых ошибках в работе или в расчетах.

Лекция 7

Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, т. е. закон сохранения энергии, соблюдается для любых процессов, независимо от возможности или невозможности их самопроизвольного протекания. Поэтому на основе первого начала термодинамики невозможно получить строгие критерии направленности процессов, т.е. расчётным путём определить, в каком направлении процесс может идти самопроизвольно, а в каком он при данных условиях без внешнего воздействия пойти не может.

Приближенный критерий был предложен ещё в конце XIX в. – принцип Бергло (1827-1907): самопроизвольно могут идти лишь процессы с выделением тепла. Однако этот критерий, как будет видно из дальнейшего, справедлив только при температуре 0 К ; при любой другой температуре он не является строгим. Обычно он реализуется для реакций с участием твердых веществ и лишь при условии, что экзотермический тепловой эффект процесса достаточно велик, а температура невысока.

Вместе с тем можно привести множество примеров, когда процессы происходят самопроизвольно вопреки принципу Бергло. Например, самопроизвольно

происходит эндотермический процесс испарения вещества при давлении, меньшем давления насыщенного пара – при этом температура вещества самопроизвольно понижается. Точно так же самопроизвольно происходят эндотермические процессы растворения некоторых солей в воде. Процесс расширения идеального газа в пустоту не сопровождается тепловым эффектом, а его направленность не вызывает сомнений.

Таким образом, тепловой эффект процесса, т.е. изменение H и U , является важным, но не единственным фактором, определяющим направление процесса. Задача определения возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса, являющаяся одной из важнейших задач, стоящих перед теоретической химией, получает строгое термодинамическое решение лишь на основе второго начала термодинамики.

Имеется большое количество различных эквивалентных формулировок второго начала термодинамики. Например, невозможен вечный двигатель второго рода (работает вечно, хотя и не производит работы); невозможно полное превращение теплоты в работу; невозможен процесс, единственным результатом которого будет переход теплоты от холодного тела к горячему и т. д. Все они отражают нечто весьма существенное и общее в отношении возможности или невозможности самопроизвольного протекания тех или иных процессов и основываются на громадном практическом опыте человека. Математическая формулировка второго начала термодинамики осуществляется путём введения ещё одной функции состояния системы – энтропии.

В курсе физики и в учебниках по термодинамике понятие энтропии обычно вводится в результате рассмотрения цикла Карно – чередующихся изотермических и адиабатических процессов расширения и сжатия газа в идеализированной тепловой машине. Поскольку величина совершаемой работы зависит от реальных условий проведения процессов, для получения определённых математических выражений вводится очень важное понятие термодинамической обратимости процесса.

Обратимый в термодинамическом понимании процесс – это такой процесс, после проведения которого систему можно вернуть в исходное состояние таким путём, чтобы и в окружающей среде не осталось никаких изменений. Для того чтобы процесс был обратимым, необходимо соблюдение ряда обязательных условий. Он должен проводиться бесконечно медленно, система все время должна находиться в состоянии равновесия, точнее – состояние системы должно бесконечно мало отличаться от состояния равновесия. Сопротивление процессу должно бесконечно мало отличаться от его движущей силы, тогда произведённая работа будет максимальна и равна (с противоположным знаком) работе обратного процесса. Обратимые процессы часто называют также равновесными процессами (диалектика – и процесс, и равновесие одновременно!) или квазистатическими процессами. С термодинамической точки зрения необратимы любые процессы, связанные с теплопередачей при конечной разности температур; необратимы процессы, в

которых наблюдаются силы трения (обратный процесс – полное превращение тепла в работу невозможен). При таких условиях любые реальные процессы оказываются термодинамически необратимыми – они всегда происходят с конечной скоростью, когда движущая сила процесса заметно отличается от сопротивления; реальные процессы теплопередачи всегда происходят при конечных разностях температур; практически в любых процессах часть совершаемой работы необратимо превращается в энергию хаотического теплового движения за счёт сил трения.

Согласно второму началу термодинамики, существует такая функция состояния системы S (энтропия), приращение которой для обратимого процесса определяется уравнением

$$dS = \delta Q/T. \quad (1.66)$$

Здесь δQ соответствует теплообмену рассматриваемой системы с окружающей средой. Для необратимых процессов

$$dS > \delta Q/T \quad \text{или} \quad dS = \delta Q/T + dS_i, \quad (1.67)$$

где dS_i соответствует возрастанию энтропии за счёт необратимости процессов, происходящих внутри системы. Это слагаемое в ряде случаев может быть рассчитано методами термодинамики необратимых процессов.

Критерии равновесия и направленности процессов в изолированной системе

В соответствии с уравнением (1.66) в изолированной системе ($\delta Q = 0$) при наличии равновесия или только обратимых процессов энтропия оказывается постоянной:

$$dS = 0. \quad (1.68)$$

Протекание необратимых процессов ведёт к увеличению энтропии изолированной системы:

$$dS > 0 \quad (1.69)$$

и в состоянии равновесия достигается её максимум. Поскольку все реальные самопроизвольные процессы необратимы, условие (1.69) является критерием направленности процессов в изолированной системе. Условие (1.68) является критерием равновесия в изолированной системе. Эти уравнения могут быть записаны и в интегральной форме ($\Delta S = 0$ или $\Delta S > 0$).

Энтропия является функцией состояния системы и при переходе из начального состояния ($S_{\text{нач}}$) в некоторое конечное ($S_{\text{конечн}}$) изменение энтропии может быть рассчитано по уравнению, аналогичному (1.37):

$$\Delta S = S_{\text{конечн}} - S_{\text{нач}}. \quad (1.70)$$

Если для данного начального и конечного состояния вычисленное значение $\Delta S > 0$, то процесс (химическая реакция) в изолированной системе может произойти самопроизвольно. Следовательно, необходимо уметь вычислять изменение энтропии в различных процессах – при изменении $P(V)$, T , при химических и фазовых превращениях. Все расчёты такого типа основаны на использовании уравнения (1.66),

т.е. предполагается переход из начального в конечное состояние через последовательность обратимых процессов. Однако вычисленная таким образом величина ΔS не зависит от пути процесса, т.е. она характеризует и реальный, необратимый переход из данного начального в данное конечное состояние.

В заключение отметим, что глубокое понимание физического смысла и границ применимости понятия энтропия достигается лишь в результате знакомства с методом статистической термодинамики.

Изменение энтропии в изотермических процессах

Уравнение (1.66) легко интегрируется при условии постоянной температуры

$$\Delta S = Q/T. \quad (1.71)$$

Введя дополнительное условие постоянства давления ($P = \text{const}$), получаем

$$\Delta S = \Delta H/T. \quad (1.72)$$

Уравнение (1.72) широко используется для характеристики процессов фазовых превращений. В ряде случаев это уравнение позволяет получить с удовлетворительной точностью оценки теплот плавления (для неорганических веществ $\Delta_{\text{пл}}S \approx 20 - 30$ Дж/моль.К) и теплот испарения (при нормальной температуре кипения $\Delta_{\text{исп}}S^\circ \approx 96$ Дж/моль.К – правило Трутона).

Как и для ΔH , мы будем часто использовать для ΔS вместо строгого термина «изменение энтропии в процессе» термин «энтропия процесса». Например, будем говорить энтропия плавления вещества ($\Delta_{\text{пл}}S$), стандартная (при $P = 1$ атм) энтропия испарения вещества ($\Delta_{\text{исп}}S^\circ$), энтропия химической реакции.

Зависимость энтропии от температуры

Если в результате теплообмена с внешней средой (δQ) происходит изменение температуры системы на величину dT , то этот процесс может быть охарактеризован с помощью уравнений (1.13 – 1.15) и уравнения (1.66). Например, при постоянном давлении будем иметь:

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS, \quad (1.73)$$

$$dS = C_p dT/T \quad \text{и} \quad (\partial S / \partial T)_p = C_p/T. \quad (1.74)$$

Интегрируя уравнение (1.74) в пределах от T_1 до T_2 , получаем при $P = 1$ атм

$$S_{T_2}^\circ = S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT. \quad (1.75)$$

Это уравнение позволяет рассчитать изменение энтропии вещества при изменении его температуры от T_1 до T_2 ; здесь C_p° обычно задаётся в виде многочлена типа (1.18). Если вести отсчёт энтропии от 0 К, то при нагревании до температуры T , в принципе, могут наблюдаться различные фазовые превращения и энтропия вещества в газообразном состоянии может быть рассчитана, например, по уравнению

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{плав}} H}{T_{\text{плав}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{жидк}}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{газ}}}{T} dT. \quad (1.76)$$

Здесь S_0 – энтропия кристаллов при 0 К, C_p тв, C_p жидк и C_p газ – теплоёмкость твердой фазы, жидкости и газа; $\Delta_{\text{плавл}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}H$ – энтальпия плавления и испарения при соответствующих температурах. При наличии фазовых превращений в твердом состоянии в уравнении (1.76) появятся соответствующие дополнительные слагаемые. Это уравнение обычно записывается для стандартного давления (S_T°, C_p° и т.д.).

Согласно теореме Нернста, для различных процессов $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Планк постулировал, что при 0 К равна нулю не только энтропия процессов, но и сама энтропия твердых кристаллических веществ (это – идеальный случай, на самом деле энтропия реальных кристаллов может быть больше нуля за счёт наличия различных изотопов, некоторой неупорядоченности кристаллической структуры и т.д.). Оба эти положения имеют настолько большое значение для термодинамики, что их иногда объединяют общим названием – третье начало термодинамики.

Итак, согласно постулату Планка, первое слагаемое в уравнении (1.76) равно нулю. Таким образом, измеряя экспериментально теплоты фазовых превращений и температурную зависимость теплоёмкости вещества от самых низких температур до требуемых, можно рассчитать по уравнению (1.76) абсолютную энтропию вещества. Эта же величина для газов может быть рассчитана теоретически методом статистической термодинамики исходя из совершенно других экспериментальных величин – молекулярных постоянных (межъядерных расстояний, валентных углов, частот колебаний и т.д.). Специальные исследования показали, что обычно наблюдается хорошее согласие величин абсолютной энтропии газов, рассчитанных обоими методами. Это является прекрасным экспериментальным подтверждением как постулата Планка, так и метода статистической термодинамики.

Лекция 8

Зависимость энтропии от давления (объёма)

В основе большинства дальнейших термодинамических выводов лежит объединённое уравнение первого и второго начала термодинамики

$$TdS = dU + PdV + \delta A'_{\text{макс}} \quad \text{и} \quad TdS = dH - VdP + \delta A'_{\text{макс}}, \quad (1.77)$$

или, если полезная работа отсутствует,

$$TdS = dU + PdV \quad \text{и} \quad TdS = dH - VdP \quad (1.78)$$

Уравнения (1.77) и (1.78) справедливы лишь для обратимых процессов, именно поэтому в уравнении (1.77) указано, что совершаемая полезная работа максимальна. Из уравнений (1.78) получаем соотношения

$$dS = dU/T + PdV/T \quad \text{и} \quad dS = dH/T - VdP/T, \quad (1.79)$$

которые определяют зависимость энтропии от внутренней энергии и от объёма (или от энтальпии и давления). Удобно перейти от переменных U и H в уравнениях (1.79) к переменной T , используя соотношения (1.14) и (1.15). Тогда получаем:

$$dS = C_v dT/T + PdV/T \quad \text{и} \quad dS = C_p dT/T - VdP/T. \quad (1.80)$$

Уравнения (1.80) показывают зависимость энтропии системы от температуры и от объема (или от температуры и давления). Для первого из этих уравнений имеем: $S = f(T, V)$, и общее выражение для дифференциала S будет иметь вид

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV. \quad (1.81)$$

Приравниваем выражения при одинаковых дифференциалах в уравнениях (1.80) и (1.81) – этот математический приём очень часто используется в термодинамике для получения самых разнообразных соотношений. Тогда получаем

$$(\partial S / \partial T)_V = C_V / T, \quad (\partial S / \partial V)_T = P / T. \quad (1.82)$$

Первое из уравнений (1.82) аналогично второму уравнению (1.74), а второе дает интересующую нас зависимость энтропии от объема. Правая часть этого уравнения положительна ($P > 0, T > 0$), поэтому левая – также положительна, а дифференциалы ∂S и ∂V в левой части имеют одинаковый знак. Таким образом, с увеличением объема системы ее энтропия всегда возрастает, а при сжатии – уменьшается.

Аналогичным путем получаем из второго уравнения (1.79) зависимость энтропии от давления:

$$(\partial S / \partial P)_T = -V / T. \quad (1.83)$$

В этом случае дифференциалы ∂S и ∂P имеют разные знаки, поэтому с увеличением давления энтропия системы всегда уменьшается, а с его уменьшением – возрастает.

Интегрируем уравнение (1.83) для моля идеального газа ($PV = RT$), тогда получаем для изотермического перехода ($T = \text{const}$) из состояния (P_1, V_1, S_1) в состояние (P_2, V_2, S_2) :

$$\begin{aligned} V = RT/P, \quad dS &= -V dP/T = -R dP/P, \\ \Delta S &= S_2 - S_1, \\ \Delta S &= R \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad \text{или} \quad \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Применение уравнений (1.84) предполагает осуществление обратимого перехода, связанного с совершением максимальной работы газового расширения (сжатия) за счёт теплообмена с внешней средой. В необратимом процессе работа и теплообмен будут полностью или частично отсутствовать, а ΔS будет тем же самым, поскольку энтропия – функция состояния системы.

Интересным следствием уравнений (1.84) является существование энтропии смешения газов. Пусть имеется сосуд, разделённый перегородкой на две равные части; по обе стороны перегородки находятся два разных газа (А и В) при одинаковом давлении. Если перегородку убрать, то будет происходить самопроизвольный процесс взаимной диффузии газов. В течение этого процесса и после его завершения общее давление в сосуде не изменится (идеальные газы), однако парциальное давление каждого компонента уменьшится вдвое. Для моля смеси изменение энтропии (энтропия смешения) будет определяться соотношением

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж/К}.$$

Для моля смеси произвольного состава и числа газов можно получить соотношение

$$\Delta S = -R \sum N_i \ln N_i, \quad (1.85)$$

где N_i – молярная доля данного компонента в смеси.

Если по обе стороны перегородки находится один и тот же газ, то после удаления перегородки энтропия системы, очевидно, не изменится. Таким образом, достаточно самого незначительного различия в свойствах газов, чтобы энтропия смешения скачком увеличилась до приведённого выше предельного значения (парадокс Гиббса).

Стандартная энтропия

Как следует из уравнений (1.84), энтропия газа сильно зависит от его парциального давления (энтропия жидкостей и твердых веществ в обычных условиях очень слабо зависит от давления ввиду их малой сжимаемости). Поэтому в термодинамических таблицах абсолютная энтропия веществ приводится при стандартных условиях: $P = 1 \text{ атм}$ ($1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$), $T = 298 \text{ К}$ (S_{298}° , Дж/моль·К). Тогда все различия в величинах S_{298}° определяются химической природой и агрегатным состоянием вещества. Для веществ в одинаковых агрегатных состояниях энтропия, как правило, возрастает по мере увеличения молярной массы. Энтропия вещества в газовой фазе значительно превышает энтропию жидкости, а последняя превышает энтропию кристаллического вещества.

Соотношение между энтропией моля идеального газа при давлении P и его стандартной энтропией может быть получено из уравнений (1.84):

$$S = S^\circ - R \ln P = S^\circ - 19,15 \lg P \text{ (атм)}. \quad (1.86)$$

Изменение энтропии в химических реакциях

Как и для любой другой функции состояния, изменение энтропии в результате химического превращения (энтропия реакции) может быть рассчитано на основании табличных значений молярной энтропии веществ – участников реакции по уравнению, аналогичному (1.40):

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum \nu_i S_{298}^\circ i. \quad (1.87)$$

Переход к другой температуре производится по уравнению, получаемому из (1.75):

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T}. \quad (1.88)$$

При практических расчетах часто принимают, что $\Delta C_p^\circ = \text{const}$. Тогда из этого уравнения получаем упрощенную формулу:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \ln \frac{T}{298,15}. \quad (1.89)$$

При решении задач в практикуме вводится дополнительное упрощение – принимается, что $\Delta C_p^\circ = \Delta C_p^\circ 298$. Тогда окончательная расчетная формула принимает вид:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ 298 \ln \frac{T}{298,15}. \quad (1.90)$$

Критерии направленности процессов в неизолиторованной системе

Использование энтропии как критерия направленности процессов на практике осложняется необходимостью рассмотрения изолированной системы. Поэтому обычно применяют другие критерии, основывающиеся на использовании уравнений (1.77) и справедливые в определенных, заранее оговоренных условиях для систем неизолиторованных.

Если в системе возможен какой-то самопроизвольный процесс, то, следовательно, имеется определенная движущая сила этого процесса и при его осуществлении система должна обладать способностью совершить некоторую полезную работу $\delta A'_{\text{макс}}$ (по-прежнему речь идет об обратимых процессах). Если система находится в состоянии равновесия, то в ней отсутствуют какие-либо движущие силы, способные вызвать протекание самопроизвольного процесса, она не может совершить никакой полезной работы. Очевидно также, что, совершая над системой некоторую определенную работу внешних сил, можно заставить идти процессы не самопроизвольные.

Итак, максимальная полезная работа $\delta A'_{\text{макс}}$ может быть использована в качестве критерия равновесия или направленности процессов в неизолиторованной системе (напомним, что работа, совершаемая системой, положительна):

$$\delta A'_{\text{макс}} = 0 \quad - \quad \text{равновесие};$$

$$\delta A'_{\text{макс}} > 0 \quad - \quad \text{возможен самопроизвольный процесс};$$

$$\delta A'_{\text{макс}} < 0 \quad - \quad \text{невозможен самопроизвольный процесс}.$$

Лекция 9

Термодинамические потенциалы

Выразим $\delta A'_{\text{макс}}$ через термодинамические параметры и функции состояния системы (уравнения 1.77):

$$\delta A'_{\text{макс}} = TdS - dU - PdV \quad \text{и} \quad \delta A'_{\text{макс}} = TdS - dH + VdP \quad (1.91)$$

При $V, T = \text{const}$ ($P, T = \text{const}$) эти уравнения могут быть записаны в виде

$$\delta A'_{\text{макс}} = -d(U - TS) \quad \text{и} \quad \delta A'_{\text{макс}} = -d(H - TS). \quad (1.92)$$

Под знаком дифференциала в правой части уравнений (1.92) стоят некоторые комбинации термодинамических параметров и функций состояния системы, т.е. также функции состояния системы. Обозначим эти новые функции буквами F и G :

$$F = U - TS \quad \text{и} \quad G = H - TS. \quad (1.93)$$

Следовательно,

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dF (V, T = \text{const}) \quad \text{и} \quad \delta A'_{\text{макс}} = -dG (P, T = \text{const}). \quad (1.94)$$

Термодинамическая функция, убыль которой, при условии постоянства определенной пары термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе процесса, называется термодинамическим потенциалом. Следовательно, при условии $V, T = \text{const}$ функция F является термодинамическим потенциалом – она называется

изохорно-изотермическим потенциалом, просто изохорным потенциалом, или потенциалом (функцией) Гельмгольца.

В равновесии будем иметь

$$dF = 0 \quad (V, T = \text{const}). \quad (1.95)$$

Для самопроизвольного процесса

$$dF < 0 \quad (V, T = \text{const}). \quad (1.96)$$

Если процесс самопроизвольно идти не может, то

$$dF > 0 \quad (V, T = \text{const}). \quad (1.97)$$

Очень существенно, что для применения подобного критерия необходимо вычислять, в отличие от энтропийного критерия, изменение F для данной конкретной изолированной системы.

Аналогичным путём получаются соответствующие выражения для изобарно-изотермического потенциала G (изобарного потенциала или функции Гиббса) – при $P, T = \text{const}$ имеем:

$$dG = 0 \text{ – равновесие;} \quad (1.98)$$

$$dG < 0 \text{ – самопроизвольный процесс;} \quad (1.99)$$

$$dG > 0 \text{ – самопроизвольный процесс невозможен.} \quad (1.100)$$

Последние критерии используются чаще, так как химические процессы обычно происходят при постоянных параметрах P и T .

Характеристические функции

Для вычисления dF и dG необходимо выразить их через изменение измеряемых в опыте термодинамических параметров. С этой целью дифференцируем уравнения (1.93), не налагая никаких ограничений:

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (1.101)$$

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (1.102)$$

Используя уравнения (1.78) в форме

$$dU - TdS = -PdV \text{ и } dH - TdS = VdP,$$

получаем

$$dF = -SdT - PdV \text{ и } dG = -SdT + VdP. \quad (1.103)$$

Функции F и G , дифференциалы которых записаны в форме уравнений (1.103), называются характеристическими функциями. При таком выборе переменных с помощью этих функций и их частных производных различных порядков можно получить в явном виде выражение для любого другого термодинамического свойства системы, т.е. полностью охарактеризовать состояние системы. Например, из второго уравнения (1.103) сразу получаем два очень важных термодинамических соотношения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad (1.104)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (1.105)$$

Другая пара характеристических функций легко получается из уравнений (1.78):

$$dU = TdS - PdV, \quad (1.106)$$

$$dH = TdS + VdP. \quad (1.107)$$

При постоянстве соответствующей пары термодинамических параметров все эти характеристические функции играют роль термодинамических потенциалов, т.е. могут использоваться в качестве критерия направленности процессов.

Из уравнения (1.104) следует, что с увеличением температуры изобарно-изотермический потенциал системы G всегда уменьшается. Действительно, энтропия системы S всегда положительна, поэтому дифференциалы dG и dT имеют разные знаки.

Аналогично из уравнения (1.105) следует, что с увеличением давления изобарно-изотермический потенциал системы G всегда возрастает (дифференциалы dG и dP имеют одинаковый знак).

Необходимо иметь в виду, что выражения (1.103) сами по себе не предполагают возможности каких-то химических превращений в системе. Химическая составляющая G будет введена нами позже (уравнение 2.8).

Применение стандартного изобарно-изотермического потенциала в качестве критерия равновесия и направленности химических процессов

Предположим, что химическая составляющая уже включена в выражение для dG . Тогда в применении к химическому процессу dG можно рассматривать как изменение изобарно-изотермического потенциала в результате превращения бесконечно малого количества исходных продуктов интересующей нас реакции в конечные ($P, T = \text{const}$). Интегрируем уравнения (1.98 – 1.100) (берем определенный интеграл) по количеству превратившегося вещества таким образом, чтобы получить конечное изменение всех термодинамических функций, соответствующее рассматриваемому пробегу реакции. Таким образом, получаем интегральные критерии равновесия или направленности химического процесса, аналогичные условиям (1.98 – 1.100):

$$\Delta G = 0 \text{ – химическое равновесие } (P, T = \text{const}); \quad (1.108)$$

$$\Delta G < 0 \text{ – возможен самопроизвольный процесс } (P, T = \text{const}); \quad (1.109)$$

$$\Delta G > 0 \text{ – самопроизвольный процесс невозможен } (P, T = \text{const}). \quad (1.110)$$

Итак, задача термодинамического анализа возможности или невозможности данной химической реакции решается путем вычисления для этой реакции величины ΔG . Последняя может быть рассчитана на основании энтальпии и энтропии этой реакции – необходимое уравнение может быть получено следующим путем. Продифференцируем второе из уравнений (1.93) при постоянной температуре:

$$dG = dH - TdS. \quad (1.111)$$

Теперь интегрируем это уравнение (берем определенный интеграл) для заданного пробега реакции:

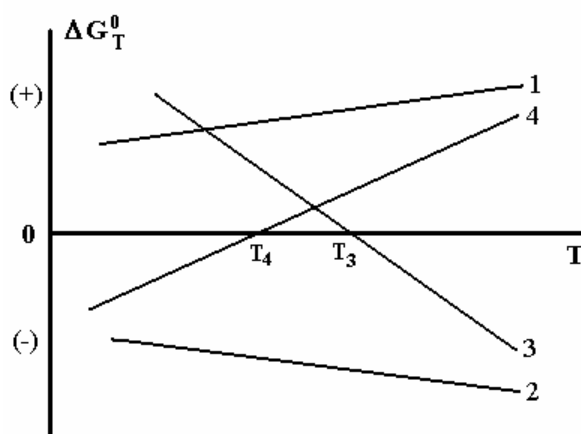
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.112)$$

Уравнение (1.112) позволяет понять причины, по которым тепловой эффект реакции (ΔH) не может рассматриваться как строгий критерий направленности процессов, а упоминавшийся уже принцип Бергто имеет ограниченное применение. Мы видим, что величина ΔG определяется двумя факторами – тепловым эффектом (ΔH) и энтропией реакции (ΔS), причем эти два фактора часто действуют в противоположных направлениях. Если реакция сопровождается большим экзоэффектом ($\Delta H \ll 0$), то первое слагаемое в уравнении (1.112) играет решающую роль, и реакция может идти самопроизвольно. Если, наоборот, величина ΔH невелика, а изменение энтропии ΔS – большое, то в этом случае решающее влияние на направление процесса будет оказывать энтропийный фактор. Мы видим, что влияние этого фактора возрастает с увеличением температуры. Однако при сравнительно низких температурах (например, вблизи 298 К) для реакций в конденсированной фазе (ΔS невелико) принцип Бергто обычно хорошо соблюдается. Строгое соблюдение принципа Бергто возможно лишь при 0 К – тогда $\Delta G = \Delta H$.

Для технологических целей или для получения предварительных результатов расчёты очень часто проводят при стандартном давлении:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (1.113)$$

где ΔH_T° и ΔS_T° вычисляются по уравнениям (1.52) и (1.90). При этом подразумевается, что парциальные давления всех газообразных участников реакции равны 1 атм и остаются таковыми в течение всего процесса (фактически это означает, что процесс проводится в бесконечно большой системе).



- 1 – реакция не идет ни при каких температурах;
- 2 – реакция может самопроизвольно идти при любых температурах;
- 3 – реакция возможна лишь при высоких температура (выше T_3);
- 4 – реакция может самопроизвольно идти лишь при низких температурах ($< T_4$).

Рисунок 1.7 – Возможные типы зависимости $\Delta G_T^\circ - T$

Для получения предварительной информации о возможности или невозможности реакции часто используют приближенное соотношение ($\Delta C_p^\circ = 0$)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.114)$$

Общий вид получающихся графиков показан на рис. 1.7.

Подобные расчёты позволяют установить температурный интервал, в котором необходимо вести процесс, чтобы получить требуемые продукты. На основании таких расчётов можно теоретически выбрать из ряда мыслимых реакций наиболее вероятные, т.е. можно предсказать схему, химизм процессов при наличии определённых исходных веществ. Необходимо только помнить, что эти выводы справедливы лишь для определенных оговоренных условий ($P = 1 \text{ атм}$). Например, на основании уравнения (1.114) может быть сделан совершенно неверный вывод о том, что при комнатной температуре ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ около 25 мм рт. ст.) испарение воды невозможно – при этой температуре давление водяного пара, равное 1 атм, действительно, не достигается.

Строгие термодинамические расчёты для любых заданных условий производятся с использованием уравнения изотермы химической реакции и в результате введения понятия константы химического равновесия.

Лекция 10

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Состояние равновесия в химических системах может быть очень часто успешно проанализировано с использованием методов химической термодинамики и стандартных термодинамических таблиц. Получаемая при этом информация оказывается исключительно полезной в самых различных областях химии и химической технологии. Это, например, разработка новых способов синтеза материалов с особыми свойствами (каталитическими, сорбционными и другими); изучение химизма и разработка новых технологических процессов в металлургии редких и цветных металлов, химической промышленности удобрений, технологии получения и переработки ядерного топлива. Методы химической термодинамики показали свою высокую эффективность при разработке технологии получения полупроводниковых, специальных оптических и лазерных материалов, а также во многих других областях современной науки и производства, включая их новейшие направления, связанные с получением наноматериалов. Поэтому каждый будущий инженер-технолог, независимо от особенностей его конкретной специальности, должен ознакомиться с этой важной для практики и интересной областью физической химии, представлять ее возможности и владеть некоторыми навыками вычислений.

На начальном этапе объектами нашего рассмотрения будут простейшие химические системы, включающие чистые твердые или жидкие вещества, а также газообразные вещества, для которых соблюдаются законы идеальных газов. Наряду с обычными химическими реакциями нами будут рассмотрены также процессы парообразования чистых веществ. Для наших целей их термодинамическое описание вполне аналогично описанию химических реакций. На примере таких простейших химических систем мы начнем знакомство с техникой термодинамических расчетов.

Химическое равновесие

Очень многие химические реакции не идут до конца, т.к. продукты реакции, взаимодействуя между собой, вновь образуют исходные вещества. Такие реакции называются обратимыми. Эти реакции могут протекать практически до конца лишь в том случае, если хотя бы один из продуктов уходит из зоны реакции (улетает, выпадает в осадок, образует прочный комплекс).

Обратимые реакции, в конечном счете, приводят систему к состоянию химического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации (C_i) или парциальные давления (P_i) веществ, устанавливающиеся в момент равновесия, называются равновесными. По достижении состояния равновесия C_i и P_i исходных веществ и продуктов реакции остаются неизменными сколь угодно долгое время, если остаются постоянными условия, в которых находится система (P , T и др.). Однако это не означает, что химическое взаимодействие в системе прекратилось – химическое равновесие является динамическим, т.е. скорость прямой

реакции при равновесии равна скорости обратной реакции. Поэтому при изменении условий, в которых находится система (давление, температура, C_i и P_i веществ – участников реакции), положение химического равновесия смещается.

Постоянство состава системы ещё не позволяет сделать вывод о том, что система находится в состоянии истинного химического равновесия. Реакция может протекать очень медленно, равновесие может быть только кажущимся и судить о достижении равновесия только на основании постоянства состава системы нельзя. Примером может служить медленная (при низких температурах) реакция между кислородом и водородом. Любая смесь кислорода, водорода и водяных паров при низких температурах остаётся неизменной в течение очень большого промежутка времени, но достаточно ввести в систему катализатор, как газы быстро прореагируют между собой. В отличие от истинного химического равновесия система, находящаяся в таком кажущемся равновесии, не вернётся в прежнее состояние при прекращении внешнего воздействия. Таким образом, такое кажущееся равновесие является неустойчивым (ложным).

Состояние устойчивого (истинного) химического равновесия является самым естественным, энергетически выгодным состоянием системы. Это состояние определяется совокупностью двух признаков:

- 1) состав системы, находящейся в состоянии равновесия, не изменяется со временем (при неизменных внешних условиях) сколь угодно долгое время;
- 2) если систему, находящуюся в состоянии равновесия, вывести из этого состояния при помощи какого-то внешнего воздействия, то с прекращением этого воздействия она вернется в прежнее состояние.

Поэтому для окончательного доказательства достижения системой истинного равновесия используют изменение условий, в которых находится система, в двух разных направлениях. Например, определяют C_i (P_i) веществ – участников реакции при достижении заданной температуры снизу (от более низких температур) и сверху (от более высоких температур). Если в этих условиях состояние системы хорошо воспроизводится, то можно с уверенностью говорить о достижении рассматриваемой реакцией состояния истинного равновесия.

Ещё в конце XIX в. Ле-Шателье сформулировал принцип смещения равновесия (теперь он обычно называется принципом Ле-Шателье): «Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на неё сил, вызывающих нарушение равновесия, система переходит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется». Так, повышение температуры смещает равновесие реакции в сторону эндотермического процесса, а её понижение – в сторону экзотермического процесса.

Характер влияния давления на равновесное состояние системы определяется изменением числа молей газообразных веществ в реакции (Δn). При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа газовых молей ($\Delta n < 0$), а

при уменьшении давления – в сторону увеличения числа газовых молей ($\Delta n > 0$). Если же $\Delta n = 0$, то изменение давления не сказывается на положении химического равновесия.

Известный пример – реакция промышленного синтеза аммиака:



Даже в присутствии катализатора этот экзотермический процесс идет с достаточной скоростью при таких высоких температурах, при которых выход аммиака по реакции (2.1) крайне мал. Поэтому синтез аммиака ведут при высоких давлениях, достигающих многих сотен атмосфер, поскольку $\Delta n = -2$ и повышение давления смещает равновесие реакции в сторону получения аммиака.

Количественно состояние химического равновесия можно охарактеризовать при помощи константы равновесия, которая вводится в химической термодинамике через понятие химического потенциала.

Химический потенциал

Характеристическая функция $G(P, T)$, полный дифференциал которой дается уравнением (1.103), позволяет полностью охарактеризовать состояние системы при изменении двух параметров – P и T . Однако она не содержит химической информации, которая позволила бы в явном виде учитывать химические превращения в рассматриваемой системе. Для этого необходимо учесть, что любое химическое вещество обладает своими специфическими термодинамическими свойствами, поэтому превращение некоторого количества dn_i исходных веществ в конечные продукты неизбежно вызовет изменение G . Таким образом, для учета возможности химических реакций необходимо представить G как функцию не только P и T , но и числа молей всех химических компонентов n_1, n_2, \dots, n_i :

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i) = f(P, T, n_i). \quad (2.2)$$

Полный дифференциал такой функции будет иметь вид

$$dG = (\partial G / \partial T)_{P, n_i} dT + (\partial G / \partial P)_{T, n_i} dP + \sum_i (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i. \quad (2.3)$$

Сравнивая это уравнение с (1.103), получаем выражения для первых двух производных:

$$(\partial G / \partial T)_{P, n_i} = -S, \quad (2.4)$$

$$(\partial G / \partial P)_{T, n_i} = V. \quad (2.5)$$

Уравнения (2.4) и (2.5) отличаются от уравнений (1.104) и (1.105) только тем, что здесь в явном виде отмечается отсутствие химических реакций в системе ($n_i = const$), что только подразумевалось в уравнениях (1.104) и (1.105).

Последнее слагаемое в уравнении (2.3) – сумма по всем i -веществам выражений $(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i$, каждое из которых дает изменение G системы при изменении числа молей данного компонента на величину dn_i . При этом производная $(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j}$ является, по своему смыслу, вкладом моля данного вещества в изобарно-изотермический потенциал системы при условии, что $P, T = const$ и постоянно число

молей всех остальных j -компонентов, кроме данного, т.е. постоянен состав системы. Эта величина названа Гиббсом химическим потенциалом μ_i и полностью определяет химическое поведение вещества в данных условиях. Таким образом, имеем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (2.6)$$

Химический потенциал μ_i является частным случаем парциальных молярных величин \bar{X}_i , определяемых уравнением (2.7)

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} . \quad (2.7)$$

С этой точки зрения μ_i является парциальным молярным изобарно-изотермическим потенциалом \bar{G}_i . Парциальные молярные величины широко применяются в химической термодинамике растворов и позволяют сохранить простоту термодинамических соотношений в случае систем с переменной концентрацией компонентов. Для чистых жидких и твердых веществ парциальные молярные величины равны молярным величинам. К их числу относятся, например, уже известные нам величины $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , C_p° .

С учетом (2.6) уравнение (2.3) можно записать в форме, учитывающей в явном виде химическую составляющую характеристической функции $G(P, T, n_i)$:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i d n_i . \quad (2.8)$$

При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получаем

$$dG = \sum_i \mu_i d n_i , \quad (2.9)$$

т.е. в этих условиях изменение G определяется химическими превращениями компонентов системы. Таким образом, мы получаем общий критерий для определения направления химической реакции не только в стандартных условиях (уравнение 1.113), но и при любых парциальных давлениях компонентов. Для этого нам нужно получить зависимость μ_i от давления и от температуры.

Для дальнейшего рассмотрения химического равновесия нам необходимо также получить, исходя из уравнения (2.9), ещё одно термодинамическое соотношение. Проинтегрируем это уравнение при условии, что химические потенциалы всех компонентов остаются постоянными (это означает, что постоянны P , T и концентрации всех веществ). Получаем

$$G = \sum_i \mu_i n_i . \quad (2.10)$$

Таким образом, изобарно-изотермический потенциал системы, состоящей из какого-то количества химических веществ, может быть определен как сумма (по всем компонентам системы) произведений химического потенциала каждого компонента на число молей этого компонента в данной системе. Это уравнение будет нами

использовано для вывода важнейшего термодинамического уравнения, описывающего химическое равновесие – уравнения изотермы химической реакции.

Зависимость химического потенциала от температуры и давления

Продифференцируем μ_i (уравнение 2.6) по давлению при условии постоянства двух других параметров (T и n):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}\right)_{T,n}. \quad (2.11)$$

В соответствии с теоремой высшей математики, величина частной производной функции многих переменных не зависит от порядка дифференцирования. Изменим порядок дифференцирования в уравнении (2.11) с соответствующим изменением постоянных параметров:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right)_{P,T,n_j}. \quad (2.12)$$

Для производной $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}$ используем выражение (2.5). Тогда получаем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \bar{V}_i. \quad (2.13)$$

В правой части уравнения (2.13) находится парциальный молярный объем рассматриваемого i -компонента. Для чистых жидких и твердых компонентов он равен, как уже отмечалось выше, молярному объему V_i . Поскольку этот объем является положительной величиной, производная в этом уравнении также положительна, т.е. химический потенциал вещества с увеличением давления возрастает.

Аналогичным образом получаем зависимость химического потенциала от температуры:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}\right)_{P,T,n_j} = -\bar{S}_i. \quad (2.14)$$

Для чистых жидких и твердых веществ парциальная молярная энтропия равна молярной энтропии S_i , которая всегда положительна. Поэтому правая часть уравнения (2.14) отрицательна, и химический потенциал вещества с увеличением температуры уменьшается.

Общий характер зависимости μ_i от P и T показан на рис. 2.1.

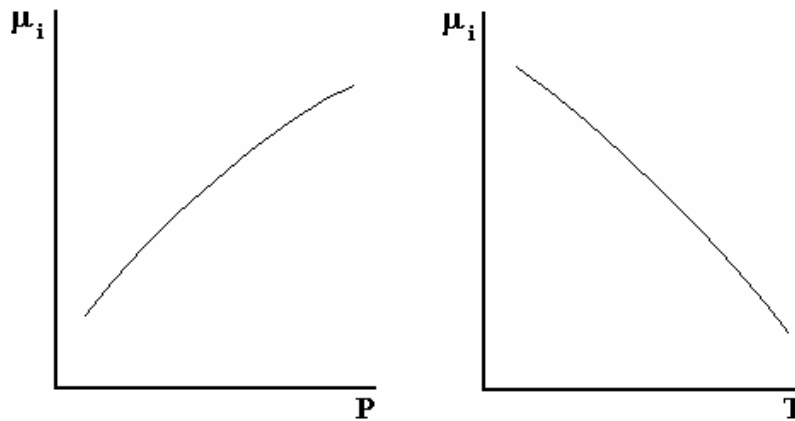


Рисунок 2.1 – Зависимость химического потенциала от давления и температуры

Лекция 11

Химический потенциал идеального газа

Рассмотрим применение уравнения (2.13) для идеальных газов. Напомним, что идеальными считаются такие газы, поведение которых может быть описано уравнением состояния Клапейрона-Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (2.15)$$

где n – число молей газа, а R – универсальная газовая постоянная. Если давление выражено в паскалях, а объем в кубических метрах, то $R = 8,31441$ Дж/моль·К. Если давление выражено в атмосферах, а объем в литрах, то это $R = 0,082057$ л·атм/моль·К.

Очень часто при выводе термодинамических соотношений мы будем записывать уравнение (2.15) для 1 моля газа:

$$PV = RT. \quad (2.16)$$

Отметим некоторые, наиболее важные для нас, свойства идеальных газов. Идеальный газ не «чувствует» присутствия других газов. Поэтому в уравнении (2.16) можно заменить P на P_i , тогда V будет соответствовать молярному объему данного компонента V_i ; в уравнении (2.13) в левой части можно опустить индекс n_i , а в правой – заменить \bar{V}_i на молярный объем:

$$V_i = \frac{RT}{P_i}. \quad (2.17)$$

Точно так же можно заменить производную $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T$ на производную $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i}\right)_T$,

поскольку свойства идеального газа зависят только от его собственного парциального давления P_i (и от температуры). Отметим, что энтальпия идеального газа и его внутренняя энергия также зависят только от температуры и не зависят от давления. Поэтому при расширении идеального газа без совершения работы его температура не должна изменяться.

Итак, зависимость химического потенциала идеального газа от его парциального давления даётся (при $T = const$) дифференциальным уравнением

$$d\mu_i = \frac{RT dP_i}{P_i}. \quad (2.18)$$

Интегрируем это уравнение в пределах от μ_i° (стандартный химический потенциал идеального газа – при его стандартном парциальном давлении 1 атм) до μ_i при некотором давлении P_i , и от стандартного давления 1 атм до P_i (атм). В итоге получаем

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i / 1(\text{атм}). \quad (2.19)$$

Величина μ_i° постоянна при постоянной температуре и не зависит, по определению, от общего давления газа P и от парциального давления компонента P_i , однако зависит от температуры.

В уравнении (2.19) обычно опускают величину 1 (атм) в знаменателе и пишут это уравнение в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i. \quad (2.20)$$

Однако при использовании этого уравнения необходимо всегда помнить, что, во-первых, величина P_i должна быть численно равна давлению в атмосферах, а во-вторых, под знаком логарифма в уравнении (2.20) стоит безразмерная величина – относительное парциальное давление компонента, взятое по отношению к стандартному давлению $P^\circ = 1$ атм.

Химический потенциал компонента в идеальном растворе

Для того, чтобы получить зависимость химического потенциала компонента в идеальном жидком растворе от его концентрации, воспользуемся соответствующим уравнением для идеального газа. Выразим P_i в уравнении (2.20) через молярную долю данного компонента в газовой смеси N_i и общее давление P :

$$P_i = PN_i, \\ \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i = (\mu_i^\circ + RT \ln P) + RT \ln N_i. \quad (2.21)$$

Здесь выражение в скобках постоянно при заданной температуре T и постоянном давлении P ; обозначим эту константу через μ_i^* . При этих условиях можно записать:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln N_i. \quad (2.22)$$

Примем, что для идеальных растворов выражение для зависимости химического потенциала от концентрации N_i имеет такой же вид, как и для идеальных газов. В этом случае можно записать

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln N_i = \mu_{0i} + RT \ln N_i. \quad (2.23)$$

Смысл стандартной составляющей μ_{0i} очевиден – это химический потенциал чистого жидкого компонента ($N_i = 1$). При этом обычно подразумевается, что $P = 1$ атм, т.е. строго говоря, следовало бы писать эту константу в виде μ_{0i}° . В такой же форме (μ_{0i}) мы будем писать и химический потенциал чистых твердых веществ.

Химический потенциал компонента можно также выразить через его молярную концентрацию C_i или моляльную концентрацию m_i , поскольку все виды концентрации растворов взаимосвязаны между собой. В этом случае стандартная составляющая химического потенциала будет также иметь простой смысл – это

химический потенциал компонента при соответствующей концентрации, равной единице.

Химический потенциал компонента в неидеальных системах

Для процессов в неидеальных растворах, как и в случае неидеальных газов, вместо концентрации обычно используется другая переменная (по Льюису) – активность (a_i), которая связана с концентрацией через коэффициент активности:

$$a_i = N_i \gamma_i \quad (a_i = m_i \gamma_i', \quad a_i = C_i \gamma_i''). \quad (2.24)$$

По своему смыслу активность – это исправленная концентрация, учитывающая отклонения в поведении рассматриваемой системы от идеальных жидких растворов или газовых смесей. Это такая величина, подстановка которой в простые по форме уравнения типа (2.20) и (2.23) дает правильные величины химического потенциала:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (2.25)$$

Коэффициент активности γ_i (γ_i' или γ_i'') показывает степень отклонения в поведении рассматриваемой системы от идеальности. При малых концентрациях (давлениях) поведение веществ приближается к идеальному, а коэффициент активности стремится к единице.

В концентрированных растворах активность может сильно отличаться от концентрации, а для электролитов эти отклонения наблюдаются уже для весьма разбавленных растворов. Поэтому, строго говоря, в качестве истинной характеристики состояния вещества в растворе необходимо использовать его активность a_i . Однако для приближенных расчетов при не очень высоких концентрациях часто используют законы идеальных жидких растворов и газовых смесей, а в случае необходимости вносят соответствующие поправки. Поэтому при рассмотрении химических и фазовых равновесий мы очень часто будем использовать простейшие уравнения (2.20) и (2.23).

Для чистых жидких и твердых веществ активность постоянна и принимается равной единице.

Для описания свойств реальных газов при высоких давлениях и низких температурах Льюис в начале XX в. ввёл переменную, которая используется в уравнениях химической термодинамики вместо парциального давления. Эта переменная называется фугитивностью, или летучестью (f_i). Её можно определить как исправленное парциальное давление:

$$f_i = P_i \gamma_i, \quad (2.26)$$

где коэффициент активности γ_i учитывает отклонения в поведении данного компонента от поведения идеального газа. Отметим, что f_i является такой же безразмерной величиной, как и само термодинамическое давление P_i (это относится и ко всем видам концентрации в уравнениях типа 2.25). Тогда для реального газа имеем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (2.27)$$

При высоких давлениях фугитивность может сильно отличаться от давления. Так, для температуры 0°C и давления CO , равного 1200 (атм), $f(\text{CO}) = 2663$ (атм); для температуры 0°C , $P(\text{NH}_3) = 1000$ (атм), $f(\text{NH}_3) = 204$ (атм).

По своему смыслу фугитивность для газов вполне аналогична активности для растворов, поэтому в последнее время всё чаще используют единый термин и для растворов, и для газов – активность.

Лекция 12

Изотерма химической реакции. Константа равновесия

Уравнение изотермы связывает величину ΔG химической реакции (при $T = \text{const}$) с парциальными давлениями, концентрациями или активностями всех ее участников. Поэтому оно является связующим звеном между термодинамикой химической реакции и составом системы, в которой наблюдается эта реакция. Именно изотерма химической реакции позволяет теоретически рассчитать состав химически реагирующей системы с использованием стандартных термодинамических таблиц. При этом важнейшим средством таких расчетов является константа химического равновесия, которая вводится при анализе уравнения изотермы.

Ранее нами было получено уравнение (2.10), которое позволяет выразить изобарно-изотермический потенциал системы через химические потенциалы и число молей всех компонентов. Используя это уравнение, можно получить выражение для ΔG химической реакции, вполне аналогичное уравнениям для расчета энтальпии, теплоемкости и энтропии реакций (уравнения 1.39, 1.57 и 1.87):

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i . \quad (2.28)$$

Как и ранее, здесь суммирование производится по всем веществам – участникам реакции, при этом для всех конечных веществ $\nu_i > 0$, а для исходных $\nu_i < 0$.

Полученное уравнение (2.28) фактически и есть искомое уравнение изотермы химической реакции – нам остается только преобразовать его к виду, удобному для практического использования. Для этого необходимо выразить в явной форме зависимость μ_i от активностей, концентраций или парциальных давлений участников реакции.

Для простоты вывода конечных уравнений будем предполагать, что в рассматриваемой реакции участвуют только чистые твердые или жидкие вещества, а также газообразные вещества, для которых соблюдаются законы идеальных газов. Для первых $\mu_i = \mu_{0i}$ (уравнение 2.23), для вторых $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$ (уравнение 2.20). Поэтому сумма в уравнении (2.28) может быть разделена на две суммы. В первую войдут константы – величины $\nu_i \mu_{0i}$ для всех чистых жидких и твердых веществ, а также величины $\nu_i \mu_i^\circ$ для всех газообразных веществ (начальных и конечных), а во вторую – только слагаемые $\nu_i RT \ln P_i$ для газообразных веществ – участников реакции:

$$\Delta G = \sum (v_i \mu_{0i} + v_i \mu_i^\circ) + \sum v_i RT \ln P_i . \quad (2.29)$$

Первая сумма в этом уравнении постоянна при постоянной температуре. Если принять, что все P_i равны 1, то она равна ΔG° рассматриваемой реакции. Поэтому уравнение (2.29) можно переписать в виде

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \sum v_i RT \ln P_i . \quad (2.30)$$

Последняя сумма может быть преобразована к более удобному виду:

$$\sum v_i RT \ln P_i = \sum RT \ln P_i^{v_i} = RT \sum \ln P_i^{v_i} = RT \ln \prod_i P_i^{v_i} . \quad (2.31)$$

Подставляя полученное выражение в (2.30), будем иметь

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i P_i^{v_i} = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i \frac{P_i^{v_i} \text{ конечн}}{P_i^{v_i} \text{ начальн}} . \quad (2.32)$$

Это и есть окончательное уравнение изотермы химической реакции для рассматриваемого простейшего случая. По смыслу вывода последнее слагаемое в этом уравнении включает в себя парциальные давления всех газообразных участников реакции, которые соответствуют состоянию системы до и после реакции. Оно не включает в свой состав парциальные давления чистых жидких и твердых веществ.

Напомним, что для продуктов реакции $v_i > 0$, а для начальных веществ $v_i < 0$. Поэтому в уравнении (2.32) под логарифмом стоит дробь, числитель которой равен произведению $\prod_i P_i^{v_i}$ для конечных веществ, а знаменатель – аналогичному выражению, в которое входят парциальные давления газообразных начальных веществ.

Полезно помнить, что в уравнениях (2.30), (2.32) и в других вариантах уравнения изотермы множитель $v_i R$ (или остающаяся после преобразований величина R) имеет размерность Дж/К.

Уравнение изотермы (2.32) часто записывается и в несколько иной форме. Предположим, что в рассматриваемой системе установилось равновесие, так что все парциальные давления являются равновесными P_i равн. Тогда $\Delta G = 0$ и можно записать:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \prod_i P_i^{v_i} \text{ равн.} \quad (2.33)$$

Стоящая слева в уравнении (2.33) величина ΔG° (точнее, ΔG_T°) при постоянной температуре является константой, не зависящей ни от общего, ни от парциальных давлений. Поэтому и величина, стоящая справа, также постоянна (при $T = \text{const}$) и не зависит ни от общего, ни от парциальных давлений. Произведение $\prod_i P_i^{v_i} \text{ равн.}$

называется константой химического равновесия и обозначается K_p (константа равновесия, выраженная через парциальные давления P_i):

$$\prod_i P_i^{v_i} \text{ равн.} = K_p. \quad (2.34)$$

Таким образом, основным свойством константы химического равновесия является то, что она постоянна при $T = \text{const}$ и не зависит ни от общего, ни от парциальных давлений.

С учетом (2.34) получаем короткое уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p. \quad (2.35)$$

Именно это уравнение мы будем использовать для расчета равновесия химических реакций по стандартным термодинамическим таблицам. В этом уравнении индекс T при ΔG° часто не пишется, но подразумевается.

Способом, аналогичным изложенному выше, выводится общее уравнение изотермы химических реакций для систем, не подчиняющихся законам идеальных газов и идеальных растворов:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a. \quad (2.36)$$

В этом уравнении вместо парциальных давлений и концентраций используется активность химических компонентов a_i и вводится термодинамическая константа равновесия K_a .

Все практические термодинамические расчеты будут нами выполняться для идеальных систем с использованием уравнения (2.35) и константы равновесия K_p .

Кинетический вывод выражения для константы равновесия

Изложенный выше вывод выражения для константы равновесия K_p основан на строгих термодинамических уравнениях (Вант-Гофф, 1885 г.). Однако существует и другой вывод этого выражения (закона действующих масс) – из кинетических представлений (Гульдберг и Вааге, 1867 г.).

Для простой реакции с участием газообразных веществ



скорость процесса, идущего слева направо, можно выразить уравнением

$$v_1 = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B}, \quad (2.38)$$

а скорость обратного процесса – уравнением

$$v_2 = k_2 C_M^{v_M} C_N^{v_N}. \quad (2.39)$$

Здесь k_1 , k_2 – константы скорости реакций, а $C_A^{v_A}$, $C_B^{v_B}$, $C_M^{v_M}$ и $C_N^{v_N}$ – равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Исходя из определения понятия химического равновесия ($v_1 = v_2$), получаем

$$k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B} = k_2 C_M^{v_M} C_N^{v_N}. \quad (2.40)$$

Из этого уравнения следует

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_M^{\nu_M} C_N^{\nu_N}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}}. \quad (2.41)$$

Так как величины k_1 и k_2 постоянны при определённой температуре и не зависят от C_i , то выражение k_1/k_2 также постоянно при этих же условиях и может быть обозначено как константа химического равновесия K_C , выраженная через концентрации:

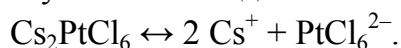
$$K_C = \frac{C_M^{\nu_M} C_N^{\nu_N}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}}. \quad (2.42)$$

Это выражение полностью идентично выведенному ранее уравнению (2.34) (для газов величины C_i пропорциональны P_i).

Однако при более внимательном рассмотрении кинетического вывода такое совпадение оказывается не очень понятным. Дело в том, что в кинетических уравнениях (2.38) и (2.39) в качестве показателей степеней при C_i стоят стехиометрические коэффициенты ν_i . В то же время один из основных принципов химической кинетики говорит о том, что коэффициенты ν_i совпадают с показателями степеней при C_i лишь для элементарных химических реакций, для которых известна их молекулярность. Для реальных процессов, идущих через многочисленные и разнообразные промежуточные стадии, эти показатели степеней при C_i не могут быть равны ν_i . Вместо этого в кинетике используется понятие порядка реакции по данному веществу (n_i) или общего порядка реакции ($n = \sum n_i$). С такой точки зрения появление в уравнении (2.42) коэффициентов ν_i в качестве показателей степеней при C_i , вместо порядков n_i , представляется весьма удивительным.

Вместе с тем кинетический вывод позволяет выявить очень интересную и важную особенность химического равновесия – его динамический характер. В состоянии равновесия химические процессы в системе не прекращаются, они продолжают идти, но с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлении. Этот вывод не может быть сделан на основании законов термодинамики, которые, как мы уже знаем, безразличны к механизму процессов.

Динамический характер химического равновесия можно реально наблюдать в опытах, которые позволяют следить за перемещением молекул и ионов из одной фазы в другую. Проще всего это наблюдать с радиоактивными изотопами, которые имеют практически одинаковые химические свойства. Например, если к насыщенному раствору мало растворимой соли Cs_2PtCl_6 , содержащей (в растворе и в осадке) только стабильные изотопы цезия, добавить при постоянной температуре немного порошка такой же соли, содержащей радиоактивный изотоп Cs^{134} , то через некоторое время этот изотоп равномерно распределится и по всем частицам твердой фазы, и по раствору. Этот результат прямо указывает на динамический характер равновесия:



Лекция 13

Типы химических реакций с участием газов, их константы равновесия

Химические реакции с участием газов могут быть нескольких типов.

1. Чисто газофазные (гомогенные) реакции, например:

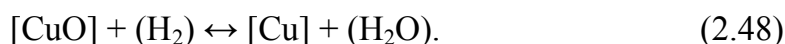


В выражения для K_p этих реакций входят парциальные давления всех участников таких реакций:

$$K_p = \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P(\text{N}_2) \cdot P(\text{H}_2)^3}, \quad (2.45)$$

$$K_p = \frac{P^2(\text{HI})}{P(\text{H}_2) \cdot P(\text{I}_2)}. \quad (2.46)$$

2. Реакции с участием твёрдых веществ (гетерогенные реакции), например:



В выражения для K_p этих реакций также входят только парциальные давления газообразных участников реакции, а активности твёрдых компонентов равны единице:

$$K_p = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2)}, \quad (2.49)$$

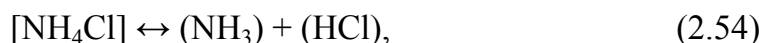
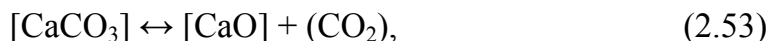
$$K_p = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}. \quad (2.50)$$

3. Процессы парообразования чистых веществ:



Здесь $\{\text{H}_2\text{O}\}$ – жидкая вода (процесс испарения), $[\text{I}_2]$ – твердый иод (процесс сублимации). Для этих реакций K_p включает лишь парциальное давление парообразного вещества (активности чистых жидких и твердых фаз равны единице).

4. Процессы термического разложения:

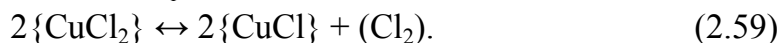


В простейших случаях (реакция 2.53) в газовой фазе присутствуют лишь молекулы одного вещества, и термодинамическое описание этих процессов аналогично процессам парообразования. В более сложных случаях газовая фаза включает 2 и более типов молекул (реакции 2.54 и 2.55):

$$K_p = P(\text{NH}_3) \cdot P(\text{HCl}), \quad (2.56)$$

$$K_p = P^2(\text{SO}_2) \cdot P(\text{O}_2). \quad (2.57)$$

5. Реакции с участием конденсированных фаз переменного состава (твёрдые и жидкие растворы, расплавы). Сюда относятся процессы испарения из растворов, расплавов и твёрдых фаз переменного состава, а также процессы термического разложения с участием фаз переменного состава, например:



К этому типу реакций можно отнести также процессы адсорбции из газовой фазы на твёрдой поверхности. Константы равновесия этих реакций содержат как парциальные давления газообразных продуктов, так и активности компонентов в твёрдых и жидких фазах переменного состава. Такого типа равновесия, как и реакции, происходящие в конденсированной фазе без образования газообразных веществ, требуют детального учёта природы этих фаз, и нами рассматриваться не будут.

Основы термодинамического расчета равновесия химических реакций

Задача термодинамического расчета химического равновесия может быть разделена на 2 части: во-первых, расчет константы равновесия при заданной температуре по стандартным термодинамическим таблицам; во-вторых, расчет равновесного состава системы, т.е. всех парциальных давлений, а также степени превращения исходных веществ в конечные.

Первая часть задачи решается по-разному, в зависимости от целей расчетов, требуемой точности результатов, характера и полноты имеющихся термодинамических данных. В нашем лабораторном практикуме такие расчеты выполняются с использованием полученных ранее уравнений по следующей схеме:

1) Используя табличные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , C_p° всех веществ – участников реакции рассчитывают термодинамические характеристики реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$ при стандартной температуре 298,15 К.

2) По уравнениям (1.58) и (1.90) рассчитывают $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ при заданной температуре T .

3) Рассчитывают $\ln K_p$ и саму константу K_p по уравнению (2.60), получаемому из уравнений (1.113) и (2.35):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1.113), \quad \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.35),$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}. \quad (2.60)$$

Решение второй части задачи показано ниже на 3-х примерах.

Температурная зависимость давления насыщенного пара

Уравнение (2.60) позволяет рассчитать по термодинамическим таблицам температурную зависимость давления насыщенного пара, поскольку для процессов парообразования $K_p = P$:

$$\ln P = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}. \quad (2.61)$$

При выполнении практических расчетов с использованием этого уравнения необходимо помнить, что величина P выражается в атмосферах. Для того чтобы подчеркнуть это, в уравнении (2.61) вместо P часто пишут P/P° (P° – стандартное давление, равное 1 атм).

Уравнение (2.61) обычно получают путем интегрирования дифференциального уравнения Клаузиуса-Клапейрона, и это будет нами сделано позже. Тогда же будут обсуждаться графики зависимости давления насыщенного пара от температуры в координатах $P - T$ и $\ln P - 1/T$. Однако практическое применение этого уравнения для вычисления давления насыщенного пара удобно рассмотреть сейчас.

Предположим, необходимо вычислить по стандартным термодинамическим таблицам давление насыщенного пара жидкого брома при температуре $-4,4^\circ\text{C}$.

Прежде всего, напишем уравнение реакции процесса испарения жидкого брома:



Константа равновесия этой реакции записывается в виде

$$K_p = P(\text{Br}_2). \quad (2.63)$$

1) Вычисляем величины ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , $\Delta C_{p, 298}^\circ$ реакции (2.62) (индекс г опущен):

$$\Delta H_{298}^\circ = 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) =$$

$$= 1 \text{ моль} \cdot 30,91 \text{ кДж/моль} - 1 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж/моль} = 30,91 \text{ кДж} = 30910 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) =$$

$$= 1 \text{ моль} \cdot 245,37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} - 1 \text{ моль} \cdot 152,21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} = 93,16 \text{ Дж/К (Дж/К)};$$

$$\Delta C_{p, 298}^\circ = 1 \text{ моль} \cdot C_{p, 298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot C_{p, 298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) =$$

$$= 1 \text{ моль} \cdot 36,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} - 1 \text{ моль} \cdot 75,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} = -39,62 \text{ Дж/К (Дж/К)}.$$

2) Для заданной температуры $-4,4^\circ\text{C}$ (268,75 К) получаем:

$$\Delta H_{269}^\circ = 30910 \text{ Дж} + (-39,62 \text{ Дж/К}) \cdot (268,75 \text{ К} - 298,15 \text{ К}) = 32075 \text{ Дж},$$

$$\Delta S_{269}^\circ = 93,16 \text{ Дж/К} + (-39,62 \text{ Дж/К}) \ln \frac{268,75}{298,15} = 97,27 \text{ Дж/К}.$$

При расчетах все окончательные величины округляем по правилу: ΔH_T° – с точностью до ± 1 Дж, ΔS_T° – до $\pm 0,01$ Дж/К, поскольку точность используемых стандартных термодинамических данных не превышает такой погрешности.

3) Подставляя найденные величины ΔH_T° и ΔS_T° в уравнение (2.61), будем иметь

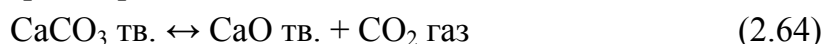
$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{97,27 \text{ Дж/К}}{8,31441 \text{ Дж/К}} - \frac{32075 \text{ Дж}}{8,31441 \text{ Дж/К} \cdot 268,75 \text{ К}} = 11,6990 - 14,3545 = -2,6555.$$

При этих вычислениях мы использовали величину газовой постоянной R , равную $8,31441 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, а ее размерность – Дж/К , в соответствии с пояснениями к уравнению изотермы (2.32).

Найденное значение $\ln P/P^\circ = -2,6555$ соответствует величине $P/P^\circ = 7,030 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, получаем ответы: $P = 7,03 \cdot 10^{-2} \text{ атм} = 53,4 \text{ мм рт. ст.} = 7120 \text{ Па}$.

Расчет химического равновесия для реакций термического разложения

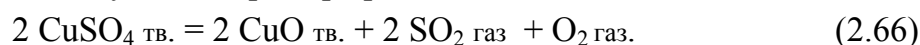
Если в правой части уравнения химической реакции термического разложения твердого вещества имеется только один газообразный продукт (H_2O , O_2 , CO_2 , Cl_2 , Br_2 и т.д.), то расчет полностью аналогичен задаче по вычислению давления насыщенного пара. Например, для реакции



$$K_p = P(\text{CO}_2)/P^\circ, \quad (2.65)$$

и общее давление равно давлению образовавшегося единственного газообразного продукта реакции. Далее при записи констант равновесия через парциальные давления величина P° будет опускаться для упрощения записи уравнений. Необходимо только помнить, что при этом сами парциальные давления численно равны давлению в атмосферах.

Если в правой части уравнения химической реакции термического разложения твердого вещества имеется два газообразных продукта, то расчет несколько более сложен. Рассмотрим этот случай на примере реакции



В этом случае общее давление P представляет собой сумму парциальных давлений SO_2 и O_2 , причем $P(\text{SO}_2) = 2 P(\text{O}_2)$, т.к. по реакции (2.66) на 1 моль O_2 образуется 2 моля SO_2 . Обозначив меньшее давление через x , получаем следующее выражение для константы равновесия реакции (2.66):

$$K_p = P(\text{SO}_2)^2 \cdot P(\text{O}_2) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3. \quad (2.67)$$

Рассчитав по термодинамическим таблицам величину K_p , получаем

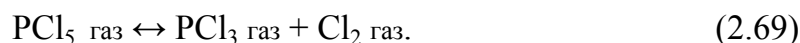
$$x = \sqrt[3]{K_p / 4} \quad (2.68)$$

Тогда общее давление, равное сумме парциальных, будет равно:

$$P_{\text{общее}} = P(\text{SO}_2) + P(\text{O}_2) = 2x + x = 3x \text{ (атм)}.$$

Расчет химического равновесия для газофазовых реакций

В таких реакциях газообразные вещества имеются не только в правой, но и в левой части уравнения. В некоторых из таких реакций в левой и правой части уравнения имеются также и твердые вещества. Однако, как мы видели, их парциальные давления не входят в константу равновесия, поэтому расчеты таких процессов проводятся точно так же, как и для чисто газофазовых реакций. Принципы расчетов поясним на примере конкретной реакции термического разложения газообразного PCl_5 :



Пусть задано начальное давление газообразного PCl_5 (P_0), равное 0,095 атм – это то давление, которое было бы в нашей системе, если бы реакция (2.69) не имела места и всё вещество находилось бы в виде исходных молекул PCl_5 . Константу равновесия при заданной температуре 137,8°C получили равной $5,071 \cdot 10^{-3}$.

Для реакции (2.69) можно записать, что начальное давление PCl_5 равно сумме: равновесное давление $P(\text{PCl}_5)$ (этот пентахлорид остался в системе после наступления равновесия) плюс давление того PCl_5 , который превратился в продукты реакции PCl_3 и Cl_2 . Обозначим последнее $\Delta P(\text{PCl}_5)$, его иногда обозначают также $P(\text{PCl}_5)_{\text{превр}}$. Таким образом, имеем соотношение

$$P_0(\text{PCl}_5) = P(\text{PCl}_5) + \Delta P(\text{PCl}_5). \quad (2.70)$$

Если обозначить за x давление PCl_5 , разложившегося на PCl_3 и Cl_2 , т.е. принять $\Delta P(\text{PCl}_5) = x$, то равновесное давление PCl_5 будет равно:

$$P(\text{PCl}_5) = P_0(\text{PCl}_5) - \Delta P(\text{PCl}_5) = 0,095 - x.$$

Из уравнения реакции (2.69) следует, что $P(\text{PCl}_3) = P(\text{Cl}_2) = x$, т.к. из 1 моля PCl_5 получается 1 моль PCl_3 и 1 моль Cl_2 . Тогда получаем

$$K_p = \frac{P(\text{PCl}_3) \cdot P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)} = \frac{x^2}{0,095 - x} = 5,071 \cdot 10^{-3}. \quad (2.71)$$

Решая это квадратное уравнение, получаем

$$x^2 + 5,071 \cdot 10^{-3} x - 4,81745 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$x = -0,0025355 + \sqrt{(0,0025355)^2 + 4,81745 \cdot 10^{-4}} = 1,956 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, имеем:

$$P(\text{PCl}_3) = P(\text{Cl}_2) = 1,956 \cdot 10^{-2} \text{ атм}, \quad P(\text{PCl}_5) = 7,544 \cdot 10^{-2} \text{ атм}.$$

Для контроля правильности расчетов желательно сразу же проверить соответствие найденных парциальных давлений заданной величине константы равновесия. Подставляем полученные величины парциальных давлений в уравнение для константы равновесия (2.71). Получаем правильную величину $K_p = 5,071 \cdot 10^{-3}$.

Далее находим общее давление:

$$P_{\text{общее}} = P(\text{PCl}_5) + P(\text{PCl}_3) + P(\text{Cl}_2) = 0,1146 \text{ атм}$$

и степень превращения PCl_5 α (это – доля продиссоциировавшего PCl_5):

$$\alpha = 1,956 \cdot 10^{-2} / 0,095 (\cdot 100\%) = 20,59\%.$$

Как влияет изменение давления и температуры на равновесие реакции (2.69)? Ответ на этот вопрос можно получить, применяя к этому равновесию рассмотренный нами ранее принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается таким образом, чтобы уменьшить это воздействие (равновесная система как бы «сопротивляется» изменению своего состояния).

Реакция (2.69) сопровождается увеличением числа газовых молекул, т.е. увеличением давления (при постоянном объеме сосуда с газовой смесью) либо увеличением объема (при постоянном давлении). Поэтому при повышении давления

равновесие реакции (2.69) смещается влево, в сторону уменьшения давления. Наоборот, при понижении давления равновесие смещается вправо, в сторону увеличения степени диссоциации PCl_5 .

Для того чтобы определить влияние температуры на равновесие этой реакции, необходимо знать знак ее теплового эффекта, т.е. ΔH° . В соответствии с результатами термодинамических расчетов эта реакция является эндотермической, т.е. $\Delta H^\circ > 0$. Поэтому с увеличением температуры равновесие реакции (2.69) смещается вправо, в сторону поглощения тепла, а с понижением температуры – влево, в сторону уменьшения степени диссоциации PCl_5 .

Лекция 14

3 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Введенное ранее понятие химического потенциала μ_i (уравнение 2.6) позволяет рассмотреть условия равновесия в гетерогенных системах, когда возможен переход компонентов из одной фазы в другую. Для простейших, однокомпонентных систем такие переходы соответствуют фазовым превращениям вещества.

Мы будем их рассматривать с единых позиций, используя уравнение (2.9) – при постоянной температуре и постоянном давлении изобарно-изотермический потенциал может изменяться только за счет химических превращений или перехода компонентов из одной фазы в другую:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i .$$

При начальном анализе мы будем предполагать, что химические реакции в фазах отсутствуют, т.е. будем учитывать только переход компонентов из одной фазы в другую. В случае необходимости полученные результаты могут быть скорректированы с учетом разнообразных химических превращений вещества (электролитическая диссоциация, ассоциация, комплексообразование и т.п.). Такой учет обычно необходим, например, при рассмотрении процессов экстракции в аналитической химии и химической технологии. Получаемые при этом соотношения часто весьма громоздки и на начальном этапе могли бы затруднить понимание физико-химической сущности явлений и процессов.

На основании полученных при таком обсуждении результатов мы сможем систематически рассмотреть такую важную область физической химии, как диаграммы состояния (диаграммы плавкости, растворимости, кипения).

Условия фазового равновесия и направленности процессов в гетерогенных системах

Выведем условия фазового равновесия и направленности процессов в гетерогенных системах при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ на примере простейшей системы, содержащей 2 фазы – фазу (') и фазу ("). Поскольку мы предполагаем, что химические взаимодействия в нашей системе отсутствуют, каждый компонент может переходить из фазы (') в фазу (") и обратно независимо от других компонентов. Тогда уравнение (2.9) должно быть применимо не только ко всей системе, но и к каждому i -компоненту в отдельности. Таким образом, для любого i -компонента и двух имеющихся фаз можно записать уравнение (2.9) в более простой форме:

$$dG = \mu_i' dn_i' + \mu_i'' dn_i'' . \quad (3.1)$$

Если рассматриваемая система находится в равновесии, то $dG = 0$, и получаем следующее условие равновесия в нашей двухфазной системе:

$$\mu_i' dn_i' + \mu_i'' dn_i'' = 0. \quad (3.2)$$

Если равновесия в системе нет, то возможны самопроизвольные процессы, для которых $dG < 0$, т.е. получаем следующий критерий возможности (направленности) самопроизвольных процессов в нашей гетерогенной системе при $P, T = \text{const}$:

$$\mu_i' dn_i' + \mu_i'' dn_i'' < 0. \quad (3.3)$$

Проанализируем уравнения (3.2) и (3.3) в предположении, что наша система является закрытой, т.е. не обменивается веществом с внешней средой. В этом случае количество вещества в системе постоянно, оно складывается из i -вещества в фазе (') и в фазе (''):

$$n_i = n_i' + n_i'' = \text{const}, \quad (3.4)$$

$$dn_i = dn_i' + dn_i'' = 0. \quad (3.5)$$

Таким образом, получаем

$$dn_i' = - dn_i''. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) имеет простой смысл – если в нашей системе количество компонента в одной фазе увеличится, то ровно на столько же оно уменьшится в другой фазе. Иными словами, количество i -компонента в фазах может изменяться только за счет его перехода из одной фазы в другую. Подставляя это соотношение в уравнение (3.2), получаем

$$\mu_i' dn_i' - \mu_i'' dn_i' = 0 \quad (3.7)$$

(можно было бы выбрать в качестве независимой переменной n_i'' – результаты получились бы такими же).

Далее получаем

$$(\mu_i' - \mu_i'') \cdot dn_i' = 0. \quad (3.8)$$

Как известно, произведение двух величин равно нулю, если хотя бы одна из них равна нулю. Таким образом, уравнение (3.8) может соблюдаться в двух случаях:

– либо $dn_i' = 0$, (3.9)

– либо $(\mu_i' - \mu_i'') = 0$, следовательно, $\mu_i' = \mu_i''$. (3.10)

1. Условие (3.9) означает, что данный компонент никогда не переходит из одной фазы в другую, т.е. такой переход по тем или иным причинам запрещен. Например, фазы могут быть разделены непроницаемой перегородкой. В этом случае ни о каком фазовом равновесии говорить не приходится, и нас этот случай сейчас не будет интересовать.

2. Условие (3.10) соответствует тому случаю, когда вещество может переходить из одной фазы в другую. В этом случае равновесие устанавливается тогда, когда химический потенциал этого компонента одинаков в обеих фазах.

Аналогичным путем получаем критерий направленности процессов в гетерогенной системе путем анализа уравнения (3.3). С учетом (3.6) будем иметь:

$$\mu_i' dn_i' - \mu_i'' dn_i' < 0,$$

$$(\mu_i' - \mu_i'') \cdot dn_i' < 0.$$

Как известно из математики, произведение двух величин меньше нуля, если эти величины имеют разные знаки. Здесь возможны два варианта:

2.1. $(\mu_i' - \mu_i'') < 0$, $dn_i' > 0$ – вещество самопроизвольно переходит из фазы (") в фазу ('), при этом $\mu_i'' > \mu_i'$. Таким образом, в этом случае вещество самопроизвольно переходит из фазы с большим химическим потенциалом (") в фазу с меньшим потенциалом (').

2.2. $(\mu_i' - \mu_i'') > 0$, $dn_i' < 0$ – вещество самопроизвольно переходит из фазы (') в фазу ("), при этом $\mu_i' > \mu_i''$. И в этом случае вещество самопроизвольно переходит из фазы с большим химическим потенциалом (μ_i') в фазу с меньшим потенциалом (μ_i'').

Итак, мы получаем следующие критерии равновесия и направленности процессов в гетерогенной системе, которые могут быть распространены на системы любой степени сложности. Если в гетерогенной системе фазовое равновесие отсутствует, то вещество может самопроизвольно переходить из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом (обратный переход самопроизвольно идти не может). При этом химические потенциалы вещества в этих фазах постепенно сближаются. Этот переход будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы i -компонента во всех фазах не станут одинаковыми – тогда наступает фазовое равновесие (при $P, T = \text{const}$).

Лекция 15

Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса записывается в виде простого уравнения

$$f = K - \Phi + 2, \quad (3.12)$$

где f – число степеней свободы системы, или ее вариантность;

K – количество компонентов в системе;

Φ – число фаз в системе.

Это правило, а точнее надо было бы сказать – закон, является теоретической основой для анализа диаграмм состояния любой степени сложности. Без этого закона было бы очень трудно разобраться в химии многих, даже не очень сложных гетерогенных систем.

Рассмотрим более подробно смысл величин, входящих в уравнение (3.12), а уже затем выведем это уравнение из условия фазового равновесия

Число фаз Φ является самым простым понятием этого уравнения. В системе может быть только одна газовая фаза (при не очень высоких давлениях), несколько жидких (например, вода + бензол + ртуть), множество твердых фаз. Каждая фаза характеризуется видимыми или мысленными границами раздела, определенным химическим составом, постоянными или плавно изменяющимися физическими свойствами. Фаза может состоять из двух или большего количества одинаковых по свойствам частей (дисперсные фазы). Например, 2 куска мела CaCO_3 образуют одну фазу, равно как одной фазой является и порошок мела.

Количество компонентов K (количество независимых компонентов) равно наименьшему количеству веществ, с помощью которых можно охарактеризовать состав любой фазы системы. Одно чистое вещество образует однокомпонентную систему, оно может находиться в одной, двух или трех фазах. Два химически не реагирующих вещества образуют двухкомпонентную систему и т.д.

Для системы, в которой происходит химическая реакция, например, (2.64):



подсчет числа компонентов сложнее. Для характеристики состава любой из фаз этой системы (а их три – CaCO_3 тв., CaO тв. и CO_2 газ) достаточно указать два вещества: CaO и CO_2 , а состав фазы CaCO_3 есть CaO и CO_2 , взятые в соотношении 1:1. В качестве независимых компонентов можно взять и другие вещества, например, CaCO_3 и CaO . Тогда состав газовой фазы можно охарактеризовать как ($\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$). Таким образом, число компонентов в этой системе равно двум (а число фаз – трем).

С другой стороны, если система (2.64) химически «заморожена», т.е. представляет собой совокупность трех химически не взаимодействующих веществ, то ее следует рассматривать как трехкомпонентную. Таким образом, при определении числа компонентов в системе необходимо учитывать все возможные происходящие в ней реакции, а также учитывать условия осуществимости таких реакций. Именно через число компонентов правило фаз учитывает химические превращения в системе.

На практике количество компонентов K подсчитывается как число имеющихся в системе веществ за вычетом числа уравнений связи. В качестве уравнений связи выступают константы химических реакций (если эти реакции реализуются в рассматриваемых условиях) и стехиометрические соотношения в этих реакциях. Рассмотрим подсчет числа компонентов K на некоторых конкретных примерах.

– Для системы (2.64) имеем 3 вещества и одно уравнение связи (константу равновесия этой реакции), поэтому $K = 3 - 1 = 2$. Для этой системы стехиометрическое соотношение $n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2)$ не работает, т.к. число молей важно не само по себе, а в связи с концентрациями или парциальными давлениями компонентов. Поэтому сопоставлять число молей разных веществ можно только при условии, что они находятся в одной фазе.

– Для системы



$K = 3 - 2 = 1$, т.е. система однокомпонентная, т.к. имеются 2 уравнения связи – константа равновесия и стехиометрическое соотношение $P(\text{NH}_3) = P(\text{HCl})$ (предполагается, что NH_3 и HCl появились только как продукты разложения NH_4Cl).

– Если в системе (3.13) предполагается добавлять или удалять одно из газообразных веществ, то стехиометрическое соотношение снимается и систему надо рассматривать как двухкомпонентную.

Число степеней свободы f определяется как число параметров состояния системы (P, T, C_i) которые можно произвольно изменять без изменения числа и природы фаз (часто говорят – без изменения фазового состава системы, хотя под фазовым составом можно понимать и химический состав фаз). Число степеней свободы рассчитывается по уравнению (3.12). Системы бывают невариантные ($f=0$), моновариантные ($f=1$), дивариантные ($f=2$) и т.д.

Число степеней свободы можно подсчитать, если вычесть из общего количества параметров, необходимых для характеристики состояния системы, количество зависимых параметров, т.е. количество уравнений, связывающих эти параметры. При этом, как уже отмечалось выше, химические реакции учитываются при подсчете числа компонентов, а само правило фаз учитывает уравнения связи, появляющиеся за счет имеющихся в системе фазовых равновесий.

Рассмотрим вывод правила фаз, данный Гиббсом для системы любой степени сложности, состоящей из K компонентов и Φ фаз. Общее количество параметров для такой системы может быть подсчитано следующим образом.

В каждой фазе имеется K компонентов, поэтому общее количество независимых концентраций всех компонентов в этой фазе равно, в общем случае, $K - 1$. Мы знаем, например, что для двухкомпонентной системы $N_1 + N_2 = 1$, т.е. независимой является только одна концентрация. Аналогичное соотношение имеем и для многокомпонентных систем:

$$\sum_i N_i = 1. \quad (3.14)$$

Тогда для Φ фаз общее число независимых концентраций компонентов будет равно $(K - 1) \cdot \Phi$. Далее необходимо учесть 2 параметра, характеризующих всю систему в целом – это давление P и температура T . Итак, общее число переменных в рассматриваемой системе равно $(K - 1) \cdot \Phi + 2$.

Необходимо сразу же отметить, что, если состояние системы зависит от большего числа общих параметров, например, от силы электрического или магнитного поля, от гравитации и т.д., то общее число переменных в рассматриваемой системе соответственно увеличится. Увеличится и третье слагаемое в правой части уравнения (3.12).

В соответствии с условием фазового равновесия в гетерогенной системе, в равновесии химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах:

$$\begin{aligned} \mu_1(1) &= \mu_1(2) = \dots = \mu_1(\Phi) \\ \mu_2(1) &= \mu_2(2) = \dots = \mu_2(\Phi) \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_K(1) &= \mu_K(2) = \dots = \mu_K(\Phi). \end{aligned} \quad (3.15)$$

В системе уравнений (3.15) индекс при μ указывает номер компонента, а число в скобках – номер фазы.

В каждой строке системы уравнений (3.15) содержится $\Phi - 1$ независимое равенство. Каждое такое равенство определяет взаимосвязь соответствующих

концентраций (в общем случае – активностей компонентов) и является, таким образом, уравнением связи, уменьшающим число независимых переменных на единицу. Умножая $\Phi - 1$ на количество строк K , получаем общее количество зависимых переменных, равное $(\Phi - 1) \cdot K$.

Таким образом, число степеней свободы рассматриваемой системы получаем равным:

$$f = (K - 1) \cdot \Phi + 2 - (\Phi - 1) \cdot K = K - \Phi + 2,$$

что совпадает с уравнением правила фаз Гиббса (3.12).

Необходимо отметить, что при использовании этого уравнения для систем, у которых какое-то количество параметров зафиксировано, величина постоянного слагаемого уменьшается. В этом случае мы получаем $f_{\text{условн.}}$ – число степеней свободы при заданных условиях:

- если зафиксирован один параметр, например, $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$, то правило фаз необходимо использовать в виде уравнения $f_{\text{условн.}} = K - \Phi + 1$;
- если зафиксированы два параметра, то $f_{\text{условн.}} = K - \Phi$ и т.д.

Правило фаз позволяет сразу же определить метрику диаграмм состояния систем разной сложности, поскольку минимально возможная вариантность системы равна нулю, а минимальное число фаз – одна.

Так, для характеристики состояния однокомпонентной системы необходимо 2 параметра (P и T): $f = 1 - 1 + 2 = 2$. Таким образом, диаграмма состояния однокомпонентной системы плоская, строится в координатах $P - T$.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы характеризуется тремя параметрами (P , T и одна из концентраций): $f = 2 - 1 + 2 = 3$. Такая диаграмма состояния – объемная, для ее построения на плоскости необходимо зафиксировать один из параметров (P , T или одну из концентраций). Соответственно получаем 3 типа диаграмм двухкомпонентных систем на плоскости: $P - N_i(C_i)$ (изотерма), $T - N_i(C_i)$ (изобара), $P - T$ (изопикна). Для последней более подходящим названием является, по-видимому, изодоля.

Полная диаграмма состояния трехкомпонентной системы требует для своего описания уже четырехмерного пространства: $f = 3 - 1 + 2 = 4$. Объемная диаграмма, в основании которой обычно лежит треугольник Гиббса – Розебома (такие диаграммы мы рассмотрим позже), строится чаще всего при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$.

В заключение рассмотрим два примера использования правила фаз.

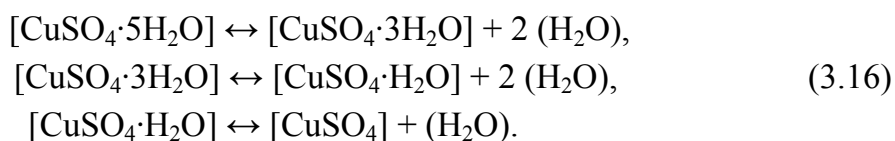
1. В соответствии с правилом фаз, 3 фазы в однокомпонентной системе могут существовать при строго фиксированных давлении и температуре (тройная точка): $f = 1 - 3 + 2 = 0$. Для воды параметры тройной точки таковы: $T = 273,16 \text{ К}$ ($0,01^\circ\text{C}$), $P = 4,58 \text{ мм рт. ст.}$ (609 Па). Необходимо ответить на вопрос – почему в природе мы часто наблюдаем все 3 фазы воды (лед, жидкую воду и ее пар) при самых различных температурах (ледоход на реке и т.п.). Ответ: правило фаз применимо только для систем, которые находятся в термодинамическом равновесии. При наблюдении льда

и воды в природе такое равновесие обычно отсутствует. Например, в теплую погоду лед тает и в равновесных условиях должен исчезнуть; в холодное время года вода должна превратиться в лед, их совместное присутствие – временное, оно определяется кинетикой процессов кристаллизации льда из воды.

2. Необходимо определить, сколько фаз сульфата меди и его гидратов (моно-, три- и пентагидрата) могут одновременно существовать в системе в равновесных условиях.

Система $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ является двухкомпонентной, для характеристики состава любой из фаз достаточно указать содержание CuSO_4 и H_2O . Поэтому максимальное число фаз в этой системе определяется из уравнения $0 = 2 - \Phi + 2$, т.е. $\Phi = 4$; при этом система невариантна – давление и температура строго постоянны. Поясним полученный результат подробнее.

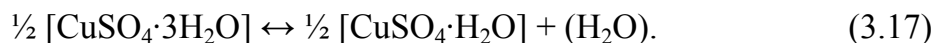
Каждый гидрат находится в равновесии с низшей формой и парами воды:



Для каждой из этих реакций число фаз равно трем (две твердые и одна – водяной пар). Поэтому такие системы моновариантны: $f = 2 - 3 + 2 = 1$. Это означает, что равновесное давление водяного пара в таких системах является функцией температуры (уравнения 2.60 и 2.61), а соответствующие графики имеют вид, показанный на рисунке 3.1 (с. 66).

Когда две такие кривые на графике $P - T$, соответствующие разным реакциям из числа показанных на схеме (3.16), пересекаются, то в точке пересечения, т.е. при строго постоянных величинах P и T , число фаз равно четырем (одна фаза – водяной пар, а три другие фазы – твердые). При этом система оказывается невариантной: $f = 2 - 4 + 2 = 0$. Это означает, что три формы сульфата меди (схема реакций 3.16) могут сосуществовать только при единственных значениях температуры и давления. Одновременное присутствие в системе всех четырех форм сульфата меди в равновесных условиях оказывается невозможным.

Заметим, что при написании уравнений типа (3.16) при выполнении термодинамических расчетов мы чаще всего будем использовать пробег реакции, соответствующий одному молю газообразного вещества:



В заключение напомним еще раз, что, если в рассматриваемой системе не все равновесия типа (3.16) реализуются (условия таковы, что скоростью одного или всех таких процессов можно пренебречь), то приведенные выше рассуждения о числе сосуществующих фаз могут не соответствовать реальным наблюдениям.

Лекция 16

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона устанавливает взаимосвязь между давлением и температурой на кривой сосуществования фаз в однокомпонентной системе.

Таких кривых на диаграмме состояния однокомпонентной системы, по крайней мере, три: жидкость – пар (процесс испарения), твердая фаза – пар (процесс сублимации), жидкость – твердая фаза (процесс плавления). Мы рассмотрим вывод этого уравнения на конкретном примере равновесия жидкость – пар, однако полученные при этом результаты будут иметь общий характер и будут справедливы также для других равновесий. Общий вид зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры показан на рис. 3.1.

Предположим, что для чистого компонента жидкость и насыщенный пар находятся в равновесии при температуре T_1 , тогда давление равно P_1 . В этом случае для равновесия



имеем

$$\mu_{\text{жидк}} = \mu_{\text{пар}} \quad (3.19)$$

Изменим температуру на бесконечно малую величину dT , тогда давление также изменится на бесконечно малую величину dP . Понятно, что для того, чтобы мы остались на кривой сосуществования фаз, это изменение давления должно быть строго определенным. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона как раз и устанавливает соотношение между изменением dP и изменением dT вдоль кривой равновесия фаз.

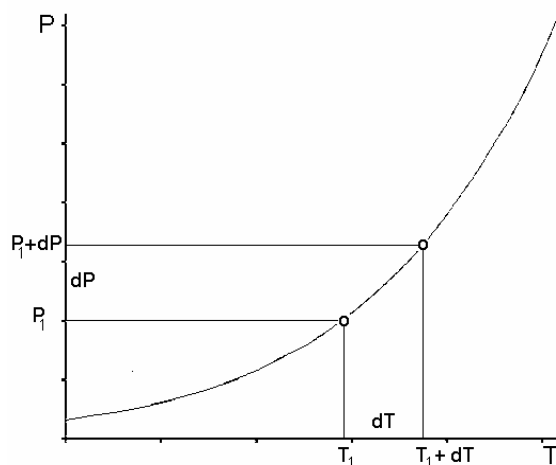


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость давления насыщенного пара

Химические потенциалы жидкости и пара при этом также изменятся – на $d\mu_{\text{жидк}}$ и $d\mu_{\text{пар}}$. Для нового равновесия можем записать

$$\mu_{\text{жидк}} + d\mu_{\text{жидк}} = \mu_{\text{пар}} + d\mu_{\text{пар}} \quad (3.20)$$

Сравнивая уравнения (3.19) и (3.20), получаем

$$d\mu_{\text{жидк}} = d\mu_{\text{пар}} \quad (3.21)$$

Таким образом, для того, чтобы при изменении температуры и давления мы остались на кривой сосуществования фаз, химический потенциал жидкости и пара должен изменяться одинаково. Уравнение (3.21) является тем искомым критерием, который определяет соотношение между величинами dP и dT вдоль кривой

равновесия фаз. В нем фактически заложена основная идея уравнения Клаузиуса – Клапейрона, которое мы получим, преобразовывая это уравнение.

Для этого необходимо, прежде всего, получить выражение для полного дифференциала химического потенциала компонента μ как функции P и T . При этом используем уравнения (2.13) и (2.14):

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT. \quad (3.22)$$

Тогда получаем для чистого компонента

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P dT = V_i dP - S_i dT. \quad (3.23)$$

В уравнении (3.23) V_i и S_i – молярный объем и молярная энтропия чистого компонента.

Применим полученное уравнение к жидкой и газообразной фазам компонента, тогда из уравнения (3.21) получаем

$$V_{\text{жидк}} dP - S_{\text{жидк}} dT = V_{\text{пар}} dP - S_{\text{пар}} dT. \quad (3.24)$$

В уравнении (3.24) $S_{\text{жидк}}$, $S_{\text{пар}}$ – молярные величины энтропии жидкости и пара, а $V_{\text{жидк}}$, $V_{\text{пар}}$ – молярные объемы жидкости и пара.

Далее имеем:

$$\begin{aligned} (S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}}) dT &= (V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк}}) dP, \\ S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}} = \Delta S, \quad V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк}} &= \Delta V, \end{aligned}$$

где ΔS – изменение энтропии в процессе испарения (3.18) (или коротко – энтропия испарения), а ΔV – изменение молярного объема в процессе испарения.

Теперь мы, наконец, получаем искомое уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{равн}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.25)$$

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона может быть получено в такой форме для любого фазового равновесия и поэтому имеет общий характер. В этом уравнении индекс (равн) означает, что производная берется вдоль кривой равновесного сосуществования фаз (рисунок 3.1). Обычно этот индекс для краткости записи формул опускается, но о нем всегда необходимо помнить. Это уравнение справедливо для любого количества вещества – необходимо только, чтобы величины ΔS и ΔV относились к его одинаковому количеству. При этом условии частное $\Delta S/\Delta V$, очевидно, не зависит от числа молей вещества.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем

На рис. 3.2 представлен общий вид диаграммы состояния однокомпонентной системы, которую мы проанализируем с использованием уравнения Клаузиуса – Клапейрона (3.25) и правила фаз Гиббса (3.12).

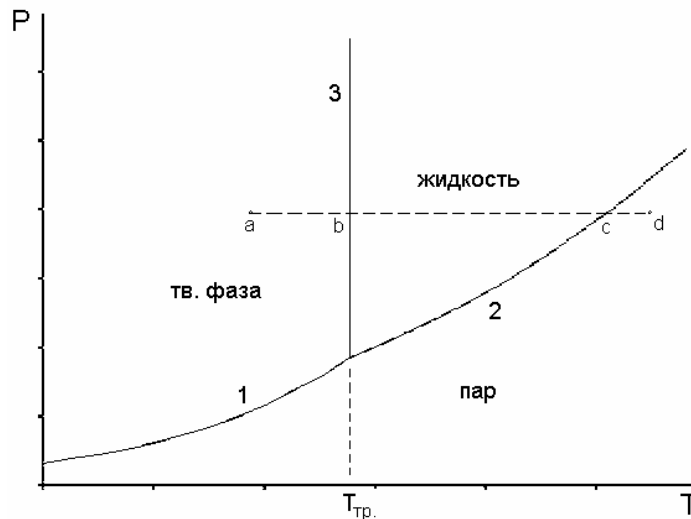


Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния однокомпонентной системы

На этом рисунке показаны 3 линии монвариантных равновесий:

- 1) равновесие твердая фаза – пар (кривая сублимации);
- 2) равновесие жидкость – пар (кривая испарения);
- 3) равновесие жидкость – твердая фаза (кривая плавления).

На этих линиях $\Phi = 2$ и $f = 1 - 2 + 2 = 1$, каждой температуре соответствует строго определенная величина давления насыщенного пара (кривые 1 и 2). Эти линии разделяют всю диаграмму на 3 поля (жидкость, пар, твердая фаза). В пределах каждого поля $\Phi = 1$, $f = 1 - 1 + 2 = 2$, т.е. система дивариантна.

Все три линии пересекаются в одной точке (тройная точка), здесь $\Phi = 3$, $f = 1 - 3 + 2 = 0$, система нонвариантна. Это означает, что все 3 фазы могут находиться в равновесии лишь при строго постоянных величинах температуры и давления.

Обращает на себя внимание разный наклон рассматриваемых линий – в тройной точке наблюдается уменьшение тангенса угла наклона $\frac{dP}{dT}$ при переходе от кривой сублимации 1 к кривой испарения 2. Для объяснения этого общего явления используем уравнение Клаузиуса – Клапейрона (3.25). В равновесии имеем:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0,$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (3.26)$$

Уравнение (3.26) часто используется для вычисления энтропии процессов по известной энтальпии и наоборот. Так, для процессов плавления и испарения оно может быть записано следующим образом:

$$\Delta_{\text{плавл}} S = \frac{\Delta_{\text{плавл}} H}{T_{\text{плавл}}}, \quad (3.27)$$

$$\Delta_{\text{исп}} S = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{исп}}} \quad \text{и} \quad \Delta_{\text{исп}} S^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}}{T_{\text{кип}} (P = 1 \text{ атм})}. \quad (3.28)$$

Во втором уравнении (3.28) индекс (°) соответствует стандартному давлению 1 атм (нормальная точка кипения вещества). Аналогично записывается и уравнение для процесса сублимации.

Подставим уравнение (3.26) в уравнение (3.25). Тогда, опуская индексы, получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (3.28)$$

В такой форме уравнение Клаузиуса – Клапейрона используется даже чаще, чем в виде уравнения (3.25).

Рассмотрим процессы парообразования вблизи тройной точки ($T \pm dT$). В этом случае ΔV для процессов испарения и сублимации очень близки, а вся разница в наклоне $\frac{dP}{dT}$ связана с изменением величины ΔH при переходе от процесса сублимации к испарению (уравнение 3.28). В соответствии с законом Гесса, для последовательности процессов



можем написать

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{плавл.}} \quad (3.30)$$

Поэтому для любого вещества $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$, и в точке плавления вещества на кривых $P - T$ наблюдается излом – наклон $\frac{dP}{dT}$ уменьшается при переходе от линии 1 (рисунок 3.2) к линии 2.

Другой интересный факт – линия плавления 3 на рис. 3.2 в выбранном масштабе идет почти вертикально вверх. Это может быть также объяснено с использованием уравнения Клаузиуса – Клапейрона (3.28). Величины ΔH в этом уравнении для всех трех линий на этом рисунке, конечно, различаются, однако далеко не в такой степени, чтобы объяснить столь резкое увеличение крутизны линии плавления по сравнению с линиями испарения и сублимации. Основная причина этого – в величинах $\Delta_{\text{исп}}V$, $\Delta_{\text{субл}}V$ и $\Delta_{\text{плавл}}V$.

Молярный объем жидкости и твердой фазы различается мало, однако молярный объем пара несравненно больше. Это можно показать на примере воды. При температуре 0°C плотность жидкой воды равна 0,99987 г/см³, поэтому ее молярный объем равен 1,802·10⁻² л; плотность льда равна 0,917 г/см³, тогда его молярный объем равен 1,965·10⁻² л; плотность пара равна 4,85·10⁻⁶ г/см³, тогда его молярный объем равен 3,71·10³ л. Таким образом, ΔV процессов парообразования превышает ΔV процесса плавления на несколько порядков. Поэтому тангенс угла наклона линии плавления $\frac{dP}{dT}$ на рис. 3.2 также на несколько порядков больше, чем для линий 1 и 2.

С увеличением давления насыщенного пара молярный объем пара быстро уменьшается. Его можно вычислить по уравнению Клапейрона – Менделеева. При $P = 1$ атм (температура кипения 100°C) молярный объем газообразной воды будет составлять около 30 л, поэтому даже в этих условиях $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{жидк}}$.

Кривая плавления имеет ещё одну интересную особенность – ее наклон $\frac{dP}{dT}$, в отличие от процессов парообразования, может быть не только положительной величиной, но и отрицательной. Для большинства веществ $\Delta V = (V_{\text{жидк}} - V_{\text{тв}}) > 0$, т.к. плотность вещества при плавлении обычно уменьшается. Поэтому для большинства веществ с повышением давления температура плавления также повышается. Лишь для небольшого числа веществ, в том числе воды, наблюдается обратная картина: $\Delta V = (V_{\text{жидк}} - V_{\text{тв}}) < 0$, и с повышением давления температура плавления льда (обычного) понижается. Наоборот, при снижении давления температура плавления льда повышается – именно поэтому тройная точка воды (609 Па) лежит выше 0°C ($0,01^{\circ}\text{C}$).

Лекция 17

Рассмотрим на примере рис.3.2, какие фазовые превращения наблюдаются в однокомпонентной системе при перемещении фигуративной точки по этой диаграмме (фигуративная точка характеризует состояние системы в целом и в двухкомпонентных системах часто не совпадает с составом имеющихся фаз). Предположим, начальное состояние системы (лёд) обозначено точкой (а), а конечное (пар) – точкой (d). Перемещение $a \rightarrow d$ происходит путем нагревания системы при постоянном давлении. Поэтому при использовании правила фаз Гиббса будем подсчитывать условные степени свободы $f_{\text{усл}}$, соответствующие условию $P = \text{const}$: $f_{\text{усл}} = 1 - \Phi + 1$.

В точке (а) $f_{\text{усл}} = 1 - 1 + 1 = 1$, система условно моновариантна, имеется только одна степень свободы – можем произвольно изменять только температуру. При пересечении линии плавления в точке (b) появляется вторая фаза – лед плавится при постоянной температуре, зависящей от выбранной величины P , $f_{\text{усл}} = 0$. Температура больше не может повышаться, несмотря на продолжающийся подвод тепла, которое идет на плавление льда. Повышение температуры может начаться только тогда, когда исчезнет последний кусочек льда и система снова станет однофазной (жидкая вода). Нагревание жидкой воды будет продолжаться до точки (с) – здесь опять будет наблюдаться температурная остановка, связанная с кипением воды при заданном давлении, $f_{\text{усл}} = 0$. После полного испарения воды пар будет нагреваться до выбранной температуры в точке (d).

Подходы, изложенные выше при рассмотрении диаграмм состояния однокомпонентных систем, в полной мере применимы и к диаграммам состояния двухкомпонентных систем (диаграммы жидкость – пар и диаграммы плавкости).

Давление насыщенного пара чистых веществ

Продолжим анализ уравнения Клаузиуса – Клапейрона (3.28) для процессов парообразования. Наша задача – получить интегральное уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара вещества (на примере процесса испарения).

Ранее уже было показано, что в выражении $\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{жидк}}$ при не очень высоких давлениях (до нескольких атмосфер) $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{жидк}}$, и последней величиной можно в большинстве случаев пренебречь. Подставим в уравнение (3.28) выражение для молярного объема пара, который будем считать подчиняющимся законам идеальных газов:

$$V = \frac{RT}{P}. \quad (3.31)$$

Это предположение обычно также хорошо оправдывается при невысоких давлениях (1 атм и ниже). Тогда будем иметь

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H}{RT^2}. \quad (3.32)$$

Необходимо помнить, что уравнение (3.32), в отличие от уравнений (3.25) и (3.28), относится к одному молю вещества (это следует из уравнения 3.31).

Далее преобразуем уравнение (3.32):

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (3.33)$$

и берем неопределенный интеграл. Получаем

$$\ln P = \text{const} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (3.34)$$

Смысл константы интегрирования в уравнении (3.34) можно выявить, если задать граничное условие: $P = 1$ (атм) при $T = T_{\text{кип}}$ (нормальная температура кипения). В этом случае

$$\text{const} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT_{\text{кип}}} = \frac{\Delta S_T^\circ}{R}. \quad (3.35)$$

В итоге получаем уравнение

$$\ln P = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}, \quad (3.36)$$

которое, по смыслу его вывода, строго справедливо в одной точке – при нормальной температуре кипения. Это уравнение полностью аналогично выведенному нами ранее из изотермы химической реакции уравнению (2.61).

В нешироком интервале температур часто принимают, что ΔH_T° и ΔS_T° постоянны, т.е. что ΔC_p° процесса испарения равно нулю. Тогда уравнение (3.36) представляет собой уравнение прямой линии в координатах $\ln P - 1/T$ (или, что то же самое, $\ln P/P^\circ - 1/T$, как в комментарии к уравнению 2.61):

$$\ln P = A - \frac{B}{T}, \quad (3.37)$$

где $A = \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$, $B = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}$.

Пример такого графика приведен на рис.3.3.

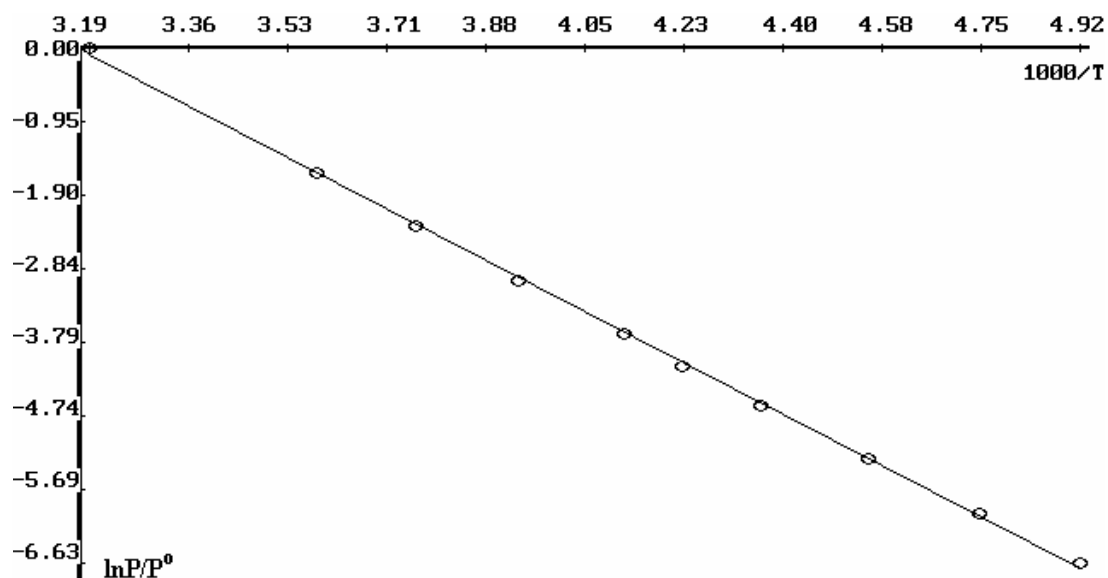


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость давления насыщенного пара PCl_3 в координатах $\ln P/P^\circ - 1000/T$

При необходимости получения более точных результатов принимают, что для процесса парообразования $\Delta C_p^\circ = \text{const}$. В этом случае уравнение (3.37) с двумя параметрами превращается в уравнение с тремя параметрами:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T. \quad (3.38)$$

По условиям его вывода все 3 константы этого уравнения имеют четкий термодинамический смысл.

Это уравнение можно также рассматривать как удобное по форме эмпирическое уравнение, позволяющее подобрать константы A, B и C для наиболее точного описания температурной зависимости давления насыщенного пара вещества.

В самых точных работах принимают $\Delta C_p^\circ = a + bT$. Тогда получают уравнение с четырьмя параметрами:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T + DT. \quad (3.39)$$

Коэффициенты этого уравнения также имеют четкий термодинамический смысл, однако при обработке экспериментальных результатов их можно рассматривать и как эмпирические коэффициенты.

Часто используется для описания температурной зависимости давления насыщенного пара веществ, особенно органических, уравнение Антуана:

$$\ln P = A - \frac{B}{t + C}. \quad (3.40)$$

Это уравнение, как и (3.38), содержит 3 эмпирические константы А, В и С. Если $C = 273,15$, то это уравнение превращается в уравнение (3.37).

Для описания температурной зависимости давления насыщенного пара предложены многие десятки других эмпирических уравнений, в особенности при повышенных давлениях.

Давление насыщенного пара над растворами

Рассмотрим равновесие жидкий раствор \leftrightarrow пар в системе, образованной двумя летучими веществами. Во всех случаях будем предполагать, что пар подчиняется законам идеальных газов, т.е. химический потенциал газообразных компонентов выражается уравнением (2.20).

Идеальные растворы, закон Рауля

Предположим, что и раствор является идеальным, т.е. химический потенциал компонентов в растворе выражается уравнением (2.23). Тогда для i -компонента будем иметь следующее условие фазового равновесия:

$$\mu_i \text{ раствор} = \mu_i \text{ пар}. \quad (3.41)$$

Подставим в это равенство выражения для химического потенциала компонента в идеальном растворе (2.23) и в паре (2.20):

$$\mu_{0i} + RT \ln N_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i. \quad (3.42)$$

Здесь P_i – давление насыщенного пара i -компонента над раствором, а N_i – его молярная доля в растворе.

Равенство, аналогичное (3.42), можно написать также для чистого компонента:

$$\mu_{0i} = \mu_i^\circ + RT \ln P_{0i}. \quad (3.43)$$

Здесь P_{0i} – давление насыщенного пара чистого жидкого i -компонента.

Вычтем почленно уравнение (3.43) из уравнения (3.42). Тогда величины стандартных потенциалов сокращаются и получаем

$$RT \ln P_{0i} + RT \ln N_i = RT \ln P_i. \quad (3.44)$$

Сокращая на RT и потенцируя, получаем окончательно

$$P_i = P_{0i} \cdot N_i. \quad (3.45)$$

Уравнение (3.45) – закон Рауля, который определяет летучесть компонентов для идеального раствора. Например, для двухкомпонентной идеальной системы, образованной летучими компонентами А и В, будем иметь:

$$P_A = P_{0A} \cdot N_A \quad \text{и} \quad P_B = P_{0B} \cdot N_B. \quad (3.46)$$

Реальные растворы

В случае реальных растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля – положительные (парциальные давления и общее давление выше, чем по закону Рауля) или отрицательные. Знак этих отклонений можно связать с особенностями

межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе. Например, если взаимодействие молекул компонентов друг с другом сильнее, чем молекул в чистых компонентах, то можно, очевидно, ожидать отрицательных отклонений от закона Рауля. При этом речь совсем не обязательно идет об образовании определенных химических соединений в растворе, хотя последнее тоже не исключается.

Уравнение (3.45) для реальных растворов можно переписать в форме

$$P_i = P_{0i} \cdot a_i, \quad (3.47)$$

где a_i – активность данного компонента в растворе (уравнение 2.24). Поэтому, измеряя давление насыщенного пара летучего компонента над раствором, можно определить его активность:

$$a_i = \frac{P_i}{P_{0i}}. \quad (3.48)$$

Зависимость парциального давления от состава идеального и реального раствора будет показана позже, когда мы познакомимся с осью составов в двухкомпонентной системе (рис. 3.7 и 3.8). В области составов, примыкающей к чистому летучему i -компоненту, для него всегда соблюдается закон Рауля. Это естественно, т.к. влиянием молекул другого компонента в этой области составов можно пренебречь (строго – при $N_i \rightarrow 0$).

Закон Генри

Можно показать, что в области концентраций, в которой для растворителя (компонент 1) соблюдается закон Рауля, для растворенного вещества 2 также наблюдается пропорциональность между его парциальным давлением и концентрацией (закон Генри):

$$P_2 = K \cdot N_2. \quad (3.49)$$

Здесь K – константа Генри. Она соответствует тому давлению, которое имел бы чистый компонент 2, если бы взаимодействие между его молекулами было таким же, как и взаимодействие молекул 2 с 1 вблизи чистого компонента 1.

Закон Генри часто соблюдается для газов, поскольку их растворимость в жидкостях обычно невелика.

Зависимость парциального давления от состава неидеального раствора и области применимости законов Рауля и Генри будут показаны позже (рис. 3.8).

Состав насыщенного пара над растворами

Используя уравнения (3.46), можно вывести уравнение для определения состава насыщенного пара в рассматриваемой идеальной системе. Состав пара N'_B может быть определён как

$$N'_B = \frac{n'_B}{n'_A + n'_B} = \frac{P_B}{P_A + P_B}, \quad (3.50)$$

где n'_i равно числу молей каждого компонента в определенном объеме пара. Подставляя в это уравнение парциальные давления из уравнений (3.46), получаем зависимость состава насыщенного пара от состава равновесного с ним раствора:

$$N'_B = \frac{P_{0B} \cdot N_B}{P_{0B} \cdot N_B + P_{0A} \cdot N_A} = \frac{N_B}{N_B + \frac{P_{0A}}{P_{0B}} \cdot N_A}. \quad (3.51)$$

Итак, даже для идеальных растворов состав пара N'_B может быть равен составу раствора N_B только при условии, что $P_{0A} = P_{0B}$ (в этом случае знаменатель уравнения 3.51 равен единице). Этот случай реализуется на практике для природной смеси изотопов элементов, входящих в состав рассматриваемых веществ. Для всех элементов, за исключением водорода, разделение изотопов при перегонке раствора не происходит, т.к. давление насыщенного пара веществ, имеющих молекулы с разными изотопами, практически одинаково. Лишь для соединений водорода, например, для воды, может наблюдаться очень небольшой эффект разделения, поскольку массы изотопов водорода (H, D, T) относительно сильно различаются – $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$, $M(\text{HDO}) = 19$, $M(\text{HTO}) = 20$.

Если $P_{0A} > P_{0B}$, то знаменатель уравнения (3.51) больше единицы. Следовательно, $N'_B < N_B$ – пар обогащен компонентом А, т.е. более летучим компонентом.

Если $P_{0A} < P_{0B}$, то знаменатель уравнения (3.51) меньше единицы, $N'_B > N_B$ и пар обогащен компонентом В, т.е. опять более летучим компонентом.

Итак, мы получили I закон Коновалова в его простейшей формулировке – пар обогащен более летучим компонентом. Точная формулировка этого закона, которая справедлива для любых систем раствор – пар, в том числе с азеотропом (мы их рассмотрим позже), дается следующим образом: пар обогащен тем компонентом, добавление которого к раствору повышает общее давление насыщенного пара (или соответственно снижает температуру кипения раствора).

Лекция 18

Коллигативные свойства растворов

Свойства растворов, зависящие от размера частиц растворенного вещества, т.е. от его молярной массы M , называются коллигативными. Поэтому они часто используются для определения M , т.е. для характеристики состояния растворенного вещества в растворе. Мы кратко рассмотрим следующие коллигативные свойства:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора;
- осмотическое давление.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором

Три первых свойства удобно рассмотреть на основе графиков температурной зависимости давления насыщенного пара растворителя над раствором (рис. 3.4), аналогичных графикам, изображенным на рис. 3.1 для чистых веществ.

Будем для простоты предполагать, что растворенное вещество (компонент 2) не летуче, поэтому общее давление над раствором будет равно давлению насыщенного пара растворителя (компонент 1). Тогда для понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором получаем, с использованием закона Рауля (3.45), следующее уравнение:

$$\Delta P = P_{01} - P_{01} \cdot N_1 = P_{01} \cdot (1 - N_1) = P_{01} N_2. \quad (3.52)$$

Таким образом, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально концентрации растворенного вещества.

Если мы измерили величину ΔP для раствора с известной массовой концентрацией растворенного вещества, то, зная P_{01} , находим N_2 и можем определить молярную массу этого вещества:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad (3.53)$$

поскольку в правой части этого уравнения известны все величины (m_1 , m_2 и M_1), кроме M_2 .

Повышение температуры кипения раствора

На рис. 3.4 показано изменение температуры кипения (и температуры кристаллизации растворителя из раствора) по сравнению с чистым растворителем.

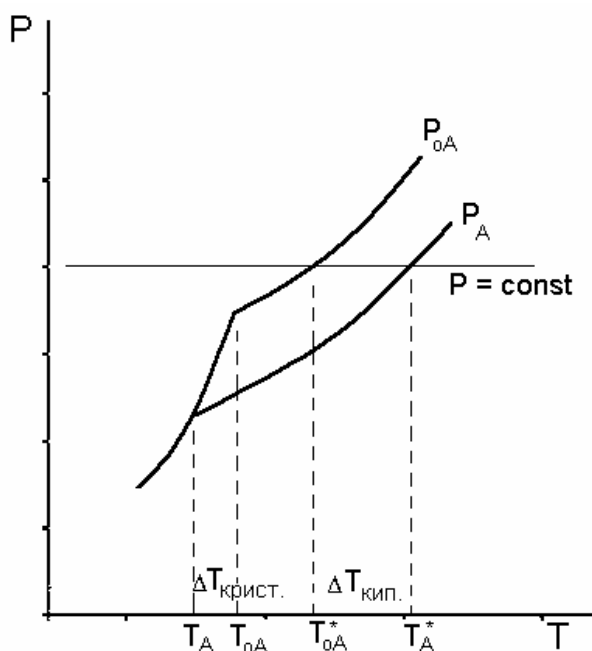


Рисунок 3.4 – Изменение температуры кипения и температуры кристаллизации растворителя из раствора по сравнению с чистым растворителем

Здесь линия P_{0A} – температурная зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя А, линия P_A – то же самое, но для раствора ($P_A = P_{0A} \cdot N_A$). При $P = \text{const}$ температура кипения растворителя равна T_{0A}^* , а раствора – T_A^* . Видно, что температура кипения раствора повышается на величину $\Delta T_{\text{кип}} = T_A^* - T_{0A}^*$. Это повышение пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_2, \quad (3.54)$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя (известная величина), а m_2 – моляльная концентрация растворенного вещества (она не зависит от температуры).

Экспериментально измеряют $\Delta T_{\text{кип}}$ и по уравнению (3.54) находят моляльность раствора. Как и молярная доля (уравнение 3.53), найденная моляльность позволяет рассчитать молярную массу растворенного вещества.

Понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора

На рис. 3.4 величина T_{0A} – температура кристаллизации чистого растворителя. Левее этой точки располагается кривая сублимации растворителя, имеющая больший наклон. Кристаллизация растворителя из раствора происходит при температуре T_A , которая является точкой пересечения кривой испарения растворителя из раствора (P_A) и кривой сублимации растворителя. Видно, что температура кристаллизации растворителя из раствора понижается на величину $\Delta T_{\text{крист}} = T_{0A} - T_A$. Это понижение пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot m_2, \quad (3.55)$$

где K – известная криоскопическая постоянная растворителя. Как и в случае эбулиометрии, найденная по уравнению (3.55) моляльность позволяет рассчитать молярную массу растворенного вещества.

Осмотическое давление

Пусть рассматриваемая система включает в себя 2 фазы – чистый растворитель и раствор в нем какого-то вещества, разделенные полупроницаемой перегородкой (проницаемой для молекул растворителя и не проницаемой для молекул растворенного вещества). В этом случае молекулы растворителя могут переходить из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом, и в такой системе может установиться фазовое равновесие по отношению к молекулам растворителя (уравнение 3.10). Молекулы растворенного вещества не могут переходить из одной фазы в другую (уравнение 3.9), и фазовое равновесие по отношению к этим молекулам невозможно.

Сравним выражения для химического потенциала чистого растворителя (μ_{01}) и растворителя в растворе (μ_1), содержащем растворенный компонент 2 (уравнение (2.23) для идеального раствора):

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln N_1.$$

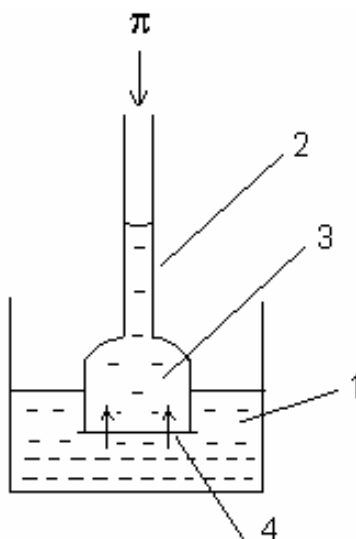
Поскольку $N_1 < 1$, а $\ln N_1 < 0$, то можно записать:

$$\mu_1 < \mu_{01} + RT \ln N_1. \quad (3.56)$$

Поэтому в такой системе равновесие отсутствует, и молекулы растворителя будут переходить в раствор – это явление называется осмосом. Оно играет большую роль в жизни растений, животных и в технике.

На рис. 3.5 показана схема устройства для пояснения явления осмоса – самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор.

В результате осмоса объем раствора (3) будет возрастать, и он будет подниматься по тонкой трубке вверх. До каких пор будет идти такой процесс? Теоретически – до конца, поскольку концентрация растворителя в трубке 2 (N_1) будет всегда меньше по сравнению с концентрацией чистого растворителя снаружи трубки ($N_1 = 1$). Это было бы так, если бы мы не учитывали возникающее в трубке 2 избыточное давление, обусловленное возрастающим гидростатическим давлением столба раствора. Ясно, что это давление будет противодействовать осмосу и при его достаточной величине осмос должен прекратиться. Величина этого избыточного давления, уравнивающего осмос, называется осмотическим давлением (π).



- 1 – растворитель;
- 2 – трубка с тонкой верхней частью, заполненная раствором; снизу трубка закрыта полупроницаемой мембраной 4;
- 3 – раствор; стрелками показано направление осмоса;
- сверху – осмотическое давление π , уравнивающее осмос.

Рисунок 3.5 – Схема явления осмоса и прибора для измерения осмотического давления

Интересно, что явление, аналогичное осмосу, т.е. самопроизвольный переход растворителя в раствор, может наблюдаться и без всякой полупроницаемой перегородки. Представим себе, что наша система включает в себя 2 стакана, один – с растворителем, другой – с раствором, и что они помещены в закрытый термостатированный сосуд. Из сосуда можно откачать воздух для ускорения

достижения состояния равновесия. Как мы уже знаем, давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже, чем чистого растворителя. Поэтому в такой системе будет происходить самопроизвольный процесс испарения чистого растворителя и его конденсации в стакане с раствором, причем он будет идти до полного испарения растворителя.

Устройства такого типа реально используются в физической химии для экспериментального определения активности и химического потенциала растворителя в растворах (изопиестический метод).

Ранее мы отметили, что описанное явление наблюдается в изопиестическом методе без всякой полупроницаемой перегородки. Возможна и другая точка зрения, ибо вакуум тоже можно считать полупроницаемой перегородкой. Имеются вещества (в данном случае растворитель), которые могут испаряться и тем самым преодолевать эту «перегородку». Другие вещества, находящиеся в растворе, например, соли, при низких температурах практически не летучи – они не могут проникать через эту «перегородку».

Рассмотрим условия равновесия в системе, изображенной на рис. 3.5. При достижении равновесия можно записать

$$\mu_{01}^{\circ} = \mu'_{01} + RT \ln N_1. \quad (3.57)$$

Здесь μ_{01}° – стандартный химический потенциал растворителя при давлении 1 атм, а μ'_{01} – стандартный химический потенциал чистого растворителя при давлении, равном $1 + \pi$ (в уравнении (3.57) верхний индекс при μ_{01}° обычно опускается, но подразумевается). Для получения зависимости между осмотическим давлением π и концентрацией раствора используем уравнение (2.13):

$$\left(\frac{\partial \mu_{01}}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_1. \quad (3.58)$$

Для чистого растворителя парциальный молярный объем можно заменить на молярный объем V_1 . Таким образом, при $T = const$ получаем уравнение

$$d\mu_{01} = V_1 dP. \quad (3.59)$$

Интегрируем уравнение (3.59) в пределах от $P = 1(\text{атм})$ до $(1 + \pi)$ и от μ_{01}° до μ'_{01} . Примем, что при невысоких давлениях молярный объем V_1 постоянен (жидкости очень слабо сжимаемы) и его можно вынести из-под знака интеграла. Тогда имеем

$$\mu'_{01} - \mu_{01}^{\circ} = V_1 \cdot \pi. \quad (3.60)$$

Подставляем выражение для $\mu'_{01} - \mu_{01}^{\circ}$ из (3.60) в уравнение (3.57) и получаем

$$V_1 \cdot \pi = -RT \ln N_1 \quad (3.61)$$

или

$$\pi = -RT \ln \frac{N_1}{V_1}. \quad (3.62)$$

Правая часть уравнения (3.62) может быть преобразована с учетом идеальности раствора и при условии малой концентрации растворенного вещества (N_2, C_2):

$\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$; при $N_2 \rightarrow 0$, $\ln(1 - N_2) \rightarrow -N_2$; $N_2 = n_2/(n_1 + n_2) \approx n_2/n_1$;

$$\pi = RT \frac{n_2}{n_1 V_1}.$$

Для разбавленных растворов величину $n_1 V_1$ можно принять равной объему раствора V , а n_2/V равно молярной концентрации раствора C_2 . В итоге получаем

$$\pi = C_2 RT. \quad (3.63)$$

Уравнение (3.63) позволяет рассчитать величину осмотического давления для разбавленных растворов. И наоборот, измеряя осмотическое давление раствора, можно определить величину C_2 (моль/л) и молярную массу растворенного вещества.

Уравнение (3.63) удивительным образом похоже на уравнение состояния идеального газа:

$$P = CRT, \quad (3.64)$$

однако многочисленные попытки, предпринятые в прошлом для построения единой теории этих явлений, оказались неудачными.

Лекция 19

Диаграммы состояния жидкость – пар

Уравнения (3.46) позволяют построить диаграмму зависимости давления насыщенного пара компонентов и общего давления от состава раствора в координатах $P - N$ ($T = \text{const}$). Для этого нам необходимо, прежде всего, ознакомиться со способом представления состава в двухкомпонентных системах (рис. 3.6).

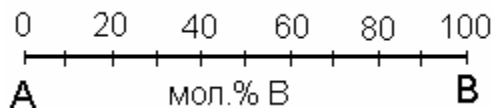
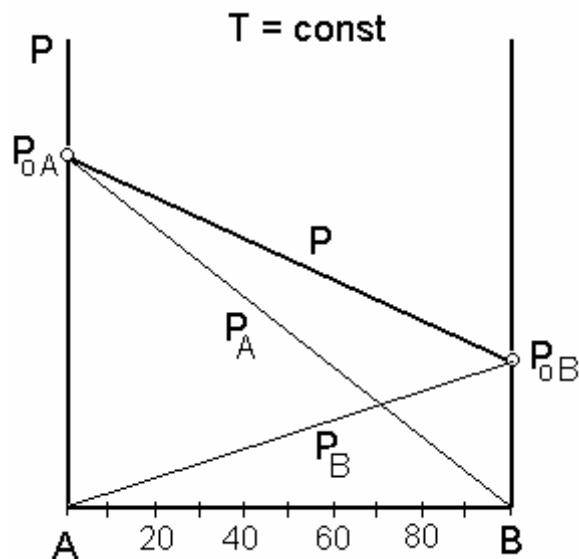


Рисунок 3.6 – Ось составов двухкомпонентной системы А – В (мол.% В)

Раньше уже отмечалось, что для двухкомпонентной системы $N_A + N_B = 1$, поэтому в этой системе только одна независимая концентрация – либо N_A , либо N_B . На рис. 3.6 в качестве независимой принята концентрация N_B , тогда $N_A = 1 - N_B$. Часто, как это сделано на рисунке 3.6, по оси составов отложены не сами величины N_B , а молярные проценты В. Итак, на этом рисунке чистому компоненту А соответствует 0 % В, а чистому компоненту В – 100 % В. Чем ближе по оси к А или В, тем больше процент содержания соответствующего компонента в растворе.

На рис. 3.7 представлена диаграмма $P - N_B$, построенная для идеального раствора в соответствии с уравнениями (3.46).



P_A – парциальное давление компонента А ($P_A = P_{0A} \cdot (1 - N_B)$)

P_B – парциальное давление компонента В ($P_B = P_{0B} \cdot N_B$)

$P = P_A + P_B$ – общее давление

Рисунок 3.7 – Диаграмма давление пара (P) – состав для идеального раствора (N)

На рис. 3.8 представлена диаграмма $P_B - N_B$, построенная для реального раствора, в котором наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

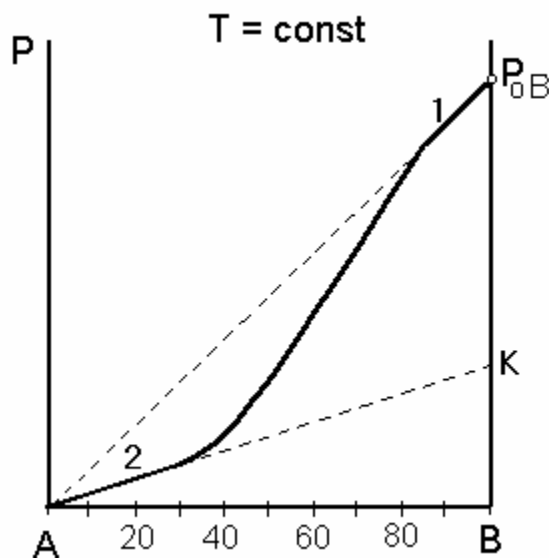


Рисунок 3.8 – Диаграмма давление пара (P_B) – состав для реального раствора (отрицательные отклонения от закона Рауля)

Здесь пунктирные линии соответствуют закону Рауля и закону Генри (К – константа Генри). Область применимости закона Рауля (1) располагается вблизи чистого компонента В, когда его можно считать растворителем, а раствор А в В – разбавленным. Область применимости закона Генри (2) располагается вблизи чистого

компонента А, когда последний можно считать растворителем, а растворенное вещество В образует разбавленный раствор.

Простейшие диаграммы состояния жидкость – пар

Для того чтобы получить полную характеристику равновесия в рассматриваемой системе, необходимо на этой же диаграмме, на той же самой оси составов показать и состав насыщенного пара. В общем случае состав пара отличается от состава раствора, поэтому на диаграмме каждому давлению P будут соответствовать 2 точки – одна будет показывать состав жидкого раствора, а вторая – состав равновесного с этим раствором пара. В итоге мы будем иметь на такой диаграмме 2 линии – одна будет показывать зависимость общего давления насыщенного пара от состава жидкой фазы (N), а вторая – от состава пара (N') (рис.3.10). Обе эти линии должны, очевидно, начинаться от чистых компонентов А и В, поскольку в этих точках состав пара равен составу раствора.

На рис. 3.10 показана полная диаграмма $P - N$ для нашей системы. Здесь линия 1 дает зависимость давления насыщенного пара от состава раствора, линия 2 – от состава пара. При давлениях, превышающих давление насыщенного пара раствора, в системе остается только одна фаза – жидкая (выше линии 1). При давлениях ниже линии 2 в системе имеется только одна фаза – ненасыщенный пар. Между этими линиями располагается гетерогенная область, в которой находятся в равновесии 2 фазы – жидкий раствор и насыщенный пар. Состав этих фаз находится путем проведения ноды – линии, которая соединяет точки на диаграмме, показывающие составы сосуществующих фаз. Поскольку обе фазы находятся при одинаковом давлении, нода на рис.3.10 проводится параллельно оси составов.

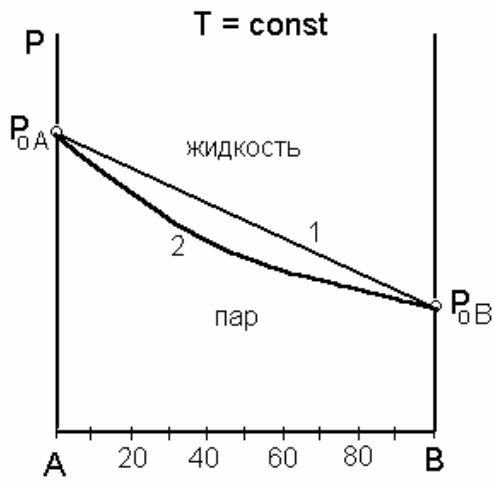


Рисунок 3.10 – Полная диаграмма состояния $P - N$ (идеальная система)

В однофазных областях $f = 2 - 1 + 1 = 2$ (в некоторых пределах можно произвольно изменять и N , и P). В гетерогенной области система моновариантна, $f = 2 - 2 + 1 = 1$ (индекс при f условн здесь и далее будет опускаться). Можно произвольно изменять или давление, или состав жидкой фазы, или – пара. Тогда два других параметра строго определены и находятся по рис. 3.10.

Для реальных систем на диаграмме состояния обе линии обычно оказываются криволинейными (рис. 3.11).

На этой диаграмме показана нода, проведенная через точку 1, характеризующую состав системы (фигуративная точка). Состав равновесных фаз даётся точками 1' (раствор) и 1'' (насыщенный пар). В соответствии с правилом рычага, в точке 1 количество вещества в фазе 1' больше, чем в фазе 1''.

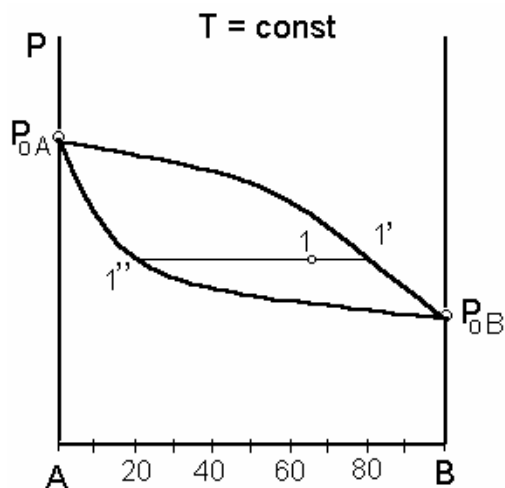


Рисунок 3.11 – Диаграмма состояния $P - N$ (реальная система)

На диаграмме состояния состав может выражаться как в молярных процентах (рис. 3.11) или долях, так и в массовых (весовых) процентах или долях. Диаграммы первого типа бывают более удобными для теоретического рассмотрения, а в случае диаграмм плавкости – для определения состава образующихся соединений. Диаграммы второго типа удобнее для практического использования. В последнем случае правило рычага записывается следующим образом (в предположении, что по оси составов – масс. %):

$$m(1') \cdot l(1' - 1) = m(1'') \cdot l(1 - 1''). \quad (3.65)$$

Длина плеча l может измеряться как в процентах по оси составов, так и в любых линейных единицах.

Если фигуративная точка перемещается по ноде (рис. 3.11) влево или вправо, то число степеней свободы необходимо рассчитывать по формуле $f_{\text{усл}} = 2 - 2 + 0 = 0$, т.к. при этом добавляется условие $P = \text{const}$. Поэтому в этих условиях система будет условно нонвариантной, и состав сосуществующих фаз будет оставаться постоянным, а будет изменяться только их масса. При движении влево будет возрастать масса пара и уменьшаться – масса раствора, а при движении вправо – наоборот.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар могут быть также представлены в координатах $T - N$ ($T - \omega$) (при $P = \text{const}$, рис. 3.12). Они называются диаграммами кипения. В случае диаграмм жидкость – твердые фазы это – диаграммы плавкости.

На рис. 3.12 показано изменение состава жидкости и пара при нагревании системы, состав которой дается фигуративной точкой 1. Здесь T_{0A} и T_{0B} – температуры кипения чистых компонентов. На диаграмме не показано, но подразумевается, что $P = \text{const}$.

Мы видим, что пар обогащен более летучим компонентом А ($T_{0A} < T_{0B}$). При переходе фигуративной точки из положения 1 в положение 2 и 3 происходит последовательное увеличение массы пара и уменьшение массы раствора, в точке 3 исчезает последняя (бесконечно малая) капля раствора состава 3', и система становится гомогенной (пар).

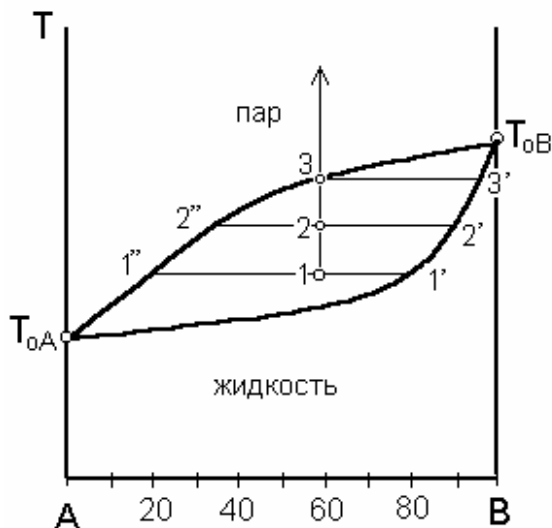


Рисунок 3.12 – Диаграмма кипения $T - \omega$ (масс. % В)

Диаграммы состояния жидкость – пар с азеотропом

Большие отклонения в поведении компонентов от закона Рауля или малая разница в летучести чистых компонентов могут привести к тому, что на кривых зависимости общего давления (и температуры кипения) от состава появится экстремум – максимум или минимум. При этом максимум на диаграмме ($P - \text{состав}$) будет соответствовать минимуму температуры на диаграмме кипения ($T - \text{состав}$), и наоборот. На рис. 3.13 показан общий вид такой диаграммы с максимумом температуры кипения. Точка экстремума (S) соответствует азеотропу.

В соответствии со II законом Коновалова, в точке экстремума давления или температуры кипения раствора состав жидкости и пара одинаков. Азеотроп S – это раствор, у которого состав пара равен составу жидкости (нераздельно кипящая смесь). Число степеней свободы в точке S равно нулю: $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Число компонентов равно единице, т.к. в этой точке диаграммы появляется уравнение связи – II закон Коновалова (число компонентов равно числу веществ за вычетом числа уравнений связи). Таким образом, на рис. 3.13 имеются 3 состава, для которых жидкость кипит при постоянной температуре – это компоненты А, В и азеотроп S.

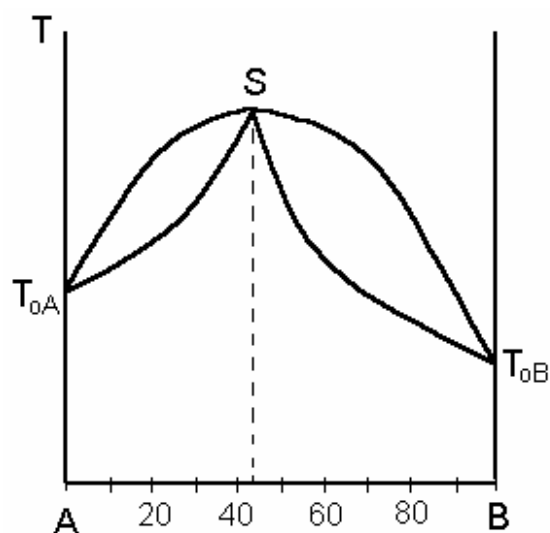


Рисунок 3.13 – Диаграмма кипения с азеотропом ($T - \omega$)

Разделение компонентов путем ректификации

Растворы веществ, образующих простейшие диаграммы кипения (рис. 3.12), могут быть разделены путем многократной перегонки (ректификации) на чистые компоненты А и В. Для диаграмм с азеотропом положение иное. Растворы, находящиеся на диаграмме 3.13 в области составов А – S, могут быть разделены на чистый компонент А и азеотроп S. Последний не может быть разделен на чистые компоненты путем перегонки, т.к. пар имеет такой же состав, как и раствор. Растворы, имеющие состав в области S – В, могут быть разделены на чистый компонент В и азеотроп. Для таких систем выделение обоих чистых компонентов из раствора путем ректификации возможно лишь за счет использования более сложных схем разделения, основанных на изменении состава азеотропа при изменении давления.

Лекция 20

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем в конденсированной фазе

В конденсированной фазе – означает без участия газовой фазы. Здесь будут рассмотрены, прежде всего, простейшие диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей. Далее мы рассмотрим некоторые вопросы растворимости твердых веществ в жидкостях, а затем – диаграммы плавкости.

Диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей

Жидкости, образованные полярными и неполярными молекулами, часто плохо растворяются друг в друге. Например, при смешивании бензола и воды образуются два слоя (система расслаивается): верхний представляет собой почти чистый бензол с небольшой примесью воды, а нижний – воду с небольшой концентрацией растворенного бензола. Во многих других случаях взаимная растворимость

жидкостей весьма велика, хотя полная смешиваемость может либо вообще не наблюдаться, либо для нее требуется достаточно сильное изменение температуры. К системам такого типа относится, например, система вода – фенол, диаграмма состояния которой легко получается в условиях студенческого практикума. Общий вид такой диаграммы показан на рис. 3.14 (массовые проценты компонента В).

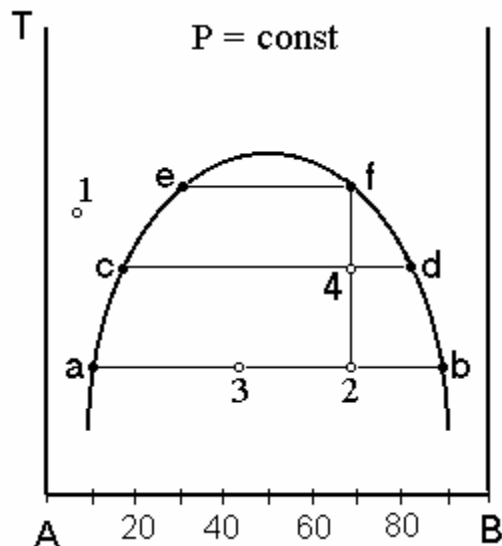


Рисунок 3.14 – Диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей

Линия *acefdb* (бинодаль или бинодальная кривая) является пограничной кривой, разделяющей гомогенную (снаружи) и гетерогенную (внутри) части диаграммы. Например, в (·)1 имеется одна фаза – раствор на основе компонента А (ненасыщенный раствор В в А). Состав системы совпадает с составом единственной фазы и находится путем опускания перпендикуляра на ось составов (около 93% компонента А). Число степеней свободы находится по уравнению $f = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. система в этой точке является дивариантной.

Фигуративная точка 2 находится в гетерогенной области, т.е. $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Состав сосуществующих фаз находится путем проведения через (·)2 горизонтальной линии – ноды, точки ее пересечения с бинодалью (точки *a* и *b*) дают состав сосуществующих фаз. Фаза *a* представляет собой насыщенный раствор В в А, а фаза *b* – насыщенный раствор А в В.

При движении вдоль линии *ab*, например, влево $f = 2 - 2 + 0 = 0$ ($P, T = const$). Поэтому состав сосуществующих фаз остается при этом постоянным (точки *a* и *b*), а изменяется лишь соотношение масс этих фаз – масса фазы *a* при этом возрастает, а фазы *b* – уменьшается. Если в (·)2 масса фазы *b* была приблизительно в 3 раза больше, чем *a*, то в (·)3 масса фазы *a* уже существенно больше, чем фазы *b*. Численные расчеты массы фаз производятся с использованием правила рычага (уравнение типа 3.65).

При дальнейшем перемещении фигуративной точки влево мы попадаем, наконец, в точку *a* – при этом система становится практически однофазной и имеет состав, соответствующий этой точке, а масса фазы *b* бесконечно мала.

Дальнейшее малейшее перемещение влево – и фигуративная точка оказывается в однофазной области ненасыщенного раствора.

Если мы будем постепенно нагревать нашу систему (фигуративная точка 2), то состав сосуществующих фаз будет постепенно изменяться вдоль линий ace и bdf , т.е. взаимная растворимость компонентов будет увеличиваться. При этом масса фаз, находящихся на правой ветви бинодали, будет постепенно возрастать, а на левой – уменьшаться. Наконец, в точке f остается бесконечно малое количество фазы состава e , и мы переходим в однофазную область неограниченной растворимости компонентов А и В друг в друге.

Диаграммы состояния систем с ограниченной взаимной растворимостью твердых компонентов друг в друге обычно имеют такой же вид, как показано на рис. 3.14. Явление образования твердых растворов мы кратко обсудим при рассмотрении диаграмм плавкости.

Растворимость твердых веществ в жидкостях

Рассмотрим процесс растворения твердого вещества (компонент 2) в каком-то растворителе (компонент 1) с образованием насыщенного раствора. Нас будет интересовать температурная зависимость этой растворимости, т.е. диаграмма $T - N$.

Такие диаграммы можно условно разделить на два типа: диаграммы растворимости, когда одним из компонентов является вода, кристаллизующаяся при сравнительно низких температурах (0°C или ниже), а второй компонент плавится настолько высоко, что температура его плавления на диаграмме растворимости обычно не достигается; диаграммы плавкости ($T - N$ или $T - \omega$), когда температуры плавления обоих компонентов сопоставимы. Изложенный далее материал относится, преимущественно, к диаграммам плавкости $T - N$.

Будем предполагать, что при взаимном растворении компонентов образуется идеальный жидкий раствор, т.е. их химический потенциал в растворе выражается уравнением (2.23). Будем для начала считать, что растворителем является компонент 1, а растворяемым веществом – компонент 2.

В этом случае растворимость определяется равновесием между твердым компонентом 2 (его химический потенциал обозначим $\mu_{02 \text{ тв}}$) и его насыщенным раствором в 1:



Для этого равновесия можно записать равенство химических потенциалов компонента 2 в обеих фазах:

$$\mu_{02 \text{ тв}} = \mu_{02 \text{ раств}} + RT \ln N_2. \quad (3.67)$$

Напомним, что стандартная составляющая $\mu_{02 \text{ раств}}$ – это химический потенциал чистого жидкого компонента ($N_2 = 1$). При этом обычно подразумевается, что давление – стандартное, хотя оно вообще оказывает очень слабое влияние на равновесие процессов в конденсированной фазе; индекс « 0 » далее опущен.

Как отмечалось в комментарии к уравнению (2.7), $\mu_i = \bar{G}_i$. Используя это понятие парциальной молярной величины и определение функции G (уравнение 1.93), можно записать

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \cdot \bar{S}_i. \quad (3.68)$$

Используя эти соотношения, получаем из уравнения (3.67)

$$\bar{H}_{02 \text{ тв}} - T \cdot \bar{S}_{02 \text{ тв}} = \bar{H}_{02 \text{ раств}} - T \cdot \bar{S}_{02 \text{ раств}} + RT \ln N_2. \quad (3.69)$$

Здесь $\bar{H}_{02 \text{ раств}}$ и $\bar{S}_{02 \text{ раств}}$ – соответствующие парциальные молярные величины компонента 2 в насыщенном растворе. Тогда находим

$$-RT \ln N_2 = (\bar{H}_{02 \text{ раств}} - \bar{H}_{02 \text{ тв}}) - T \cdot (\bar{S}_{02 \text{ раств}} - \bar{S}_{02 \text{ тв}}). \quad (3.70)$$

Образование идеальных растворов, по определению, не сопровождается тепловым эффектом, поэтому выражение в первых скобках (3.70) представляет собой молярную теплоту плавления твердого компонента 2:

$$\Delta H_{\text{плавл}} = \bar{H}_{02 \text{ раств}} - \bar{H}_{02 \text{ тв}}. \quad (3.71)$$

Выражение во вторых скобках является молярной энтропией растворения этого компонента в насыщенном растворе:

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \bar{S}_{02 \text{ раств}} - \bar{S}_{02 \text{ тв}}. \quad (3.72)$$

Таким образом, получаем:

$$\begin{aligned} -RT \ln N_2 &= \Delta H_{\text{плавл}} - T \cdot \Delta S_{\text{растворения}}, \\ \ln N_2 &= \Delta S_{\text{растворения}} / R - \Delta H_{\text{плавл}} / RT. \end{aligned} \quad (3.73)$$

При температуре плавления чистого компонента 2 ($T_{\text{плавл}}$, $N_2 = 1$) будем иметь

$$0 = \Delta S_{\text{плавл}} / R - \Delta H_{\text{плавл}} / RT_{\text{плавл}}, \quad (3.74)$$

поскольку энтропию растворения $\Delta S_{\text{растворения}}$ для идеального раствора можно представить как сумму энтропии плавления $\Delta S_{\text{плавл}}$ и энтропии смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$ (разбавления жидкого компонента 2 до общего объема раствора):

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{плавл}} + \Delta S_{\text{смеш}}, \quad (3.75)$$

а последняя величина для $N_2 = 1$ равна нулю. Кстати, из (3.74) получаем уже известное нам соотношение $\Delta S_{\text{плавл}} = \Delta H_{\text{плавл}} / T_{\text{плавл}}$.

Вычтем уравнение (3.74) из уравнения (3.73), получаем

$$\ln N_2 = \frac{(\Delta S_{\text{растворения}} - \Delta S_{\text{плавл}})}{R} + \frac{\Delta H_{\text{плавл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{плавл}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.76)$$

С учетом (3.75) числитель первого слагаемого уравнения (3.76) равен $\Delta S_{\text{смеш}}$. Последняя величина может быть вычислена для идеальных растворов по уравнению (1.85). При больших величинах N_2 , т.е. вблизи чистого компонента 2, эта величина мала и может быть принята равной нулю. Тогда окончательно получаем интегральное уравнение Шредера:

$$\ln N_2 = \frac{\Delta H_{\text{плавл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{плавл}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.77)$$

Это уравнение определяет зависимость концентрации (N_2) насыщенного раствора твердого компонента 2 в растворителе 1 (для диаграмм плавкости – в расплаве

другого вещества 1) от температуры. Оно позволяет теоретически рассчитать кривую растворимости при температурах вблизи температуры плавления этого компонента 2 ($T < T_{\text{плавл}}$). При этом можно, в первом приближении, пренебречь температурной зависимостью $\Delta H_{\text{плавл}}$, т.е. принять $\Delta C_p_{\text{плавл}} = 0$. Общий вид кривых взаимной растворимости двух компонентов А и В от температуры (или, что то же самое, температуры кристаллизации от состава раствора) показан на рис.3.15.

Мы видим, что при добавлении к одному из компонентов другого температура кристаллизации первого из расплава постепенно снижается.

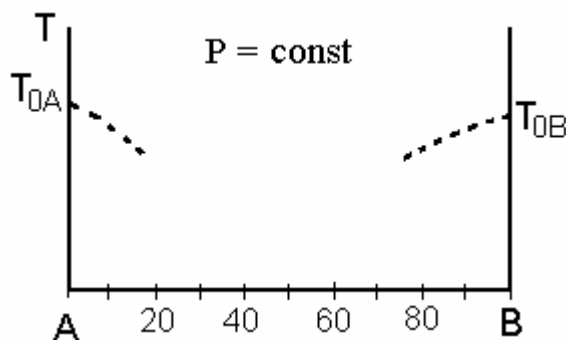


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость растворимости компонентов А и В

Лекция 21

Диаграммы плавкости

Анализ диаграмм плавкости $T - N_i$ ($P = \text{const}$) аналогичен описанному выше для диаграмм кипения. В качестве примеров возможных простейших типов диаграмм ниже приведены 4 диаграммы плавкости – с простой эвтектикой (рис. 3.16), с твердыми растворами (рис. 3.17), с устойчивым химическим соединением (рис. 3.18) и с одним соединением, плавящимся с разложением, т.е. инконгруэнтно (рис. 3.19).

Применяя уравнение Шредера к линиям ликвидуса на таких диаграммах, иногда удается получить информацию о химическом состоянии вещества в расплаве (молярная доля N_i зависит от формы нахождения вещества в расплаве).

Диаграммы с простой эвтектикой

На рис. 3.15 каждая пунктирная линия соответствует моновариантному равновесию двух фаз – насыщенного раствора и соответствующего твердого компонента. Выше этой линии – одна фаза, ненасыщенный раствор. Ниже – гетерогенная область, две фазы – твердый компонент и его насыщенный раствор.

Если продолжить добавлять твердые вещества А и В к соответствующим расплавам (рис. 3.15), то рано или поздно обе пунктирные линии должны пересечься. Пересечение двух моновариантных линий дает неинвариантную точку на диаграмме, которой соответствует равновесное существование трех фаз – жидкого расплава и двух твердых фаз (А и В). Следовательно, 3 фазы на этой диаграмме могут сосуществовать (в равновесии, т.е. сколь угодно долго) лишь при единственных значениях параметров – температуры и состава расплава: $f = 2 - 3 + 1 = 0$. Эта точка

на диаграмме (рис. 3.16 – точка E) называется эвтектической, а такие диаграммы – диаграммами с простой эвтектикой (простой в том смысле, что на диаграмме отсутствуют осложняющие явления – нет химических соединений, нет твердых растворов). Общий вид таких диаграмм показан на рис. 3.16.

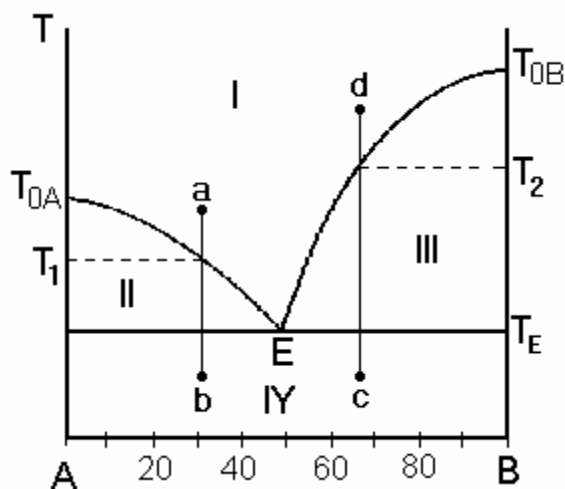


Рисунок 3.16 – Диаграмма плавкости с простой эвтектикой

На этой диаграмме 4 поля:

I – гомогенная область, расплав, $f = 2 - 1 + 1 = 2$;

II – гетерогенная область, поле кристаллизации компонента A; 2 фазы – кристаллы A и расплав, состав которого находится путем проведения ноды; $f = 2 - 2 + 1 = 1$;

III – поле кристаллизации компонента B; 2 фазы – кристаллы B и расплав, $f = 1$;

IV – гетерогенная область, 2 фазы – кристаллы A и кристаллы B, $f = 1$.

На этой диаграмме 2 линии моновариантного равновесия – $T_{0A}E$ и $T_{0B}E$. Эти линии показывают состав насыщенного раствора соответствующего компонента в расплаве. Их часто называют линиями ликвидуса, т.к. выше этих линий – только жидкий расплав (раствор).

Линия, проходящая на рис. 3.16 через эвтектическую точку E (при эвтектической температуре T_E), называется эвтектической линией или линией солидуса, т.к. ниже ее – только твердые фазы.

Рассмотрим процессы:

- охлаждения системы, состав которой соответствует $(\cdot)a$ (около 32 % B);
- нагревания системы, состав которой соответствует $(\cdot)c$ (около 67 % B).

Пусть исходное состояние системы характеризуется фигуративной точкой a ($f = 2$). Будем эту систему охлаждать, так чтобы конечное состояние характеризовалось фигуративной точкой b . Поскольку состав единственной фазы зафиксирован, мы можем произвольно изменять только один параметр – температуру. При этом до температуры T_1 система остается гомогенной, а состав жидкой фазы совпадает с фигуративной точкой системы.

Когда мы достигаем линии ликвидуса (T_1), появляются первые кристаллы компонента А (бесконечно малое количество), и система становится гетерогенной. Ниже этой линии состав системы, характеризующийся фигуративной точкой, перемещающейся вдоль вертикальной линии, уже не совпадает с составом фаз (кристаллы А и расплав – линия $T_{0A}E$). Теперь $f = 1$ и мы можем произвольно изменять только один параметр – либо состав расплава, либо температуру. Поскольку мы снижаем температуру, состав расплава будет определяться при каждой заданной температуре путем проведения ноды. Из рис. 3.16 следует, что при охлаждении этот состав будет смещаться по линии ликвидуса вправо, т.е. расплав будет постепенно обогащаться компонентом В. При этом соотношение масс фаз определяется по правилу рычага – по мере охлаждения масса кристаллов возрастает, а масса расплава – уменьшается.

Полезно помнить, что кристаллизация компонента А из расплава сопровождается выделением тепла, поэтому на кривых охлаждения (их мы обсудим позже) при пересечении линии ликвидуса снижение температуры заметно замедляется.

При достижении системой эвтектической температуры T_E состав расплава достигает эвтектического E . В равновесии с этим расплавом оказываются уже и кристаллы компонента В, которых в первый момент будет бесконечно малое количество. Система становится трехфазной и неинвариантной ($f = 0$), поэтому дальнейшее снижение температуры оказывается невозможным до тех пор, пока не исчезнет одна из фаз. Температура системы поддерживается постоянной за счет одновременной кристаллизации обоих компонентов – А и В. При этом образуется эвтектическая смесь очень мелких кристаллов А и В, в которую оказываются вкрапленными образовавшиеся ранее значительно более крупные кристаллы А. На кривых охлаждения наблюдается температурная остановка при температуре T_E .

После полной кристаллизации эвтектического расплава жидкая фаза исчезает, и температура снова начинает снижаться – в конце концов, мы достигаем конечной точки b .

Нагревание системы от фигуративной точки c до точки d описывается аналогичным образом. При достижении эвтектической температуры начинает плавиться эвтектическая смесь мелких кристалликов А и В с образованием расплава состава E , и температура системы остается постоянной (температурная остановка) до полного исчезновения этой смеси. Далее происходит повышение температуры, растворимость имеющихся сравнительно крупных кристаллов В в расплаве постепенно возрастает – состав расплава смещается вдоль кривой ликвидуса ET_{0B} вправо. При этом, в соответствии с правилом рычага, масса кристаллов В уменьшается, а расплав – возрастает. Наконец, при пересечении линии ликвидуса (температура T_2) попадаем в однофазную область и далее в конечную точку d .

Возникает вопрос – почему эвтектическая смесь очень мелких кристалликов А и В плавится при температуре T_E , которая значительно ниже температуры плавления

обоих чистых компонентов? Строгий ответ на этот вопрос не так уж прост и требует введения еще одного параметра состояния вещества – дисперсности (тогда правило фаз надо было бы записывать в форме $f = K - \Phi + 3$). Этот ответ мы смогли бы получить после ознакомления со свойствами дисперсных и коллоидных систем. Сейчас же отметим, что очень мелкие кристаллики обладают развитой поверхностью, которая характеризуется повышенной энергией G . Поэтому высокодисперсные вещества обладают химическими и физическими свойствами, которые могут сильно отличаться от свойств компактных, крупнокристаллических фаз. Именно это обстоятельство приводит к снижению температуры плавления компонентов А и В на десятки и сотни градусов.

Простейшие диаграммы с твердыми растворами

На рис. 3.17 представлена простейшая диаграмма плавкости с эвтектикой для случая ограниченной растворимости компонентов А и В в твердом состоянии (образуются твердые растворы). Здесь:

I – гомогенный расплав ($f = 2$);

α – гомогенный твердый раствор на основе компонента А ($f = 2$);

β – гомогенный твердый раствор на основе компонента В ($f = 2$);

II – 2 фазы (твердый раствор α и жидкий раствор), $f = 1$;

III – 2 фазы (твердый раствор β и жидкий раствор), $f = 1$;

IV – 2 фазы (твердые растворы α и β), $f = 1$. В этой области диаграмма похожа по своему виду и физико-химическому описанию на диаграмму, изображенную на рис. 3.14.

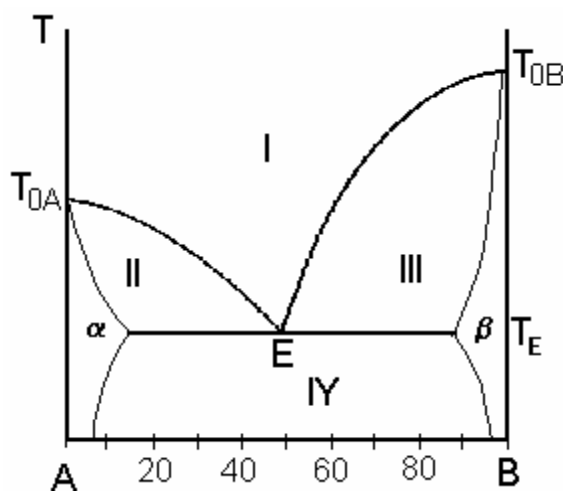


Рисунок 3.17 – Диаграмма плавкости с твердыми растворами

Лекция 22

Диаграммы с устойчивым химическим соединением

На рис. 3.18 представлена диаграмма плавкости с одним химическим соединением (молярные проценты В). Вертикальная линия, соответствующая составу соединения, делит эту диаграмму на 2 простейшие (рис. 3.16), поэтому она не нуждается в подробных комментариях.

Между веществами А и A_2B_3 и между A_2B_3 и В образуются эвтектики (E_1 и E_2). При эвтектических температурах система невариантна, в равновесии имеются 3 фазы. Например, при температуре, соответствующей E_1 (фигуративная точка 2), имеются две твердые фазы (А и A_2B_3) и эвтектический расплав состава E_1 . Фигуративная точка 1 соответствует равновесию двух фаз – кристаллов A_2B_3 и расплава состава $1'$.

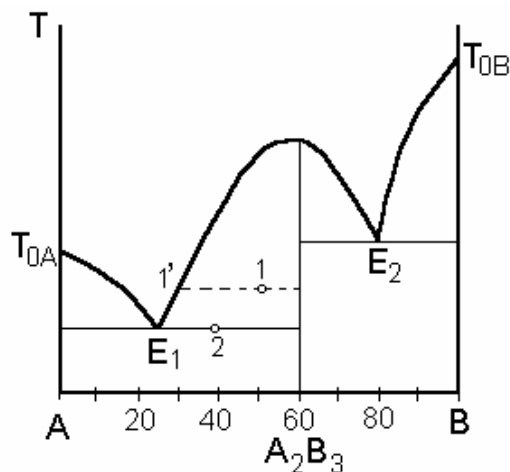


Рисунок 3.18 – Диаграмма плавкости с устойчивым соединением A_2B_3

Диаграммы с не устойчивым химическим соединением

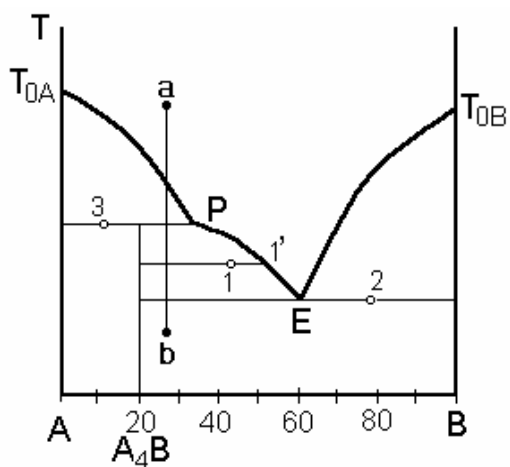
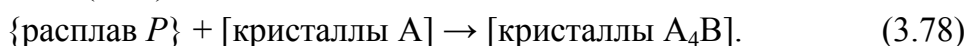


Рисунок 3.19 – Диаграмма плавкости с соединением A_4B , плавящимся инконгруентно (с разложением)

На рис. 3.19 показано образование химического соединения A_4B , которое плавится с разложением при температуре перитектики (P). При этом образуются кристаллы А и расплав состава P (перитектика), а на кривой ликвидуса наблюдается излом. На перитектической линии (фигуративная точка 3) в равновесии находятся 3 фазы – 2 твердые (А и A_4B) и расплав состава P. Состав системы для фигуративных точек 1 и 2 аналогичен соответствующим точкам на рис. 3.18. На этой диаграмме между составами, соответствующими A_4B и P, имеются 2 линии невариантных

равновесий, поэтому на кривых нагревания и охлаждения наблюдаются 2 температурные остановки.

Рассмотрим в качестве примера процесс охлаждения системы на участке ab . В исходной точке a имеется гомогенный расплав на основе компонента A . При достижении линии ликвидуса появляются первые кристаллы компонента A , и система делается моновариантной. При дальнейшем охлаждении количество кристаллов возрастает, а состав расплава смещается по линии ликвидуса к перитектической точке P . При достижении перитектической линии появляется третья фаза (кристаллы соединения A_4B), и система становится нонвариантной (первая температурная остановка на кривой охлаждения). Температура остается постоянной до тех пор, пока не закончится реакция (3.78):



Как следует из рис. 3.19, для реакции (3.78) в системе имеется недостаток кристаллов A , поэтому температурная остановка продолжается до тех пор, пока не исчезнут последние кристаллы A .

После этого охлаждение системы продолжается, при этом из расплава кристаллизуется соединение A_4B , а состав расплава смещается вправо по линии ликвидуса PE , т.е. расплав постепенно обогащается компонентом B .

При достижении эвтектической температуры появляются первые кристаллы B , и наблюдается вторая температурная остановка ($f = 0$). Она заканчивается, когда закристаллизуется весь эвтектический расплав состава E . После этого в системе остаются только твердые фазы (кристаллы B и кристаллы A_4B), и далее мы попадаем в конечную точку b .

Если исходный состав системы находится между составами A и A_4B , то для реакции (3.78) в системе имеется недостаток перитектического расплава. Поэтому после окончания температурной остановки система будет состоять из двух твердых фаз – кристаллов A и кристаллов A_4B .

Термический анализ. Физико-химический анализ

Экспериментальное исследование диаграмм плавкости производится, в основном, с использованием метода, который называется термическим анализом. В процессе термического анализа получают кривые нагревания (охлаждения) образцов определенного состава, которые дают возможность построить диаграмму плавкости и определить состав образующихся химических соединений. Примеры таких кривых представлены на рис. 3.20 и 3.21.

Для повышения чувствительности этого метода обычно используют не только автоматическую запись кривых температура – время ($T - t$), но также дифференциальную запись (кривые $\Delta T - t$). В этом случае этот метод называется методом дифференциально-термического анализа (ДТА или ДТА). При этом измеряется и фиксируется на ленте самописца или на экране монитора сравнительно небольшая величина – разность температур исследуемого образца и стандартного образца

(эталона). В качестве стандартного образца часто используют прокаленный оксид алюминия, который в широком интервале температур не претерпевает никаких фазовых превращений. Поэтому при отсутствии каких-либо превращений в исследуемом образце дифференциальная запись $\Delta T - t$ будет представлять собой прямую линию, параллельную оси времени. Самые незначительные тепловые эффекты, связанные с теми или иными процессами в исследуемом образце, фиксируются на дифференциальных кривых в виде больших или меньших пиков. При этом температура, при которой совершаются эти превращения, определяется по одновременно идущей прямой записи $T - t$.

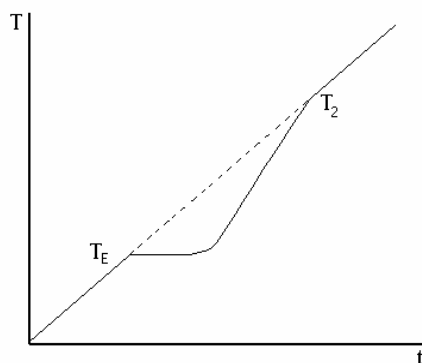


Рисунок 3.20 – Кривая нагревания температура (T) – время (t) для сечения cd (рис. 3.16)

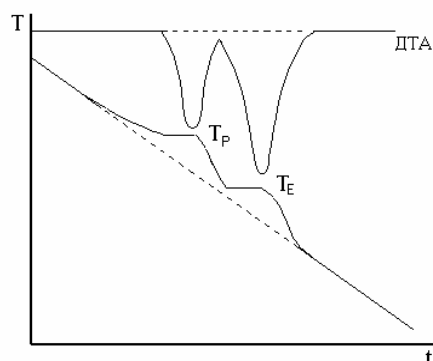


Рисунок 3.21 – Кривая охлаждения температура (T) – время (t) для сечения ab (рис. 3.19) и дифференциальная кривая ДТА

При исследовании открытых образцов метод ДТА очень эффективно дополняется измерением и автоматической записью массы образца (кривые $m - t$). В этом случае метод называется термогравиметрическим (ТГ или TG). С этой целью исследуемый образец крепится к коромыслу высокочувствительных аналитических весов. Таким образом удается достаточно просто и в то же время точно определить природу химических процессов, происходящих в образце и сопровождающихся выделением газообразных продуктов. Один из вариантов такого метода был приспособлен для измерения давления насыщенного пара жидких и твердых веществ при температурах до 2000 – 2200°C (метод «точек кипения»).

Термический анализ является представителем группы методов, объединяемых названием физико-химический анализ. Общим для этих методов является построение диаграмм состав – свойство, которые позволяют охарактеризовать химическое взаимодействие компонентов и определить состав образующихся химических соединений. Некоторые наиболее распространенные примеры таких диаграмм мы уже рассмотрели (диаграммы плавкости, диаграммы кипения, диаграммы давление пара – состав). Другие возможные примеры – диаграммы зависимости от состава электропроводности, вязкости, оптической плотности, магнитной восприимчивости и других свойств.

Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

Количество параметров, которые необходимы для полной характеристики состояния трехкомпонентной системы, равно четырем: $f = 3 - 1 + 2 = 4$. Поэтому для построения такой диаграммы в трехмерном пространстве необходимо зафиксировать один из параметров. Мы зафиксируем давление, поскольку будем рассматривать только диаграммы состояния в конденсированном состоянии – плавкости и растворимости в воде.

Такая диаграмма представляет собой треугольную призму, в основании которой лежит равносторонний треугольник составов (треугольник Гиббса-Розебома). На ребре, перпендикулярном этому треугольнику, откладывается температура. Такие объемные диаграммы можно теперь строить с помощью компьютера, однако они не удобны в практической работе.

Если мы хотим получить диаграмму состояния трехкомпонентной системы на плоскости, то необходимо зафиксировать, кроме давления, также и температуру. При этом число степеней свободы определяется по уравнению $f = 3 - \Phi + 0$. Таким образом, изображение трехмерной диаграммы состояния трехкомпонентной системы на плоскости представляет собой изотермическое сечение треугольной призмы, т.е. является равносторонним треугольником. Для того, чтобы мысленно перейти от объемной диаграммы к плоской, и наоборот, необходима определенная практика рассмотрения таких диаграмм и некоторое объемное их видение.

Треугольник Гиббса – Розебома

Рассмотрим основные свойства равностороннего треугольника, которые делают его очень удобным для построения и анализа диаграмм состояния трехкомпонентных систем. На рис. 3.22 показан треугольник Гиббса – Розебома с сеткой концентраций.

Каждая вершина соответствует определенному чистому компоненту (А, В и С), т.е. его содержанию в системе, равному 100% (обычно на таких диаграммах откладывается массовая доля ω или массовые проценты).

Каждая сторона треугольника – это соответствующая двухкомпонентная система, и тогда она аналогична оси составов, показанной на рис. 3.6.

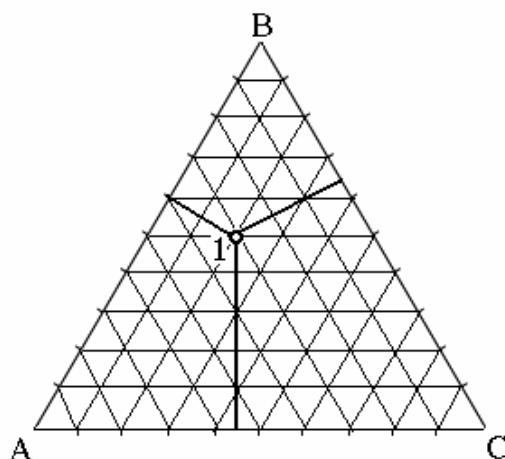


Рисунок 3.22 – Треугольник Гиббса – Розебома

Свойства треугольника Гиббса – Розебома:

- 1) при удалении от вершины содержание данного компонента уменьшается от 100% и вплоть до нуля;
- 2) на линии, проходящей параллельно какой-либо стороне, содержание противоположного компонента постоянно;
- 3) на прямой, проходящей через вершину треугольника, соотношение прилежащих компонентов постоянно;
- 4) сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, постоянна и равна высоте треугольника.

Таким образом, положение точки внутри треугольника определяется длиной перпендикуляров, опущенных из этой точки на стороны треугольника (их сумма всегда равна 100%). Например, для точки 1 (рис. 3.22) содержание компонента А равно 30%, компонента В – 50%, компонента С – 20%.

Лекция 23

Диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью двух компонентов

На рис. 3.23 показана диаграмма состояния, образованная тремя жидкими компонентами, два из которых (А и С) ограниченно растворимы друг в друге. В двухкомпонентных системах А – В и В – С наблюдается неограниченная взаимная растворимость компонентов.

Заштрихованная область – гетерогенная область, область расслаивания, когда в системе имеются 2 жидкие фазы. Штриховка соответствует нодам, соединяющим составы сосуществующих равновесных жидких фаз. Эти ноды имеют некоторый наклон к стороне А – С, и их продолжения обычно пересекаются на продолжении оси (в данном случае А – С) вблизи одной точки. Например, для фигуративной точки 1 состав сосуществующих фаз дается точками *a* и *b*; при этом, как видно из рис. 3.23, фаза *a* обогащена компонентом А, а фаза *b* – компонентом С.

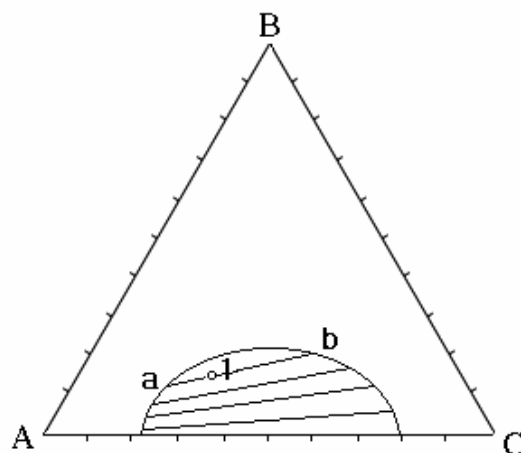


Рисунок 3.23 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов А и С

Применяя правило рычага, можно сделать вывод, что масса фазы *a* больше, чем фазы *b*, приблизительно, в два раза.

Внутри гетерогенной области $f = 3 - 2 + 0 = 1$, т.е. система моновариантна. Вне этой области система образует гомогенный раствор, она дивариантна: $f = 3 - 1 + 0 = 2$.

На диаграммах такого типа часто показывают несколько изотерм, соответствующих разным температурам (рис. 3.24).

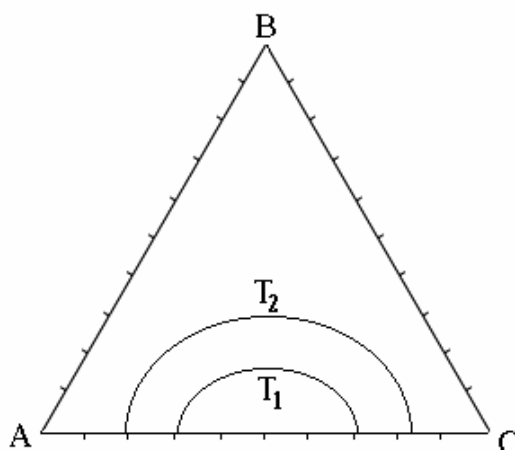


Рисунок 3.24 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью двух компонентов с двумя изотермами ($T_1 > T_2$)

Этот прием аналогичен используемому на географических картах, когда изображаются линии одинаковой глубины морей или высоты гор. Тогда такие плоские диаграммы дают информацию и о температурной зависимости взаимной растворимости компонентов.

Диаграммы плавкости и растворимости без химических соединений

На рис. 3.25 показана диаграмма состояния трехкомпонентной системы А – В – С, в которой наблюдается кристаллизация одного из компонентов (С).

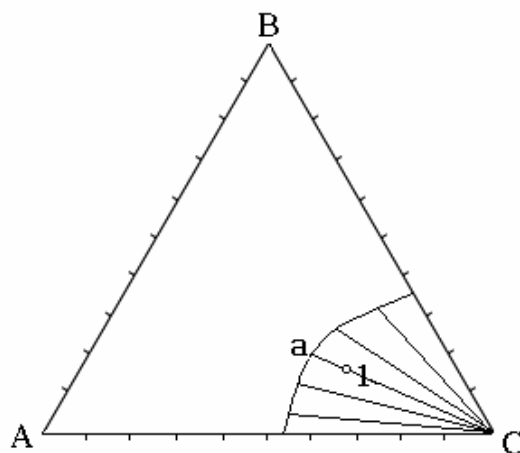


Рисунок 3.25 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы
(кристаллизуется компонент С)

Заштрихованная нодами область – поле кристаллизации компонента С. Здесь в равновесии находятся кристаллы С и раствор (расплав), состав которого дается граничной кривой; $f = 3 - 2 + 0 = 1$. Например, в точке 1 в равновесии имеются кристаллы С и раствор (или расплав) состава *a*. При этом масса расплава приблизительно в 4 раза больше, чем кристаллов. Область вне поля кристаллизации – гомогенный раствор.

С понижением температуры поле кристаллизации компонента С будет увеличиваться, и при каких-то температурах должна начаться кристаллизация также двух других компонентов – на диаграмме появятся их поля кристаллизации. Рано или поздно они начнут перекрываться – при этом будет происходить одновременная кристаллизация двух компонентов. Мы рассмотрим такие диаграммы чуть позже на примере диаграмм растворимости в воде двух солей с общим ионом, например, АХ – ВХ – Н₂О (рис. 3.26).

При дальнейшем снижении температуры мы попадем в конце концов в точку, соответствующую тройной эвтектике – в равновесии будут находиться три твердые фазы и эвтектический расплав. В этой точке $f = 3 - 4 + 1 = 0$. Здесь на кривых охлаждения будет наблюдаться температурная остановка, температура будет постоянна до тех пор, пока не закристаллизуется весь эвтектический расплав. Ниже этой температуры в системе будут наблюдаться только три твердые фазы.

На рис. 3.26 представлена диаграмма растворимости в воде двух солей с общим ионом. Если имеются две соли, не имеющие общих ионов, то такая система будет четырехкомпонентной. Действительно, в системе, образованной двумя солями АХ и ВУ, возможна химическая реакция:



Таким образом, в этой системе имеются 4 вещества и одно уравнение связи (константа этого равновесия), т.е. число компонентов равно трем. Четвертым компонентом является вода.

Представленная на рис. 3.26 диаграмма растворимости отличается от обычных диаграмм плавкости тем, что при комнатной температуре (выше 0°C) кристаллизация одного из компонентов (воды) не происходит. Поэтому на таких диаграммах вблизи воды всегда имеется гомогенная область – ненасыщенный раствор солей (точка 1).

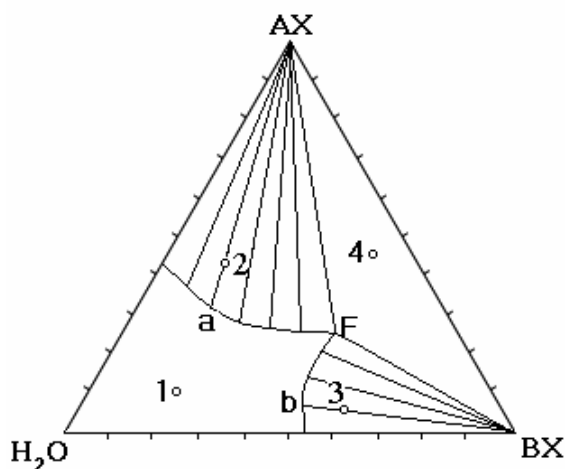


Рисунок 3.26 – Диаграмма растворимости в воде двух солей AX и BX

На этой диаграмме имеются 2 поля кристаллизации компонентов AX и BX, которые заштрихованы нодами. В точке 2 имеются кристаллы AX и насыщенный раствор состава *a*, масса раствора в несколько раз больше, чем масса кристаллов. В точке 3 имеются кристаллы BX и насыщенный раствор состава *b*, масса раствора также в несколько раз больше, чем масса кристаллов.

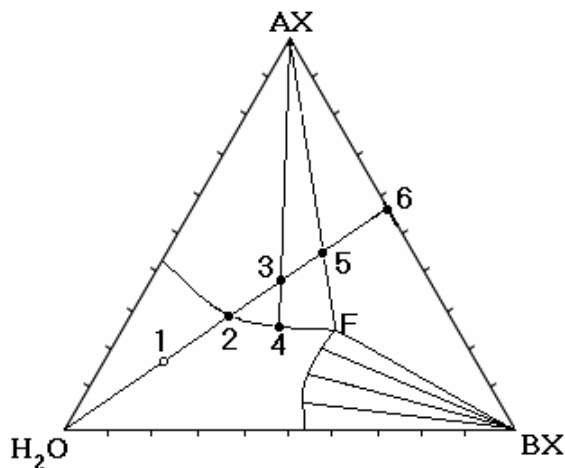


Рисунок 3.27 – Диаграмма, поясняющая ход выпаривания воды из раствора солей

На этой диаграмме точка F показывает состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии с двумя твердыми фазами – AX и BX. Находящийся в правой части диаграммы треугольник AX-F-BX (и точка 4) соответствует инвариантному равновесию трех фаз – кристаллов AX и BX и раствора состава F, насыщенного по отношению к обоим солям.

Рассмотрим на примере этой диаграммы процесс выпаривания воды из ненасыщенного раствора (точка 1 на рис. 3.27).

В соответствии с третьим свойством треугольника Гиббса – Розебома, при удалении части воды фигуративная точка системы будет постепенно смещаться по прямой, начинающейся в точке чистой воды и заканчивающейся в точке б. В точке 2 появляются первые кристаллы АХ, и состав раствора далее смещается по кривой 2-4-Г в сторону точки Г. В точке 3 состав насыщенного раствора соответствует точке 4, а масса кристаллов АХ значительно меньше, чем масса раствора. В точке 5 состав насыщенного раствора делается равным составу точки Г, и начинается кристаллизация также ВХ. На участке 5-6 кристаллизуются обе соли, а масса насыщенного раствора Г постепенно уменьшается; этот раствор полностью исчезает в точке 6. На этом участке соотношение масс кристаллов двух солей и насыщенного раствора может быть определено путем двукратного применения правила рычага.

Мы видим, что диаграмма растворимости позволяет квалифицированно решить практически важную задачу получения чистой соли из смешанного раствора. По этой диаграмме можно заранее рассчитать, сколько нужно выпарить воды, чтобы выпавшие кристаллы АХ (или ВХ) практически не содержали примеси другого вещества.

Диаграммы растворимости с одним химическим соединением

На рис. 3.28 показана диаграмма растворимости солей АХ и ВХ, которые образуют в твердой фазе химическое соединение (двойную соль) состава АХ·ВХ.

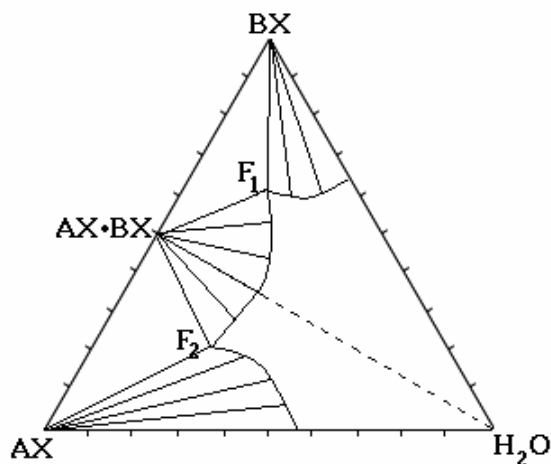


Рисунок 3.28 – Диаграмма растворимости в воде двух солей АХ и ВХ, образующих твердую двойную соль АХ·ВХ

Мы видим, что пунктирная линия, проходящая через точки, соответствующие чистой воде и химическому соединению, делит эту диаграмму на две простейшие, аналогичные показанной на рис. 3.26. На этой диаграмме наблюдаются 3 поля кристаллизации из насыщенных растворов – солей АХ и ВХ, а также двойной соли АХ·ВХ. В остальном описание такой диаграммы аналогично уже рассмотренному для рис. 3.26.

Диаграммы растворимости с одним кристаллогидратом

На рис. 3.29 представлена диаграмма растворимости в воде солей AX и BX, одна из которых (AX) образует кристаллогидрат AX·nH₂O.

Мы видим, что, как и в случае предыдущей диаграммы, прямая линия, проходящая через точки, соответствующие составам BX и AX·nH₂O, делит эту диаграмму на две более простые. Правая часть диаграммы аналогична изображенной на рис. 3.26. Левая часть (треугольник AX-BX-AX·nH₂O) соответствует присутствию в системе трех твердых фаз ($f = 0$).

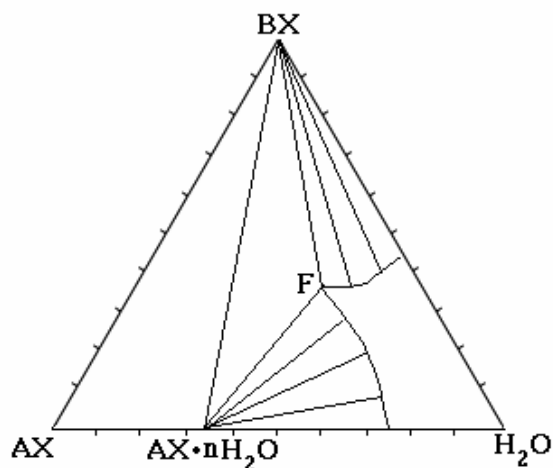


Рисунок 3.29 – Диаграмма растворимости в воде двух солей AX и BX, одна из которых образует кристаллогидрат AX·nH₂O

Рассмотренные простые диаграммы позволяют понять основные принципы построения и описания диаграмм трехкомпонентных систем и перейти, в случае необходимости, к рассмотрению любых более сложных диаграмм.

Лекция 24

4 ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. СПЕКТРЫ

Мы рассмотрели различные аспекты применения химической термодинамики для описания разнообразных химических систем, для предсказания их поведения при изменении условий, для расчета практического выхода химических реакций. Мы смогли убедиться, что возможности ее применения в химии исключительно велики; однако теперь настало время сказать, что они не безграничны.

В чем состоит сила термодинамического метода? Прежде всего, в том, что он имеет глубокие экспериментальные корни, что он оперирует самыми общими соотношениями между свойствами, которые соблюдаются для любых условий и для любых систем. Поэтому термодинамика и ее уравнения являются надежной теоретической базой для рассмотрения любых наблюдаемых явлений, в том числе химической природы.

Вообще, та термодинамика, которой мы до сих пор занимались, или так называемая феноменологическая термодинамика, совершенно не зависит от особенностей химической природы вещества. Более того, ей даже вообще не нужно представление о молекулярном строении вещества. Правда, в химической термодинамике делается очень важный шаг в направлении учета влияния химической природы вещества (появляются молекулы, ионы, понятие моля). Однако свойства самих молекул, или, как мы будем говорить, микроскопических объектов никак не отражаются в уравнениях химической термодинамики – она оперирует макроскопическими параметрами (P, V, T, C_i).

В этом состоит слабость термодинамического метода, т.к. он не дает возможности объяснить те или иные свойства вещества, учесть особенности его атомно-молекулярного строения. Термодинамика не может рассчитать свойства вещества на основе информации о свойствах молекул. Она не может дать описание свойств молекул и ионов, которые имеют очень малое время жизни, или которые образуются в условиях, не доступных для современного исследователя. Эта задача решается методами, использующими молекулярную модель вещества – методами статистической термодинамики и методами квантовой химии.

Макроскопическое и микроскопическое описание состояния системы

Как уже отмечалось, термодинамика имеет дело с макроскопическими системами и оперирует макроскопическими параметрами P, V, T, C_i . Сколь велико число молекул в любых, самых малых макроскопических объектах, видно хотя бы из такого примера. Точность взвешивания на аналитических весах составляет, как известно, 0,0001 г. Нетрудно подсчитать, если принять молярную массу вещества равной, скажем, 100, что количество молекул в пылинке массой 0,1 мг составляет величину порядка 10^{18} . Это – следствие огромности числа Авогадро N_A , равного $6,02 \cdot 10^{23}$.

Статистическая термодинамика (статистическая физика) оперирует микроскопическими параметрами – координатами и импульсами (или, что то же самое, скоростями движения) всех частиц (молекул, атомов, ионов, электронов). Она рассматривает вещество как механическую (или квантовомеханическую) совокупность очень большого числа частиц (порядка N_A).

В механической задаче необходимо задать для каждой частицы 3 координаты (q_i) и 3 импульса (p_i). Их изменение во времени описывается дифференциальными уравнениями движения. Интегрируя эти уравнения для заданных начальных условий, можно получить полное описание поведения системы, состоящей из одной или двух частиц. Уже для трех частиц такая задача является исключительно сложной, и ее точное решение пока не найдено. А для любой макроскопической системы такой подход не приемлем в принципе – невозможно, да и не нужно, знать координаты и импульсы всех молекул. Нам необходимо знать макроскопические параметры, которых нет в микромире, – P , T , S и т.д.

В такой ситуации возможен только вероятностный подход. Например, каждая молекула макроскопической системы (газа) может, в принципе, иметь любую скорость, однако при очень большом числе молекул (N) имеется строго определенная вероятность того, что при заданной температуре она имеет заданную скорость.

Понятие о фазовом пространстве

Изменение хотя бы одной переменной (q_i или p_i) у одной молекулы означает изменение микросостояния. Поэтому для системы, находящейся в термодинамическом равновесии, микроскопическое состояние непрерывно меняется за счет теплового движения молекул, хотя с макроскопической точки зрения ничего не происходит. Следовательно, каждое макроскопическое состояние может быть реализовано громадным количеством способов, т.е. микросостояний (q_i, p_i).

Пусть молекула имеет 3 степени свободы, т.е. может перемещаться по трем координатным осям. Тогда для полной характеристики состояния одной молекулы необходимо знать, с механической (микроскопической) точки зрения, шесть переменных – 3 координаты (x_i, y_i, z_i) и 3 импульса (p_x, p_y, p_z). Можно сказать, что состояние этой молекулы характеризуется точкой в шестимерном пространстве. Назовем эту совокупность переменных фазой состояния нашей системы, само это пространство – фазовым пространством, а точку в этом пространстве, характеризующую фазу системы, – фазовой точкой. Таким образом, за счет теплового движения фазовая точка непрерывно перемещается по фазовому пространству, хотя энергия молекулы или газа в целом может при этом оставаться постоянной. Это перемещение отличается от механического перемещения молекулы, которое происходит в обычном трехмерном пространстве.

Если в системе имеются 2 молекулы, то фазовое пространство будет иметь уже 12 измерений ($6q_i$ и $6p_i$). Если число молекул равно N , то фазовое пространство для такой системы имеет $6N$ измерений ($3Nq_i$ и $3Np_i$).

Очень важно, что число микросостояний макросистемы хотя и очень велико, но не бесконечно велико. Это означает, что движение по координатным осям фазового пространства происходит не путем бесконечно малых перемещений, а путем очень малых, но конечных изменений Δq_i и Δp_i . При разработке статистической термодинамики такое допущение оправдывалось согласием результатов расчетов с экспериментальными данными. Теперь, после создания квантовой механики, это нашло свое объяснение в принципе неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \approx h, \quad (4.1)$$

где h – постоянная Планка. При расчетах берут знак равенства, а величины Δq_i и Δp_i обозначают как dq_i и dp_i , что позволяет использовать математический аппарат дифференциального и интегрального исчисления.

Таким образом, фазовое пространство как бы состоит из ячеек объемом h^{3N} , и этот элементарный объем обозначается так:

$$d\Gamma = h^{3N}. \quad (4.2)$$

Например, для одной молекулы с тремя степенями свободы механического перемещения имеем

$$d\Gamma = h^3 = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z. \quad (4.3)$$

В пределах этого элементарного объема микросостояние системы не изменяется.

В статистической термодинамике используется гипотеза (постулат) равных априорных вероятностей микросостояний. Тем самым принимается, что фазовая точка при ее перемещении в фазовом пространстве может с равной вероятностью попасть в любой элементарный объем $d\Gamma$ этого пространства, соответствующий заданному условию, например, постоянства энергии системы.

Термодинамическая вероятность и энтропия

Из гипотезы равных априорных вероятностей микросостояний следует, что чем больше микросостояний соответствует данному макросостоянию, тем более вероятно данное макросостояние. Более наглядно это можно представить так: чем больший объем фазового пространства соответствует данному макросостоянию, тем дольше фазовая точка будет находиться в этом объеме, и тем больше вероятность реализации данного макросостояния. Ясно, что с течением времени любая система в заданных условиях (например, постоянства ее энергии) будет развиваться от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.

Число микросостояний системы, соответствующих данному макросостоянию, называется термодинамической вероятностью макросостояния W . Таким образом, любая система будет с течением времени самопроизвольно развиваться в направлении макросостояния, имеющего наибольшую термодинамическую вероятность W . Система достигнет состояния равновесия, когда термодинамическая вероятность этого состояния будет максимальной.

Если вспомнить, что, в соответствии с феноменологической термодинамикой, процессы в изолированной системе самопроизвольно идут в сторону увеличения

энтропии и равновесие достигается при ее максимально возможном значении, то делается очевидной взаимосвязь между энтропией и термодинамической вероятностью.

Эта взаимосвязь дается уравнением Больцмана (или Больцмана – Планка):

$$S = k \ln W. \quad (4.4)$$

Это – основное уравнение статистической термодинамики. Здесь постоянная Больцмана k равна газовой постоянной R , деленной на число Авогадро N_A .

Таким образом, для того, чтобы рассчитать величину энтропии системы (и других термодинамических функций) методом статистической термодинамики, необходимо просто подсчитать для заданного макросостояния системы возможное число микросостояний, т.е. величину W . Конечно, это число огромно, и, конечно, определить его очень непросто. Однако принцип метода статистической термодинамики состоит именно в этом.

Статистический смысл энтропии и II начала термодинамики

Статистическая термодинамика дает представление о природе понятия энтропия и о границах применимости II начала термодинамики. Энтропия есть мера термодинамической вероятности состояния системы, а стремление к максимуму энтропии соответствует развитию системы в направлении увеличения термодинамической вероятности; равновесное состояние изолированной системы соответствует максимуму энтропии, т.е. максимуму W .

В соответствии со II началом термодинамики самопроизвольные процессы в изолированной системе не могут идти в направлении уменьшения энтропии, они невозможны. Статистическая термодинамика отвечает на этот вопрос иначе – такие процессы маловероятны. Для большого числа молекул, т.е. для реальных макросистем, статистические законы точно соблюдаются. Однако для небольшого числа частиц или для бесконечно большой системы, или для бесконечно большого времени наблюдения самопроизвольные процессы с уменьшением энтропии вполне могут наблюдаться. Именно в этом состояла ошибка Клаузиуса, когда он применил II начало термодинамики для вывода о «тепловой смерти Вселенной».

Другое очень важное отличие. В соответствии с законами феноменологической термодинамики состояние равновесия в системе является вечным, «мертвым». В соответствии с законами статистической термодинамики равновесие является «живым», система постоянно совершает небольшие колебания в ту или иную сторону около состояния равновесия.

Особенно наглядно проявляются законы статистической термодинамики в явлениях, которые называются флуктуациями. При этом в малых объемах вещества, например, воздуха, число молекул заметно колеблется около некоторой средней величины, характерной для макроскопического объема газа. Именно на таких флуктуациях плотности воздуха происходит рассеяние солнечного света, чем объясняется синий цвет неба. Флуктуации тока в металлическом проводнике

ограничивают чувствительность зеркального гальванометра или радиоэлектронной аппаратуры. Для уменьшения этих флуктуаций тока аппаратуру приходится охлаждать до очень низких температур, что важно, например, для реализации дальней космической связи. Наконец, в буквальном смысле наглядным является броуновское движение, которое является следствием флуктуации числа и энергии ударов молекул с разных сторон малых частиц.

Лекция 25

Закон распределения молекул по энергиям (закон Максвелла – Больцмана)

Этот закон выводится из следующих исходных положений. Предположим, имеется макросистема – идеальный газ с очень большим количеством молекул N . Для ее статистического рассмотрения используется метод ансамблей Гиббса. В этом методе рассмотрение поведения системы во времени заменяется одновременным рассмотрением очень большого количества одинаковых с макроскопической точки зрения систем, находящихся в самых разных микросостояниях, т.е. рассмотрением ансамбля систем. Принимается, что средние величины свойств во времени для реальной системы равны среднестатистическим величинам для ансамбля систем (эргодическая гипотеза).

Принимается, что энергия системы U постоянна (изолированная система). Тогда в равновесии разные молекулы могут иметь разную энергию, т.е. могут находиться на разных энергетических уровнях ε_i (они будут распределены по молекулярным энергетическим уровням). Будем иметь:

на уровне с энергией ε_1 – N_1 молекул,
 на уровне с энергией ε_2 – N_2 молекул,

 на уровне с энергией ε_i – N_i молекул.

Таким образом, предполагается дискретный характер энергетических уровней, т.е. их квантование.

Необходимо определить, пользуясь уравнением Больцмана (4.4) и условием максимума энтропии в равновесии, распределение молекул по энергетическим уровням ε_i . При этом используются 2 основных условия:

– постоянства числа частиц в системе (закрытая система):

$$N = \sum N_i \quad (4.5)$$

– и постоянства энергии системы (изолированная система):

$$U = \sum \varepsilon_i N_i. \quad (4.6)$$

Мы пишем ε_i и U , хотя эти величины отсчитываются от некоторого нулевого уровня энергии при температуре 0 К (ε_0 и U_0) и, строго говоря, следует писать $\varepsilon_i - \varepsilon_0$ и $U - U_0$.

Ниже мы рассмотрим лишь основные положения метода ячеек Больцмана, который применим только для не взаимодействующих друг с другом молекул

идеального газа. Конкретная задача формулируется так – необходимо подсчитать число возможных способов распределения N частиц по i -энергетическим ячейкам (W), т.е. число способов размещения частиц по этим ячейкам, чтобы в i -ячейке было N_i молекул.

Для начала предполагается, что молекулы различимы, т.е. замена двух молекул на разных уровнях дает новое микросостояние. Затем вводится поправка, учитывающая квантовое условие неразличимости молекул (квазиклассический вариант метода).

Общее число всех перестановок N молекул равно $N!$ (факториал N равен произведению $1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N$). Однако это число надо уменьшить – не следует учитывать перестановки внутри одной энергетической ячейки ($N_i!$). Тогда получаем термодинамическую вероятность данного распределения систем ансамбля по энергиям:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}. \quad (4.7)$$

Тогда будем иметь

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{\prod_i N_i!} = k (\ln N! - \sum \ln N_i!). \quad (4.8)$$

Полученное уравнение (4.8) необходимо преобразовать, используя приближенную формулу Стирлинга:

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (4.9)$$

Затем используются указанные выше условия (4.5 – 4.6) и условие максимума энтропии. В итоге получают распределение молекул по энергиям в классической статистике Максвелла – Больцмана:

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / kT}}. \quad (4.10)$$

Сумма, стоящая в знаменателе уравнения (4.10), называется статистической суммой или суммой по состояниям. Она обычно обозначается буквой Q и представляет собой сумму больцмановских множителей $e^{-\varepsilon_i / kT}$, взятую по всем энергетическим состояниям молекул. Это – важнейшее понятие в статистической термодинамике.

Окончательное выражение для энтропии ансамбля молекул имеет вид

$$S = k N \ln Q + U/T. \quad (4.11)$$

Далее в уравнение (4.10) и в выражение для статистической суммы вводится понятие статистического веса энергетического уровня g_i , т.е. учитывается возможность существования нескольких состояний молекул с одинаковой энергией. Например, в атомах существуют 3 различные p -орбитали с одинаковой энергией – p_x , p_y и p_z . Тогда получаем:

$$Q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT}, \quad (4.12)$$

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{Q}. \quad (4.13)$$

Итак, получаем следующий важный результат: для молекулярной системы, находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ε_i , пропорционально множителю Больцмана $e^{-\varepsilon_i / kT}$.

Связь термодинамических функций с суммой по состояниям

Перепишем уравнение (4.11) в форме

$$S = k \ln Q^N + \frac{U - U_0}{T} \quad (4.14)$$

и введем квантово-механическое условие неразличимости отдельных молекул, которое уменьшает число возможных перестановок:

$$S = \frac{k \ln Q^N}{N!} + \frac{U - U_0}{T}. \quad (4.15)$$

Снова используем формулу Стирлинга и получаем, наконец, окончательное уравнение для вычисления энтропии 1 моля идеального газа:

$$S = R \ln \frac{Qe}{N_A} + \frac{U - U_0}{T}, \quad (4.16)$$

где e – основание натуральных логарифмов.

Далее, применяя уравнения классической термодинамики, получаем выражения для расчета как самой энтропии, так и всех остальных термодинамических свойств вещества в идеально-газовом состоянии. Мы приведем здесь в качестве примера только несколько уравнений:

$$S = R \ln \frac{Qe}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad S = R \ln \frac{Q}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \quad (4.17)$$

$$F = U - TS = U_0 - RT \ln \frac{Qe}{N_A}, \quad (4.18)$$

$$H = U_0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \quad (4.19)$$

$$P = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T, \quad (4.20)$$

$$C_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V. \quad (4.21)$$

При расчетах обычно предполагают, что отдельные формы движения в молекуле независимы, т.е. полная энергия может быть представлена в виде суммы энергий отдельных видов движения (поступательного, вращательного, колебательного, электронного):

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{пост.}} + \varepsilon_{\text{вр.}} + \varepsilon_{\text{кол.}} + \varepsilon_{\text{электр.}} \quad (4.22)$$

Тогда полная сумма по состояниям может быть выражена через суммы по состояниям отдельных видов движения:

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр.}} \cdot Q_{\text{кол.}} \cdot Q_{\text{электр.}} \quad (4.23)$$

В соответствии с этим при расчете термодинамических функций также выделяют вклад различных составляющих. Например,

$$S = (S_{\text{пост.}} + S_{\text{электр.}}) + S_{\text{вр.}} + S_{\text{кол.}} \quad (4.24)$$

$$C_V = (C_{V \text{ пост.}} + C_{V \text{ электр.}}) + C_{V \text{ вр.}} + C_{V \text{ кол.}} \quad (4.25)$$

Поступательная составляющая теплоемкости C_V идеального газа равна $(3/2)R$ – по $(1/2)R$ на каждую степень свободы поступательного движения (принцип равнораспределения энергии по степеням свободы). Электронная составляющая теплоемкости при низких температурах (вблизи комнатной) равна нулю, поскольку энергия электронного возбуждения велика и составляет обычно величину порядка сотен кДж/моль.

По той же причине электронная составляющая энтропии газа равна $R \ln g_0$, где g_0 – статистический вес нижнего электронного состояния молекул (для многих двухатомных молекул $g_0 = 1$). Поступательная составляющая энтропии идеального газа дается уравнением Сакура – Тетроде:

$$S_{\text{пост.}} = (3/2)R \ln M + (5/2)R \ln T - R \ln P - 9,686 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}, \quad (4.26)$$

где M – молярная масса газа, а P – давление в атмосферах.

Таким образом, поступательная составляющая стандартной энтропии идеального газа определяется только величиной его молярной массы.

Для расчета сумм по состояниям отдельных видов внутримолекулярного движения необходимы экспериментальные данные об их энергетических уровнях. Они получаются в результате изучения спектров молекул, а также методом газовой электронографии.

Лекция 26

Спектры молекул

Как мы уже видели, молекулы имеют 3 основных типа внутримолекулярного движения:

- вращательное, кванты которого малы (сотые доли кДж/моль) и соответствуют микроволновой и дальней ИК-области спектра ($0,1 - 50 \text{ см}^{-1}$);
- колебательное, кванты которого значительно больше (доли и десятки кДж/моль) и соответствуют ИК-области спектра ($50 - 5000 \text{ см}^{-1}$);
- электронное, кванты которого (сотни кДж/моль) ещё больше и соответствуют видимой ($400 - 800 \text{ нм}$) и ближней УФ-области спектра ($200 - 400 \text{ нм}$).

При спектроскопическом изучении молекул обычно исследуются спектры поглощения, когда наблюдается возбуждение молекул квантами электромагнитного излучения с определенной длиной волны. При этом в исходном состоянии большая

часть молекул обычно находится на энергетических уровнях, соответствующих равновесию.

Изучение спектров осложняется тем, что каждому электронному состоянию молекулы соответствует набор колебательных уровней энергии, а каждый колебательный уровень включает набор вращательных уровней. Поэтому электронные переходы являются на самом деле электронно-колебательно-вращательными, им соответствуют широкие полосы поглощения в видимой и УФ-области спектра. Колебательные переходы имеют тонкую вращательную структуру, которая регистрируется на приборах с достаточно высокой разрешающей способностью.

Кроме того, в спектроскопии широкое применение получили спектры комбинационного рассеяния, которые возникают в результате неупругого столкновения фотона с молекулой. При этом энергия фотона изменяется на величину энергии соответствующего перехода в молекуле. Эти спектры обычно наблюдаются в видимой области спектра, где техника измерений проще, чем в ИК-области. Эти два метода взаимно дополняют друг друга и позволяют получить полную картину колебаний атомов в молекулах.

При анализе колебательно-вращательных спектров обычно используется приближенная модель «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». При этом колебания рассматриваются как гармонические, т.е. принимается, что возвращающая сила пропорциональна смещению атомов из положения равновесия; принимается также, что межатомные расстояния не зависят от скорости вращения молекулы, т.е. не наблюдается их центробежного растяжения (жесткий ротатор).

Вращательные спектры

Взаимодействовать с электромагнитным излучением могут лишь такие виды внутримолекулярного движения, при которых перемещается или изменяется электрический дипольный момент молекул. Поэтому вращательные спектры наблюдаются лишь у полярных молекул. Оптически неактивны в микроволновой области спектра такие молекулы, как O_2 , Cl_2 ; линейные симметричные молекулы (CO_2); молекулы типа CH_4 .

Для двухатомных молекул энергия вращательного терма (энергетического уровня в единицах волновых чисел $\omega - \text{см}^{-1}$) дается уравнением

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = B j(j+1), \quad (4.27)$$

где h – постоянная Планка;

$I = \mu r_0^2$ – момент инерции молекулы (μ – приведенная масса $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, r_0 – межъядерное расстояние);

j – вращательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3 и т.д.;

B – вращательная постоянная молекулы.

Правило отбора для вращательных переходов имеет вид $\Delta j = \pm 1$. Поэтому вращательный спектр представляет собой, в первом приближении, систему равноотстоящих линий, расстояние между которыми равно $2B$.

Найденная экспериментально величина B позволяет определить момент инерции молекулы, т.е. межъядерное расстояние. Для более сложных молекул определяют 3 момента инерции – I_A , I_B и I_C ; по ним рассчитывают межъядерные расстояния и валентные углы в молекулах.

Колебательные спектры двухатомных молекул

Для гармонического осциллятора энергия колебательного терма дается уравнением

$$\varepsilon_{\text{кол.}} = hv_0(v + 1/2) = \omega_0(v + 1/2), \quad (4.28)$$

где v – колебательное квантовое число. Правило отбора него имеет вид: $\Delta v = \pm 1$. Поэтому в спектре должна наблюдаться единственная линия ω_0 . Величина $1/2\omega_0$ соответствует энергии так называемых нулевых колебаний, которые сохраняются и при абсолютном нуле температуры.

Реальные молекулы являются ангармоническими осцилляторами, и для них энергия колебательного терма дается, в первом приближении, уравнением

$$\omega = \omega_0(v + 1/2) - \omega_0x(v + 1/2)^2, \quad (4.29)$$

где x – коэффициент ангармоничности (имеет величину порядка 0,01).

В этом случае Δv может быть любым, и в спектре наблюдается ряд полос. При комнатной температуре большинство молекул находится на колебательном уровне с $v = 0$, поэтому переходы обычно наблюдаются с нулевого уровня:

- переход $0 \rightarrow 1$, основной тон, $\omega_1 = \omega_0(1 - 2x)$; этот переход наиболее вероятен;
- переход $0 \rightarrow 2$, первый обертон, $\omega_2 = 2\omega_0(1 - 3x)$; его интенсивность значительно ниже;
- переход $0 \rightarrow 3$, второй обертон, $\omega_3 = 3\omega_0(1 - 4x)$ и т.д.

Таким образом, колебательный спектр двухатомной молекулы представляет собой систему приблизительно равноотстоящих полос с быстро убывающей интенсивностью. Зная экспериментальные частоты хотя бы для двух колебательных переходов, можно найти обе важные константы молекулы – ω_0 и x .

Как и в случае вращательного спектра, колебательный спектр дают лишь двухатомные молекулы, обладающие дипольным моментом. Как будет видно из дальнейшего, для многоатомных молекул колебательный спектр может наблюдаться и в случае неполярных молекул.

Колебательные спектры трех- и многоатомных молекул

Атомы в многоатомной молекуле совершают сложные колебательные движения в пространстве. Эти движения могут быть разложены на определенное число независимых так называемых нормальных колебаний, при которых центр тяжести молекулы не смещается, а все участвующие в данном нормальном колебании атомы колеблются в одинаковой фазе и с одинаковой частотой.

Число нормальных колебаний определяется по следующему правилу: каждый атом в молекуле имеет 3 степени свободы движения, поэтому общее количество типов движения молекулы равно $3n$ (n – число атомов в молекуле). Молекула в целом имеет 3 степени свободы поступательного движения и 3 – вращательного (линейная молекула – 2 степени свободы вращательного движения). Поэтому общее число нормальных колебаний равно $3n - 6$ или $3n - 5$ (для линейных молекул). Например, у молекулы воды будут 3 типа нормальных колебаний ($3 \cdot 3 - 6$), а линейные молекулы углекислого газа – 4 ($3 \cdot 3 - 5$).

Для молекул с достаточно высокой симметрией имеются 2 или 3 идентичных нормальных колебания с одинаковой частотой – в этом случае говорят о вырожденных колебаниях.

Колебания в молекулах разделяют на несколько типов:

- валентные колебания (ν); они происходят вдоль линии химической связи, при этом изменяется длина связи, а валентные углы могут изменяться лишь незначительно; для этих колебаний характерны наиболее высокие частоты;
- деформационные колебания (δ); длина связей почти не меняется, а изменяются валентные углы; частоты таких колебаний ниже, чем валентных;
- симметричные колебания (s); при колебании симметрия молекулы не изменяется;
- антисимметричные колебания (as); при колебании симметрия молекулы понижается.

Для неполярных молекул симметричные колебания не проявляются в ИК-спектре – дипольный момент у молекулы не появляется, молекула не может взаимодействовать с электрической компонентой электромагнитного излучения. Антисимметричные – активны в ИК-спектре, они вызывают появление колебательного дипольного момента.

Двухатомные молекулы имеют одно валентное симметричное колебание.

Трехатомные молекулы могут быть: а) линейными (CO_2) и б) угловыми (H_2O).

а) У молекулы CO_2 4 типа нормальных колебаний (рис. 4.1):

- $\nu(s)$ 1388 см^{-1} (оно не активно в ИК-спектре);
- $\delta(as)$ (2) 667 см^{-1} (ИК), это колебание двукратно вырождено и активно в ИК-спектре;
- $\nu(as)$ 2349 см^{-1} (ИК).

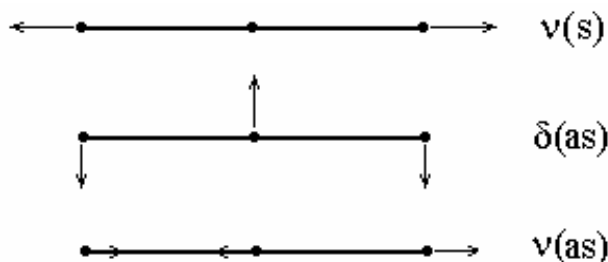


Рисунок 4.1 – Типы нормальных колебаний молекулы CO_2

б) У молекулы H_2O 3 типа нормальных колебаний, все они активны в ИК-спектре: $\nu (s)$ 3657 см^{-1} ; $\delta (s)$ 1595 см^{-1} ; $\nu (as)$ 3756 см^{-1} .

Для четырехатомной молекулы NH_3 имеются 4 типа колебаний (два из них двукратно вырождены): $\nu (s)$ 3337 см^{-1} , $\delta (s)$ 950 см^{-1} , $\nu (as)$ (2) 3443 см^{-1} , $\delta (as)$ (2) 1628 см^{-1} . Все эти колебания активны в ИК-спектре.

Теплоемкость газа, состоящего из двух- и трехатомных молекул

Мы рассмотрим использование уравнений статистической термодинамики для простейших расчетов – вычисления стандартной теплоемкости газа, состоящего из двухатомных молекул Cl_2 и трехатомных молекул H_2O .

Хлор

$$C_{V \text{ пост.}} = (3/2)R; \quad C_{V \text{ вр.}} = R.$$

$C_{V \text{ кол.}}$ вычисляется как сумма по всем осцилляторам по уравнению

$$C_{V \text{ кол.}} = \sum R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\Theta/T}}{(e^{-\Theta/T} - 1)^2}, \quad (4.30)$$

где Θ – характеристическая температура для каждого осциллятора, равная:

$$\Theta (\text{K}) = hc\omega/k = 1,439\omega (\text{см}^{-1}). \quad (4.31)$$

До недавнего времени расчеты по уравнению (4.30) выполнялись вручную с помощью таблиц функции Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора (Справочник химика, Т.1, Л.: Химия, 1971. – С.899-900). В настоящее время эти вычисления легко выполняются на ЭВМ.

Для молекулы Cl_2 частота единственного колебания равна 560 см^{-1} , тогда $\Theta = 806 \text{ K}$, а $\Theta/298 = 2,70$. По таблице функции Эйнштейна находим, что $C_{V \text{ кол.}} = 4,68 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Тогда стандартная теплоемкость газообразного Cl_2 будет равна:

$$C_{p298} = C_V + R = 1,5 \cdot 8,3144 + 8,3144 + 4,68 + 8,3144 = 33,78 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}.$$

Полученная величина вполне согласуется табличной – $33,93 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ [13].

Газообразная вода

$$C_{V \text{ пост.}} = (3/2)R; \quad C_{V \text{ вр.}} = (3/2)R.$$

Для трех колебаний молекул воды (3657 , 1595 и 3756 см^{-1}) находим величины $\Theta/298$, равные соответственно $17,66$, $7,70$ и $18,14$. Тогда соответствующие величины $C_{V \text{ кол.}}$ будут равны 0 , $0,44$ и $0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Итоговая величина стандартной теплоемкости будет равна

$$C_{p298} = C_V + R = 1,5 \cdot 8,3144 + 1,5 \cdot 8,3144 + 0,44 + 8,3144 = 33,70 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}.$$

Она также хорошо согласуется с данными того же справочника ($33,61 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$).

Итак, метод статистической термодинамики является не только инструментом более глубокого понимания природы основных понятий классической химической термодинамики, но он является также способом получения важной количественной информации о термодинамических свойствах веществ, которые еще не получены человеком или недоступны для экспериментального изучения. Для более детального ознакомления с этим методом можно рекомендовать учебное пособие [10].

Лекция 27

5 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Для инженеров-технологов электрохимия как раздел физической химии обычно представляет интерес в качестве теоретической основы электрохимических методов анализа, изучаемых в курсе аналитической химии. Поэтому мы будем рассматривать преимущественно некоторые прикладные аспекты электрохимии – определение концентрации ионов, рН, констант равновесия путем измерения электропроводности растворов, принципы работы некоторых типов электродов и расчет ЭДС простейших гальванических элементов.

Для углубленного изучения вопросов, связанных с электродными потенциалами и ЭДС гальванических элементов, необходимо обратиться к учебникам [1 – 5, 11] и к пособию [12].

Электропроводность растворов электролитов

Удельная электропроводность (κ) определяется как величина, обратная удельному сопротивлению проводника (ρ):

$$\kappa = 1/\rho, \quad R = \rho \cdot (l/s), \quad R = (1/\kappa) \cdot (l/s). \quad (5.1)$$

По своему физическому смыслу удельная электропроводность раствора представляет собой силу тока (I), проходящего через слой (l) электролита толщиной 1 м при площади электродов (s) 1 м² и приложенной к ним разности потенциалов (U) 1В:

$$I = U/R = \kappa \cdot s \cdot (U/l). \quad (5.2)$$

Экспериментально величина κ (ом⁻¹·м⁻¹ или См/м, где См – сименс) определяется из измерений сопротивления электролита в электролитической ячейке с фиксированными электродами из черненой платины, причем для предотвращения поляризации электродов за счет электрохимических реакций обычно используется переменный ток. Если измерить сопротивление ячейки, заполненной раствором с известной электропроводностью, то по уравнению (5.1), записанному в виде

$$R = K/\kappa, \quad (5.3)$$

получаем постоянную электрохимической ячейки K (м⁻¹), равную l/s . Далее, измеряя сопротивление той же ячейки, заполненной исследуемым раствором, находим по уравнению (5.3) величину κ этого раствора.

Широкое использование в химии удельной электропроводности вместо удельного сопротивления связано, прежде всего, с тем, что сила тока, проходящего через раствор, определяется концентрацией носителей тока и их подвижностью, т.е. прямо связана с концентрацией ионов в растворе и с их природой. Для разбавленных растворов электролитов, когда можно считать ионы движущимися независимо друг от друга, имеем

$$\kappa = \sum \kappa_i, \quad (5.4)$$

т.е. сила тока, проходящего через раствор, складывается из величин, соответствующих всем имеющимся в растворе видам ионов. В случае, когда электролит содержит один вид катионов и анионов, уравнение (5.4) запишется в виде

$$x = x_+ + x_- \quad (5.5)$$

Таким образом, общая сила тока складывается из тока, соответствующего катионам, и тока, соответствующего анионам. Каждая из этих составляющих x_i может быть представлена в виде произведения заряда (Q_i) данных ионов в единице объема (Кл/м³) на абсолютную скорость их движения v_i (м²/с·В) при градиенте электрического потенциала U/l , равном 1 В/м:

$$x_i = Q_i \cdot v_i \quad (5.6)$$

В свою очередь, заряд Q_i в единице объема раствора (концентрация заряда заданных носителей тока) может быть определен через нормальную концентрацию данных ионов (C_i , моль экв/л) или исходную концентрацию C_0 и степень диссоциации α (для слабого электролита) и число Фарадея (Кл/моль экв):

$$Q_i \text{ (Кл/м}^3\text{)} = 1000 \cdot C_i \text{ (моль экв/м}^3\text{)} \cdot F \text{ (Кл/моль экв)}, \quad (5.7)$$

$$Q_i = 1000 \cdot \alpha \cdot C_0 \cdot F.$$

Окончательно получаем

$$x_i = 1000 \alpha C_0 F v_i \quad (5.8)$$

Происхождение множителя 1000 в уравнениях (5.7), (5.8) и некоторых последующих требует пояснения, поскольку при последовательном использовании системы СИ он должен был бы отсутствовать. В этом и состояла одна из задач, которые решались при переходе к системе СИ – никаких лишних множителей! Дело в том, что в химии общепризнанной единицей количества вещества является моль (по старому определению – масса вещества в граммах, численно равная его молекулярной массе). В системе СИ единицей массы является килограмм, поэтому вместо понятия моль должно было бы, строго говоря, использоваться понятие килограмм-моль или кмоль. Поэтому, если бы в уравнении (5.7) и C_i , и F измерялись в единицах СИ (соответственно, кмоль экв/м³ и Кл/кмоль экв), то никакого множителя 1000 в этом уравнении не потребовалось бы. Однако использование в химии единицы измерения «кмоль» настолько неудобно, что было принято решение считать единицей измерения количества вещества «моль» и дать ему современное определение, не связанное прямо с использованием понятия массы вещества. При этом никаких проблем с единицами измерения не возникает, поскольку все константы (число Фарадея F , число Авогадро N_A , универсальная газовая постоянная R) рассчитаны на 1 моль вещества. Однако концентрация раствора в химии измеряется в единицах «моль/л» или «моль экв/л», поэтому при переходе к единицам измерения «моль/м³» или «моль экв/м³» в уравнении (5.7) появляется множитель 1000 (1 моль/л = 1000 моль/м³).

Используя уравнения (5.5) и (5.8), получаем для электролита в целом

$$x = x_+ + x_- = 1000 \alpha C_0 F (v_+ + v_-). \quad (5.9)$$

Переходя к бесконечно разбавленному раствору и вводя коэффициент электропроводности электролита f , учитывающий уменьшение подвижности ионов при увеличении их концентрации, получаем

$$\kappa = 1000 \alpha C_0 F f (v_{0+} + v_{0-}). \quad (5.10)$$

Здесь v_{0+} и v_{0-} – абсолютная скорость движения ионов для бесконечно разбавленного раствора, когда они двигаются независимо друг от друга. В этом случае $f = 1$.

Уравнение (5.10) позволяет проанализировать изменение κ при изменении концентрации растворов различных сильных и слабых электролитов. Однако в этом уравнении учитывается не только концентрация раствора, но и природа того или иного электролита (α , v_{0i}). Удобным оказывается разделить влияние этих факторов и ввести эквивалентную электропроводность λ , исключив из уравнения (5.10) величину C_0 . Для этого разделим обе части уравнения (5.10) на величину $1000 C_0$, тогда слева получаем

$$\lambda = \kappa / (1000 C_0). \quad (5.11)$$

В итоге имеем

$$\lambda = \alpha F f (v_{0+} + v_{0-}). \quad (5.12)$$

Деление на величину $1000 C_0$ (моль экв/м³) означает умножение на обратную величину $1/(1000 C_0)$ (м³/ моль экв). По своему смыслу этот множитель показывает объем раствора (м³), в котором содержится 1 моль экв рассматриваемого вещества. Возвращаясь к уравнению (5.2), получаем, что по своему физическому смыслу эквивалентная электропроводность λ представляет собой силу тока (I), проходящего через слой (l) электролита толщиной 1 м при площади электродов s , численно равной $1/(1000 C_0)$ (м²) и приложенной к ним разности потенциалов $U = 1$ В. Поскольку для разных электролитов и разных концентраций количество вещества в межэлектродном пространстве в этих условиях всегда постоянно (1 моль экв), то измеряемая сила тока будет целиком определяться природой данного электролита.

Из уравнения (5.12) получаем, что для бесконечно разбавленного раствора ($\alpha = 1$, $f = 1$) величина λ_0 (предельная эквивалентная электропроводность электролита) является суммой предельных эквивалентных электропроводностей ионов (λ_{0i}), называемых иногда также предельными подвижностями ионов:

$$\lambda_0 = F (v_{0+} + v_{0-}) = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}. \quad (5.13)$$

Единицы измерения λ_0 и λ_{0i} , принятые в справочнике [13] и рекомендуемые при решении задач в [14], – См·м²/моль экв.

Итак, в очень разбавленных растворах сильных электролитов, а также для слабых электролитов и малорастворимых солей, эквивалентная электропроводность может быть рассчитана по справочным таблицам как сумма предельных подвижностей ионов λ_{0i} . Тогда, измеряя κ раствора слабого электролита или насыщенного раствора малорастворимой соли, можно экспериментально определить:

– степень диссоциации (и константу диссоциации) слабого электролита:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0, \quad (5.14)$$

где λ находится по уравнению (5.11), а λ_0 – по уравнению (5.13);

– ПР соли:

$$C_0 = (\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) / (1000 \lambda_0), \quad (5.15)$$

причем для очень малорастворимых солей необходимо учитывать поправку на электропроводность чистой воды $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$.

При использовании уравнения (5.15) необходимо иметь в виду:

- 1) в этом уравнении в качестве концентрации раствора используется нормальность (моль экв/л), и она одинакова для обоих ионов и для всего электролита в целом, тогда как ПР выражается только через молярные концентрации ионов;
- 2) в разных справочных таблицах могут использоваться различные системы единиц измерения величин λ_{0i} , в рекомендуемом для студентов справочнике [13] λ_{0i} измеряется в единицах (См·м²/моль экв). Например, величина λ_0 иона Ca^{2+} равна (при температуре 25°C) $59,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль экв; в некоторых учебных пособиях эта же величина принимается равной 5,95 См·м²/кмоль экв, а расчетная формула приобретает вид

$$C_0 = (\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) / \lambda_0.$$

Лекция 28

5 Электрический потенциал на границе раздела фаз

При контакте двух фаз, из которых хотя бы одна содержит растворённый электролит, может происходить адсорбция ионов на поверхности раздела фаз. Разные ионы обладают разной сорбционной способностью, поэтому в такой системе в общем случае возникает скачок электрического потенциала на границе раздела фаз и вблизи этой поверхности образуется двойной электрический слой (ДЭС).

В частном случае, когда одна из фаз является электронным проводником (электрод из металла или графита), возникает потенциал, называемый электродным. Для простейшего случая, когда металл погружен в раствор своей соли, имеется равновесие



а величина электродного потенциала даётся уравнением Нернста:

$$E_{\text{M}^{+n}|\text{M}} = E^{\circ}_{\text{M}^{+n}|\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{M}^{+n}). \quad (5.17)$$

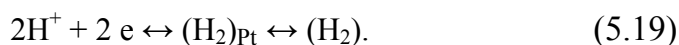
Здесь $E^{\circ}_{\text{M}^{+n}|\text{M}}$ – стандартный электродный потенциал данного электрода (электродный потенциал при активности M^{+n} , равной 1), n – число молей участвующих в реакции (5.16) электронов, F – число Фарадея (96500 Кл/моль экв). Электрохимические реакции на электродах мы будем записывать в форме реакций восстановления (5.16), как это принято в современной литературе, в том числе в справочнике [13].

В разбавленных растворах при невысоких требованиях к точности вычислений часто заменяют активность $a(i)$ в уравнении (5.17) на молярную (C_i) или моляльную (m_i) концентрацию. При более точных расчётах обычно используют средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} [13], и активность ионов вычисляют по уравнению

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \nu_{\pm} \cdot m. \quad (5.18)$$

Впрочем, и здесь не всё так просто – активность отдельного иона не может быть, строго говоря, определена, поэтому в подобных расчётах приходится пользоваться понятием средней ионной активности электролита ($a(i) = a_{\pm}$).

Известно, что абсолютная величина электродного потенциала не может быть определена – может быть измерена лишь разность потенциалов двух электродов. Удобно измерять потенциалы всех электродов по отношению к одному и тому же электроду сравнения. В качестве такого электрода используется стандартный водородный электрод, на котором происходит реакция



Он представляет собой платиновую пластинку, на которую электролитическим способом нанесён слой высокодисперсной платины (чёрная платина) для увеличения поверхности электрода и ускорения достижения равновесия. Этот электрод погружен в раствор кислоты и омывается потоком чистого водорода. В уравнении (5.19) справа показан газообразный водород, который адсорбирован металлической платиной и участвует в реакции окисления – восстановления с участием ионов водорода, находящихся в растворе.

Величина электродного потенциала такого электрода дается уравнением

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)}{P(\text{H}_2)} = E^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P(\text{H}_2)}. \quad (5.20)$$

Стандартный потенциал $E^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ этого электрода принят равным нулю, т.е. принимается за начало отсчета потенциалов всех электродов. Если $a(\text{H}^+) = 1$ и $P(\text{H}_2) = 1$ (стандартный водородный электрод), то $E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ и электродный потенциал такого электрода равен нулю. Таким образом, потенциалы всех электродов измеряются по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода. При этом измеряемой экспериментально величиной является ЭДС гальванического элемента ($E_{\text{ГЭ}}$), образованного металлическим (5.16) и водородным (5.19) электродами:

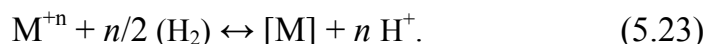


которая дается уравнением

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{M}^{+n}|\text{M}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{M}^{+n}|\text{M}}. \quad (5.22)$$

На схеме гальванического элемента (5.21) вертикальная черта обозначает границу раздела электрод/раствор, а двойная черта – жидкостный контакт двух растворов через электролитический ключ, обеспечивающий снижение (устранение) мешающего диффузионного потенциала.

Знак электродного потенциала $E_{M^{+n}|M}$ определяется знаком металлического электрода в гальваническом элементе (5.21), т.е. направлением окислительно-восстановительной реакции



Если эта реакция идет в прямом направлении (слева направо), то окислительная способность системы M^{+n}/M выше, чем системы H^+/H_2 – металлический электрод имеет положительный заряд по отношению к водородному; металл восстанавливается, окисляя водород. Для стандартного состояния, когда $a(M^{+n}) = 1$, получаем $E_{ГЭ}^{\circ} = E_{M^{+n}/M}^{\circ} > 0$. Например, для системы Cu^{+2}/Cu $E^{\circ} = + 0,337$ В. Такие металлы менее активны, чем водород, и в ряду напряжений металлов стоят после него.

Наоборот, если реакция (5.22) идет в обратном направлении (справа налево, металл вытесняет водород из раствора кислоты), то водород является более сильным окислителем, чем соответствующий металл. В этом случае на металлическом электроде имеется избыток электронов за счет окисления металла, он имеет отрицательный заряд по отношению к водородному электроду. Например, для системы Zn^{+2}/Zn $E^{\circ} = - 0,763$ В.

Ряд напряжений металлов составлен в соответствии с величинами $E_{M^{+n}/M}^{\circ}$: левее водорода расположены всё более активные металлы, вплоть до самых активных – К и Li, правее – всё менее активные, вплоть до Hg и Au.

Общее выражение для электродного потенциала, т.е. уравнение Нернста (5.17), может быть получено путём применения к реакции (5.23) в гальваническом элементе (5.21) уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \prod_i \frac{a(M) \cdot a(H^+)^n}{a(M^{+n}) \cdot P(H_2)^{n/2}}. \quad (5.24)$$

Активность твердого металла равна единице, тогда для стандартного водородного электрода ($a(H^+) = 1$ и $P(H_2) = 1$) получаем

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln a(M^{+n}). \quad (5.25)$$

Электрическая работа гальванического элемента даётся уравнением

$$A'_{\max} = Q E_{ГЭ} = n F E_{M^{+n}|M}, \quad (5.26)$$

где Q – количество переносимого электричества, равное nF .

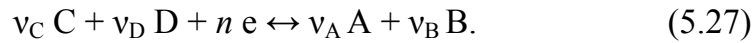
Тогда, учитывая, что $\Delta G = - A'_{\max}$, получаем из уравнений (5.25) и (5.26):

$$- n F E_{M^{+n}|M} = \Delta G^{\circ} - RT \ln a(M^{+n}),$$

$$E_{M^{+n}|M} = - \Delta G^{\circ}/nF + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{+n}) = E_{M^{+n}|M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{+n}).$$

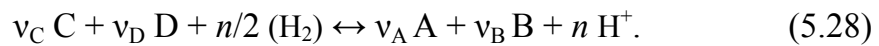
Последнее уравнение является уравнением Нернста (5.17).

В более общем случае электрод погружен в раствор, в котором может происходить некоторая окислительно-восстановительная реакция (5.27). Электрод участвует в этой реакции только своими электронами, т.е. он должен быть в данных условиях химически инертным:



Здесь А, В, С, D – молекулы или ионы (сумма зарядов ионов и электронов в обеих частях уравнения (5.27) должна быть одинакова); v_A, v_B, v_C, v_D – стехиометрические коэффициенты; А и В являются восстановленной формой вещества, С и D – окисленной формой; n – число моль экв любого из участников электродного процесса или число молей электронов, образовавшихся в результате окисления веществ А и В; эти электроны переходят на электрод.

Общее уравнение для электродного потенциала окислительно-восстановительной реакции (5.27), или, как его обычно называют, окислительно-восстановительного потенциала, может быть получено, как и для металлического электрода, путём применения уравнения изотермы к суммарной реакции в соответствующем гальваническом элементе:



Оно имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \frac{a_i^{v_i \text{ окисл}}}{a_i^{v_i \text{ восст}}}. \quad (5.29)$$

Это уравнение, по аналогии с частным уравнением (5.17), в последние годы также часто называют уравнением Нернста. Здесь E° – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, т.е. потенциал при $a_i = 1$ для всех участников данной окислительно-восстановительной реакции. В числителе находятся активности окисленных участников реакции (5.27) (С и D), в знаменателе – восстановленных (А и В); v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

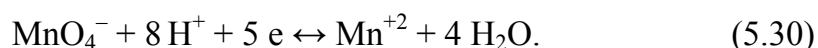
Уравнение (5.29) является самым общим уравнением, оно позволяет получить выражения для вычисления окислительно-восстановительного потенциала для любых типов электродов.

Необходимо отметить, что появление скачка электрического потенциала на границе раздела твердая фаза/раствор не обязательно требует наличия у одной из фаз электронной проводимости, как это предполагалось для процессов (5.16) и (5.27). В случае отсутствия такой проводимости при адсорбции электролитов из раствора также возникает скачок потенциала – адсорбционный потенциал, который будет рассмотрен в разделе 8. Существуют и другие механизмы возникновения таких скачков – мембранный потенциал, потенциал Доннана, диффузионный потенциал, который мешает точному определению электродных потенциалов.

Лекция 29

Типы электродов

Окислительно-восстановительный электрод – это инертный электрод (Pt, графит), который погружен в раствор, содержащий два различных соединения одного и того же элемента в различных степенях окисления, например:



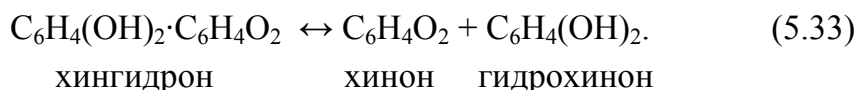
Потенциал такого электрода даётся уравнением (5.29), которое в данном случае запишется в виде

$$E = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{+2}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^5(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{+2})}. \quad (5.31)$$

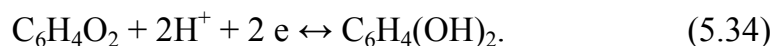
Активность воды не входит в выражение под логарифмом, т.к. она равна единице; предполагается, что в процессе реакции она не изменяется. Уравнение (5.31) обычно записывают с использованием десятичных логарифмов, так как раньше, до широкого распространения микрокалькуляторов, вычисление натуральных логарифмов было затруднительным. При стандартной температуре 25°C множитель $(\ln 10)RT/F$ равен 0,0592 В, однако в формулах и при вычислениях можно использовать, как это делают обычно, величину 0,059 В. Поэтому получаем

$$E = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{+2}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^5(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{+2})}. \quad (5.32)$$

Для измерения рН растворов раньше часто использовали хингидронный электрод – платиновая проволочка погружена в раствор хингидрона, диссоциирующего в воде на хинон и гидрохинон:



Два последних вещества могут участвовать в окислительно-восстановительной реакции:



Потенциал хингидронного электрода определяется активностью ионов H^+ , поскольку в разбавленных растворах (растворимость хингидрона в воде невелика) активности хинона и гидрохинона должны быть практически равны (их концентрации, в соответствии со стехиометрией уравнения (5.33), одинаковы):

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a^2(\text{H}^+) = 0,699 - 0,059 \text{ рН}. \quad (5.35)$$

Величина $E^{\circ} = 0,699$ В приведена в этом уравнении для температуры 25°C.

В присутствии окислителей (в том числе кислорода воздуха) гидрохинон может окисляться (особенно быстро – в щелочной среде), так что стехиометрическое соотношение между концентрацией этих веществ (реакция 5.33) нарушается. Кроме того, гидрохинон является слабой кислотой ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-11}$) и может реагировать со щелочью, что смещает равновесие реакции (5.34). В этих условиях потенциал хингидронного электрода может отличаться от даваемого уравнением (5.35). Поэтому при $\text{рН} > 8,5 - 8,8$ такой электрод применять не рекомендуется.

В последние годы в работах нашей лаборатории было показано, что хингидронный электрод может эффективно использоваться для измерения рН

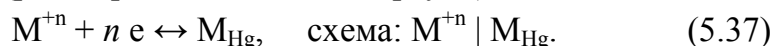
кислых фторсодержащих растворов, когда обычный стеклянный электрод не применим из-за разрушения стекла.

Электроды I рода – металл погружен в раствор своей соли (реакция 5.16). Потенциал такого электрода дается уравнением Нернста (5.17). Схема этого электрода может быть записана следующим образом:



где вертикальная черта означает границу раздела раствор/электрод; обычно указывается также активность (концентрация) ионов M^{+n} .

Амальгамные электроды – аналогичны электродам I рода, но вместо металла используется его амальгама (раствор в металлической ртути):



Потенциал такого электрода определяется как концентрацией ионов металла в растворе, так и концентрацией металла в амальгаме:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(M^{+n})}{a(M_{Hg})}. \quad (5.38)$$

Электроды II рода – металл погружен в насыщенный раствор своего мало-растворимого соединения (соли или гидроксида), содержащий также сильный электролит с тем же анионом. В потенциометрии часто используют 2 электрода такого типа – хлорсеребряный и каломельный.

Реакция на хлорсеребряном электроде может быть записана в виде:



Потенциал этого электрода определяется концентрацией анионов в растворе, которая задаётся хорошо растворимой солью (активности чистых твёрдых Ag и AgCl равны единице):

$$E = E_1^\circ + 0,059 \lg \frac{1}{a(Cl^-)} = E_1^\circ - 0,059 \lg a(Cl^-). \quad (5.40)$$

Хлорсеребряный электрод может быть также представлен как электрод I рода, в котором концентрация Ag^+ определяется из произведения растворимости AgCl (известна концентрация Cl^- в растворе):

$$a(Ag^+) = \frac{ПР(AgCl)}{a(Cl^-)}, \quad (5.41)$$

$$E = E_2^\circ + 0,059 \lg a(Ag^+) = E_2^\circ + 0,059 \lg ПР - 0,059 \lg a(Cl^-). \quad (5.42)$$

Сравнивая уравнения (5.40) и (5.42), находим, что

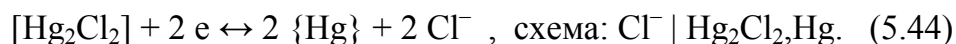
$$E_1^\circ = E_2^\circ + 0,059 \lg ПР(AgCl). \quad (5.43)$$

Таким образом, по стандартным электродным потенциалам может быть вычислено точное значение произведения растворимости малорастворимой соли. Так, для AgCl имеем:

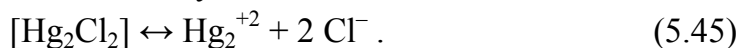
$$E_1^\circ = 0,222 \text{ В}, E_2^\circ = 0,799 \text{ В}; \quad ПР(AgCl) = \exp(\ln 10 \cdot (E_1^\circ - E_2^\circ) / 0,059) = 1,66 \cdot 10^{-10},$$

что вполне согласуется с табличной величиной $1,73 \cdot 10^{-10}$.

Аналогичные соотношения могут быть получены и для каломельного электрода, на котором происходит реакция:



При этом необходимо учитывать, что каломель, как и другие соединения ртути (I), диссоциирует в растворе с образованием двухатомных ионов:



В итоге потенциал каломельного электрода даётся уравнением:

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a^2(\text{Cl}^-)} = 0,268 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-). \quad (5.46)$$

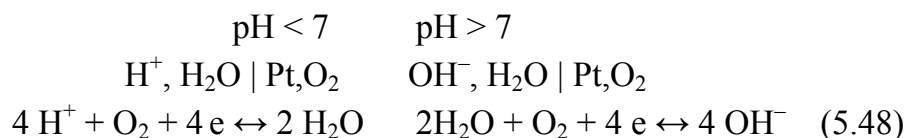
В справочнике [13] приведены также потенциалы каломельных электродов для насыщенного, 0,1 М и 1 М раствора КСl.

Газовые электроды – используют, преимущественно, в научных исследованиях. Вместе с тем, потенциалы этих электродов играют решающую роль при рассмотрении процессов электролиза водных растворов – от их величины зависит возможность выделения на электродах водорода, кислорода, хлора.

Наиболее важный из этих электродов – водородный (5.19): $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$. При $P(\text{H}_2) = 1$ атм имеем (уравнение 5.20)

$$E = -0,059\text{pH} \text{ (при температуре } 25^\circ\text{C)}. \quad (5.47)$$

Потенциал кислородного электрода удобнее записывать в одной из двух форм, в зависимости от рН среды:



$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{4} \lg a^4(\text{H}^+) \cdot P(\text{O}_2), \quad E = E_2^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P(\text{O}_2)}{a^4(\text{OH}^-)}. \quad (5.49)$$

При $p(\text{O}_2) = 1$ атм получаем:

$$E = E_1^\circ - 0,059\text{pH}, \quad E = E_2^\circ + 0,059\text{pOH}. \quad (5.50)$$

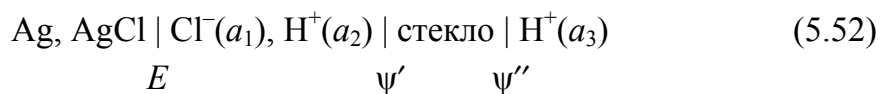
Учитывая, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ и что потенциал электрода не зависит от того, в какой форме мы его записали, получаем из уравнений (5.50), что при температуре 25°C

$$E_1^\circ = E_2^\circ + 0,059 \cdot 14. \quad (5.51)$$

Согласно [13], $E_2^\circ = 0,401$ В, тогда E_1° должно быть равно $1,227$ В; по справочнику [13] находим величину $E_1^\circ = 1,229$ В, что совпадает с рассчитанным значением в пределах точности вычислений.

Стеклянный электрод – представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, изготовленный из специального электродного стекла, внутрь которого помещается хлорсеребряный электрод и налит раствор НСl. Электродное стекло обладает, наряду с определёнными ионообменными свойствами, также повышенной электропроводностью. Тем не менее, сопротивление стенки такого электрода очень

велико (порядка 1 МОм), поэтому для регистрации его потенциала требуется специальный электронный усилитель. Схема стеклянного электрода может быть записана в виде



На этой схеме показаны также скачки потенциалов на границах раздела фаз:

E – потенциал хлорсеребряного электрода, определяемый активностью ионов Cl^- в шарике (постоянен при $T = \text{const}$, так как постоянна величина a_1);

ψ' – адсорбционный потенциал, определяемый активностью ионов H^+ (a_2) во внутреннем растворе (постоянен);

ψ'' – адсорбционный потенциал, определяемый активностью ионов H^+ во внешнем растворе, которая измеряется (a_3).

Выражение для зависимости величины адсорбционного потенциала (термодинамического потенциала ψ_0) от активности потенциалопределяющих ионов (в данном случае H^+) может быть получено из условия термодинамического равновесия между раствором и твёрдой поверхностью. Для незаряженных частиц это условие записывается через химический потенциал μ_i в фазах ' и '' (уравнение 4.10):

$$\mu_i' = \mu_i''.$$

Для заряженных частиц необходимо добавить электрическую работу (5.26) переноса ионов из глубины раствора (фаза'), где электрический потенциал считается равным нулю, на твёрдую поверхность (фаза''), где электрический потенциал равен ψ_0 . В итоге получаем

$$\mu_i' = \mu_i'' + z_i F \psi_0. \quad (5.53)$$

Выражение в правой части уравнения (5.53) называется электрохимическим потенциалом. Здесь z_i – заряд потенциалопределяющих ионов.

Выражая химический потенциал ионов через их активности и опуская для краткости индекс (i), имеем

$$\mu^* + R T \ln a_0 = \mu^{**} + R T \ln a'' + z F \psi_0. \quad (5.54)$$

Здесь μ^* – стандартный химический потенциал ионов в растворе, μ^{**} – стандартный химический потенциал ионов на поверхности (обе величины постоянны при $T = \text{const}$); a_0 – активность ионов в глубине раствора; a'' – активность ионов на поверхности твёрдой фазы (будем считать её постоянной, т.к. эти ионы уже входят в состав кристаллической решётки). Из этого уравнения получаем искомое соотношение

$$\psi_0 = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_0. \quad (5.55)$$

Таким образом, величина адсорбционного потенциала поверхности (термодинамического потенциала ψ_0) определяется концентрацией (активностью) потенциалопределяющих ионов в растворе. По форме (и по существу) уравнение

(5.55) близко к уравнению Нернста (5.17). В нашем случае (схема 5.52) для ионов водорода можно записать

$$\psi'' = \text{const} + (RT/F) \ln a_3(\text{H}^+) = \text{const} - 0,059\text{pH} . \quad (5.56)$$

Это уравнение аналогично уравнениям (5.47) для водородного электрода, (5.50) для кислородного электрода и (5.35) для хингидронного электрода. Оно лежит в основе потенциометрического определения рН растворов с использованием стеклянного электрода.

Лекция 30

ЭДС гальванического элемента и её измерение

Два электрода, погруженные в один и тот же или разные растворы, образуют гальванический элемент, являющийся источником электрического тока во внешней электрической цепи и превращающий химическую энергию электродных реакций в электрическую. Если растворы разные, то между ними должен быть обеспечен электрический контакт – либо с использованием пористой перегородки (для предотвращения перемешивания растворов), либо с использованием электролитического ключа (трубки, заполненной достаточно концентрированным раствором специально подобранного электролита).

При разомкнутой внешней электрической цепи (отбираемый ток равен нулю) или очень большом её сопротивлении (ток бесконечно мал) на электродах устанавливается равновесие и соответственно равновесные электрические потенциалы, которые могут быть вычислены теоретически по таблицам стандартных электродных потенциалов [13]. Разность таких равновесных электродных потенциалов называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС).

Если от элемента отбирается некоторый электрический ток, то за счёт конечной скорости электродных процессов разность потенциалов на электродах будет меньше ЭДС и тем меньше, чем больше отбираемый ток. При короткозамкнутых электродах ток будет максимален – его величина определяется скоростью электродных процессов и внутренним сопротивлением гальванического элемента.

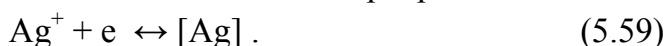
Гальванические элементы делятся на два типа – химические и концентрационные. В химических элементах на электродах происходят разные электрохимические реакции, так что в целом в элементе происходит какая-то самопроизвольная химическая реакция, за счёт энергии которой (ΔG) совершается электрическая работа. Например, в элементе



на левом электроде (аноде) происходит реакция окисления цинка



а на правом электроде (катоде) – реакция восстановления серебра



При записи схемы элемента (5.57) принято слева изображать отрицательный электрод, а справа – положительный. Относительные знаки заряда электродов определяются путем вычисления их потенциалов по уравнениям типа (5.29). При этом ЭДС элемента может быть рассчитана по уравнению

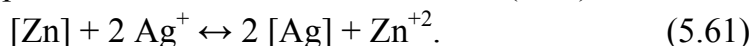
$$E_{ГЭ} = E^{\circ}_{+} - E^{\circ}_{-} = E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}} + 0,059 \lg a_2 - (E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} + (0,059/2) \lg a_1). \quad (5.60)$$

Необходимо помнить, что название электрода (катод или анод) определяется не их относительным знаком (плюс или минус), а характером происходящего на нем электрохимического процесса. Анодом называется электрод, на котором происходит процесс окисления вещества; соответственно на катоде происходит процесс восстановления.

В гальваническом элементе анодом является отрицательный электрод – на этот электрод поступают избыточные электроны, образующиеся при самопроизвольном окислении каких-то участников электрохимической реакции; на катоде наблюдается дефицит электронов – они передаются восстанавливаемым веществам, поэтому катод является положительным электродом. Возникающие относительные заряды электродов и ЭДС гальванического элемента являются следствием самопроизвольного протекания в элементе определенной химической окислительно-восстановительной реакции.

При электролизе знаки заряда электродов другие – к катоду (знак минус) двигаются катионы и происходит процесс восстановления; к аноду (знак плюс) двигаются анионы и происходит процесс окисления. Эти процессы происходят при электролизе не самопроизвольно, а за счет совершения полезной работы внешним источником. Этот внешний источник как бы «накачивает» электроны на катод (–), и они восстанавливают какие-то продукты, и «откачивает» электроны с анода (+), окисляя какие-то вещества.

Умножая уравнение второй реакции (5.59) на коэффициент 2 (число полученных в реакции 5.58 электронов должно быть равно числу электронов, вступивших в реакцию 5.59), и складывая эти уравнения, получаем итоговую реакцию, происходящую при работе гальванического элемента (5.57):



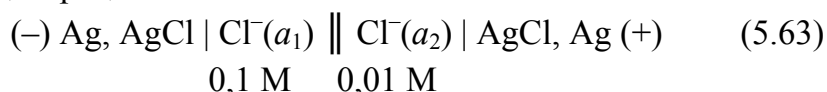
Таким образом, движущей силой в элементе (5.57) является самопроизвольная химическая реакция вытеснения менее активного металла (Ag) из раствора его соли более активным металлом (Zn). ЭДС этого гальванического элемента (при $a_i = 1$) будет равна

$$E_{ГЭ} = E^{\circ}_{+} - E^{\circ}_{-} = 0,799 \text{ В} - (-0,763 \text{ В}) = 1,562 \text{ В}. \quad (5.62)$$

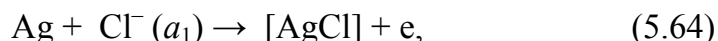
В концентрационных элементах на электродах происходят одни и те же электрохимические реакции, а ЭДС возникает за счёт различий в активностях каких-либо участников реакции. В итоге в элементе в целом не происходит никакой химической реакции, а лишь выравниваются концентрации компонентов. При этом различают концентрационные элементы:

- с различной концентрацией (активностью) растворённых участников реакции;
- с различным давлением газообразных участников реакции;
- с различной концентрацией металла в амальгаме.

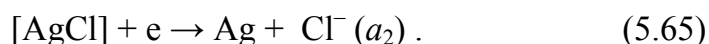
Например, в концентрационном элементе



на левом электроде (аноде) происходит реакция окисления серебра



а на правом (катоде) – реакция восстановления серебра

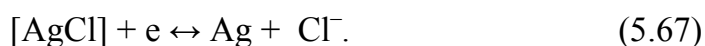


Складывая реакции (5.64) и (5.65), получаем суммарный процесс:



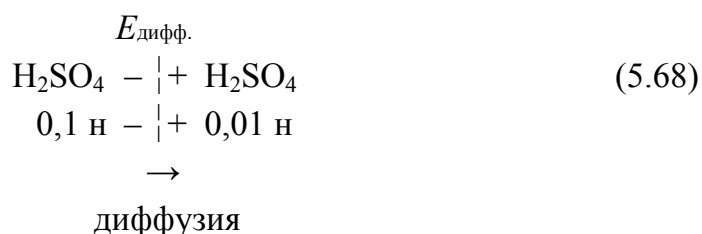
Таким образом, движущей силой в элементе (5.63) является самопроизвольный процесс выравнивания концентраций растворов (Cl^-).

Относительный знак электродов в этом элементе может быть определен либо обычным путем – вычислением величин E для обоих электродов по уравнению (5.40), либо качественно, путем рассмотрения равновесия соответствующей электрохимической реакции:



Чем выше концентрация ионов Cl^- в растворе, тем сильнее смещено влево равновесие реакции (5.67) и тем выше отрицательный заряд (концентрация электронов) соответствующего электрода. Поскольку концентрация ионов Cl^- в левом растворе выше, чем в правом, левый электрод имеет знак (-).

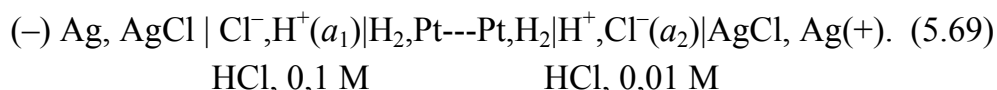
Гальванические элементы, имеющие непосредственный жидкостный контакт между двумя растворами электролитов, называются элементами с переносом, так как при их работе ионы переносятся через границу раздела фаз, показанную на схеме (5.68) пунктирной линией (|). В таких элементах на границе раздела фаз возникает диффузионный потенциал, мешающий точному определению электродных потенциалов. Образование диффузионного потенциала можно пояснить следующей схемой:



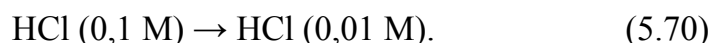
Поскольку концентрация H_2SO_4 в левом растворе выше, чем в правом, будет наблюдаться диффузия электролита слева направо. При этом из-за более высокой подвижности ионов H^+ (об этом можно судить по величинам λ_0 ионов H^+ и SO_4^{-2} , равным соответственно 0,03498 и 0,0080 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль экв}$ [13]) они будут обгонять ионы SO_4^{-2} , и на границе раздела фаз возникнет скачок электрического потенциала,

как показано на приведённой выше схеме. Эта разность потенциалов противодействует движению ионов H^+ , зато она ускоряет ионы SO_4^{-2} . В результате этого через некоторое время установится определённое стационарное значение скачка потенциала (диффузионный потенциал), при котором диффузия обоих ионов слева направо будет идти с одинаковой скоростью.

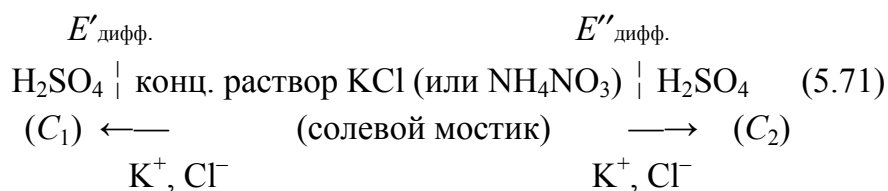
По мере диффузии электролита концентрация H_2SO_4 в левом растворе уменьшается, а в правом – увеличивается, поэтому постепенно уменьшается движущая сила диффузии (разность концентраций). Соответственно с течением времени уменьшается скорость диффузии электролита, и диффузионный потенциал также уменьшается. Конечным результатом диффузии будет выравнивание концентраций H_2SO_4 в обоих растворах (равновесное состояние), и тогда диффузионный потенциал исчезает. Таким образом, $E_{дифф.}$ является неравновесным свойством системы, а его величина (до нескольких десятков милливольт) не может быть точно рассчитана. Поэтому при измерениях электродных потенциалов стараются уменьшить величину $E_{дифф.}$, а при необходимости точных измерений используют гальванические элементы без переноса, в которых вообще отсутствует непосредственный контакт двух разных растворов. Пример схемы такого элемента представлен ниже:



По существу такой элемент представляет собой два самостоятельных гальванических элемента, включённых навстречу друг другу. Он работает за счёт самопроизвольного электрохимического переноса HCl из более концентрированного левого раствора в правый:



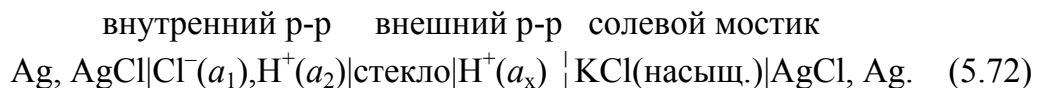
При не очень точных измерениях для уменьшения $E_{дифф.}$ используют солевой мостик, схема которого представлена ниже.



Солевой мостик заполняют достаточно концентрированным раствором KCl или NH_4NO_3 , т.е. электролитами, у которых подвижности катиона и аниона близки. Для ионов K^+ , Cl^- , NH_4^+ и NO_3^- величины λ_0 соответственно равны 0,00735, 0,007635, 0,00735 и 0,007146 $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль экв}$ [13]. В связи с высокой концентрацией этого электролита диффузия ионов из солевого мостика в левый электролит и в правый электролит будет преобладать над встречной диффузией ионов H^+ и SO_4^{-2} . Поэтому влияние последней мало скажется на величинах $E'_{дифф.}$ и $E''_{дифф.}$, которые оказываются близкими по величине. Поскольку они направлены противоположно

друг другу, то в итоге влияние диффузионного потенциала на измеряемую ЭДС гальванического элемента будет невелико.

Ниже представлена итоговая схема гальванического элемента со стеклянным электродом, которая используется для измерения рН растворов потенциометрическим методом:



Левый электрод (стеклянный) называется при этом индикаторным электродом, поскольку его потенциал определяется измеряемой активностью ионов $\text{H}^+(a_x)$, а правый – электродом сравнения. Потенциал последнего в данных условиях постоянен и известен.

Лекция 31

6 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для практического осуществления химических процессов важно знать их скорость. Поэтому химическая кинетика, т.е. учение о скорости и механизме химических реакций, является важнейшим разделом физической химии.

Однако для того, чтобы уметь управлять скоростью химического процесса, необходимо, в отличие от химической термодинамики, знать все его стадии, все промежуточные продукты. Это задача исключительной сложности, поскольку истинный механизм часто имеет мало общего с той суммарной реакцией, которая отражает превращение исходных веществ в конечные. В реальных процессах обычно образуются многочисленные неустойчивые промежуточные молекулы, радикалы, поверхностные соединения и т.д., которые, как правило, не могут быть выделены в чистом виде, и свойства которых более или менее изучены лишь в особо важных случаях с использованием самых современных физико-химических методов исследования.

Вместе с тем, для многих практических задач оказывается достаточно получить общее математическое описание скорости суммарного процесса, ее зависимости от времени, температуры, концентрации реагирующих веществ. Эта задача успешно решается методами формальной кинетики, которые мы рассмотрим в применении к некоторым простейшим типам химических реакций.

Общие закономерности скорости химических реакций

Скорость химических реакций изменяется в широком диапазоне – одни реакции протекают очень медленно, иногда превращение одних веществ в другие может происходить годами, другие вещества реагируют мгновенно, даже со взрывом. Это зависит от химической природы веществ, участвующих в реакции, от температуры, при которой проводится процесс, от концентрации реагирующих веществ, присутствия катализаторов и от многих других факторов. Измерение скорости реакции основано на определении концентрации любого из реагирующих веществ через определённые промежутки времени от начала реакции.

Для определения концентраций можно применять различные физико-химические методы анализа, основанные на зависимости этих свойств от состава. Например, часто используются измерения оптической плотности газа или раствора, показателя преломления, угла вращения плоскости поляризации, температуры замерзания или кипения растворов и т.д. Можно использовать также методы классической аналитической химии (например, титрование). Поскольку при прохождении реакции концентрации реагирующих веществ непрерывно меняются, необходимо или очень быстрое измерение концентрации, или торможение реакции во взятой пробе. Торможение может быть достигнуто резким охлаждением (заморозка равновесия), устранением катализатора или другими способами.

Скорость химической реакции обычно определяется как изменение концентрации веществ – участников реакции в единицу времени. Например, для реакции



будем иметь:

$$v_A = -dC_A/dt, \quad v_B = -dC_B/dt, \quad v_D = dC_D/dt. \quad (6.2)$$

Здесь v_i – скорость по данному веществу, C_i – концентрация этого вещества, t – время. При рассмотрении простых реакций (они протекают в одну стадию) всегда принимается, что скорость является положительной величиной. Поэтому в первых двух уравнениях (6.2) появляется знак минус (dC_A и $dC_B < 0$, $dt > 0$).

Скорость реакции v может быть определена по скорости изменения концентрации любого ее участника v_i с учетом стехиометрических коэффициентов ν_i реакции (6.1):

$$v = \nu_i / \nu_i. \quad (6.3)$$

Таким образом, получаем

$$v = v_A = v_B/2 = v_D. \quad (6.4)$$

Реакция (6.1) рассматривается нами как *необратимая*. В кинетике это означает, что можно пренебречь скоростью обратных процессов, т.е. состояние рассматриваемой системы находится далеко от положения равновесия. Поэтому скорость реакции (6.1) зависит только от концентраций реагирующих веществ C_A и C_B , она не зависит от концентрации продуктов реакции (C_D). По мере приближения к состоянию равновесия скорость обратного процесса возрастает, и реакцию уже нельзя рассматривать как необратимую. В состоянии равновесия скорость прямой и обратной реакций одинаковы, и состояние равновесной системы не зависит от времени.

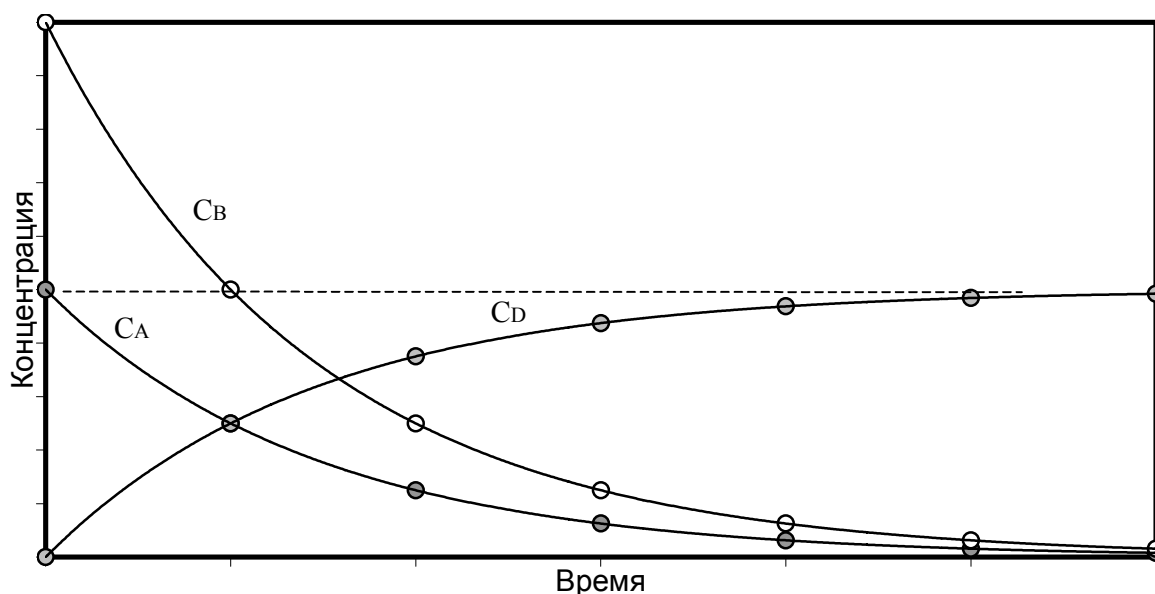


Рисунок 6.1 – Кинетические кривые для реакции (6.1)

Результатом экспериментального изучения скорости реакции является таблица значений концентрации какого-то вещества как функции времени и соответствующие кинетические кривые $C_i - t$ (рисунок 6.1).

Первая задача кинетики – дать такое математическое описание кривых на рисунке 6.1, которое позволило бы достаточно точно рассчитать концентрацию участвующих в реакции веществ и ее скорость в любой момент времени, в том числе за пределами области экспериментальных измерений. Это описание основывается на естественном предположении, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в данный момент времени:

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} . \quad (6.5)$$

Здесь k – **константа скорости реакции**. По своему смыслу она является скоростью реакции при стандартных концентрациях C_A и C_B , то есть концентрациях, равных единице. Поэтому она не зависит от концентрации реагирующих веществ (и от времени).

Порядок реакции по веществу А и веществу В (n_A и n_B) – это эмпирические коэффициенты, обеспечивающие правильное описание зависимости концентрации реагирующих веществ и скорости реакции от времени. Общий порядок реакции $n = n_A + n_B$ равен сумме порядков по веществам. С математической точки зрения порядок реакции в уравнении (6.5) аналогичен ее молекулярности, которая показывает число молекул данного типа, участвующих в элементарном химическом акте. Однако по смыслу порядок реакции совершенно отличается от ее молекулярности, которая может быть только целочисленной. **Молекулярность** требует знания истинного механизма реакции. Она чаще всего равна 2, т.е. реакции обычно происходят при столкновении двух молекул; иногда молекулярность равна 1 (распад молекулы на части); редко – 3, поскольку тройные соударения молекул маловероятны.

Для простейшей необратимой реакции



имеем: C_{0A} – начальная концентрация вещества А, x – концентрация прореагировавшего вещества А (и вещества В), $C_A = C_{0A} - x$ – текущая концентрация А в момент времени t . Если принять, что $C_{0A} = C_{0B}$, то $C_A = C_B = C = C_0 - x$. Тогда при записи выражения для скорости реакции (6.6) получаем более простые, по сравнению с (6.5), уравнения (6.7) и (6.8):

$$v = k C^n, \quad (6.7)$$

$$v = k (C_0 - x)^n. \quad (6.8)$$

Как следует из этих уравнений, скорость химической реакции определяется концентрацией реагирующих веществ. Поскольку она с течением времени уменьшается, уменьшается и скорость превращения исходных веществ и образования конечных веществ. На рисунке 6.1 скорость dC/dt определяет тангенс угла наклона линий $C(t)$ и характеризует крутизну этих линий. Видно, что с течением времени

крутизна всех этих линий постепенно уменьшается. Когда $C \rightarrow 0$, тогда и скорость $dC/dt \rightarrow 0$.

Объединяя эти уравнения с уравнениями (6.2), получаем дифференциальные уравнения скорости химической реакции (6.9) и (6.10):

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (6.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)^n. \quad (6.10)$$

В зависимости от конкретной задачи выбирают для интегрирования более удобное уравнение – либо (6.9) (переменная C), либо (6.10) (переменная x). Конечный результат, естественно, одинаков для обоих этих уравнений.

В результате интегрирования этих уравнений получаем уравнения (6.11–6.13), которые можно использовать при обработке экспериментальных кинетических данных.

$$n = 1: \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad C = C_0 e^{-kt}, \quad \ln C = \ln C_0 - kt, \quad (6.11)$$

$$n = 2: \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), \quad C = \frac{C_0}{1 + ktC_0}, \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (6.12)$$

$$n - \text{любое число: } \frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + k t (n-1), \quad \frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + k t (n-1). \quad (6.13)$$

Порядок реакции в общем случае может быть как целочисленным, так и дробным числом. Для приближенного описания скорости реакций, в особенности в учебной литературе, часто используют целочисленные значения $n = 1, 2$ или 3 . На рисунке 6.1 порядок реакции принят равным 1. Это хорошо видно из рисунка – период полупревращения $t_{1/2}$, то есть время, за которое реагирует половина исходного вещества, является для таких реакций постоянной величиной. Для реакций любого другого порядка период полупревращения изменяется с течением времени (с изменением концентрации).

В пособии [14] в одной из лабораторных работ, выполняемых на ЭВМ, показано, как можно определить порядок реакции n с точностью $\pm 0,1$ или даже $\pm 0,01$ (методом минимизации дисперсии).

Период полупревращения $t_{1/2}$ очень удобно использовать для получения общего вида кинетических кривых. Для реакций первого порядка

$$t_{1/2} = \ln 2/k,$$

для реакций второго порядка

$$t_{1/2} = 1/(kC_0),$$

для реакций n -порядка

$$t_{1/2} = (2^{n-1} - 1)/(kC_0^{n-1}(n-1)).$$

В уравнениях (6.11–6.13) каждое последнее уравнение соответствует прямолинейной зависимости $C - t$ в соответствующих координатах. Для реакции

первого порядка это $\ln C - t$, для реакции 2-го порядка $1/C - t$, а для реакции n -порядка $1/C^{n-1} - t$. В этих координатах и производится математическая обработка кинетических данных для определения константы скорости реакции. Таким образом, первым этапом при обработке экспериментальных результатов является определение порядка реакции, для которого затем находится величина константы скорости k .

Лекция 32

Зависимость скорости химической реакции (константы скорости) **от температуры** дается уравнением Аррениуса в дифференциальной и интегральной формах:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.14)$$

Здесь предполагается, что E_A (**энергия активации**) и k_0 (предэкспоненциальный множитель) постоянны в рассматриваемом интервале температур, для их определения необходимо знать величины k , как минимум, при двух различных температурах:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1},$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2},$$

откуда получаем

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.15)$$

В последнем уравнении (6.14) величину k_0 можно считать пропорциональной количеству столкновений молекул в единицу времени – чем чаще сталкиваются молекулы, тем быстрее идет реакция. Тогда в этом уравнении величина $\exp(-E_A/RT)$ характеризует долю активных столкновений, т.е. таких столкновений, при которых происходит химическое превращение. Для большинства реакций в газовой фазе E_A много больше средней энергии, которой обладают сталкивающиеся молекулы. Поэтому доля столкновений, приводящих к образованию так называемого «активного комплекса», при низких температурах очень мала. Если эти молекулы обладают избыточной энергией, равной или превышающей E_A , то они сближаются на расстояние, необходимое для перестройки химических связей и перераспределения электронной плотности в «активном комплексе» – в этом случае химическая реакция может произойти.

Если бы энергия активации была близка к нулю, то практически каждое столкновение приводило бы к химическому превращению сталкивающихся молекул, т.к. величина $\exp(-E_A/RT)$ была бы близка к единице. Такие реакции известны, они происходят с участием радикалов, т.е. молекул и атомов с неспаренными

электронами. Скорость таких реакций часто настолько велика, что они сопровождаются взрывом.

С повышением температуры увеличивается частота столкновений молекул, но сравнительно слабо, и не этот фактор определяет быстрое увеличение скорости химических реакций при нагревании. Основная причина этого – резкое возрастание множителя $\exp(-E_A/RT)$, т.е. доли активных столкновений.

Широко используется также приближенное правило Вант-Гоффа – при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Этот **температурный коэффициент скорости реакции** (γ) может быть вычислен по уравнению:

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}. \quad (6.16)$$

Здесь константы скорости (или сами скорости) измерены при температурах T и $T+\Delta T$.

Это правило свидетельствует об очень сильной зависимости скорости реакции от температуры. Пусть химическая реакция заканчивается, т.е. достигается определенная высокая степень превращения, при температуре 20°C за 10 часов. За какое время она закончится при температуре 100°C? Предположим, что коэффициент γ равен средней величине 3. Тогда при нагревании на 80 градусов скорость увеличится в 3^8 раз, т.е. приблизительно в 6500 раз. Таким образом, при температуре 100°C эта реакция закончится приблизительно за 6 с.

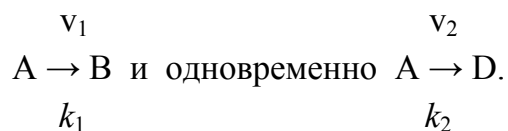
Уравнение (6.16) предполагает, что коэффициент γ не зависит от температуры. Это можно считать справедливым лишь в узком интервале температур. Более точным математическим описанием температурной зависимости скорости химической реакции является уравнение Аррениуса (6.14). Если энергия активации E_A для данной реакции известна, то с помощью этого уравнения можно рассчитать величины γ при различных температурах.

В отличие от рассмотренных простых реакций **сложные химические реакции** включают два или более одновременно протекающих химических превращения.

При рассмотрении сложных химических процессов используется принцип независимости отдельных химических реакций. Принимается, что каждый элементарный процесс идет в соответствии со своим кинетическим уравнением и его скорость зависит только от концентрации соответствующих реагирующих веществ. Присутствие других веществ и других реакций прямо не сказывается на скорости данной реакции, константа скорости также не изменяется. Косвенное влияние проявляется в том, что концентрации реагирующих веществ могут изменяться и тем самым изменять скорость данной реакции.

Гомогенные химические процессы обычно подразделяются на реакции 3-х типов:

1. **Параллельные реакции**, когда исходные вещества одновременно превращаются в различные химические продукты. Например,



Здесь $C_A = C_{0A} - x$ – текущая концентрация А в момент времени t , $C_B = x_1$, $C_D = x_2$.

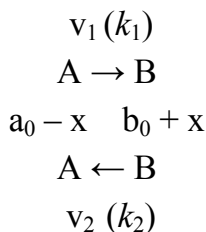
В этом случае общая скорость реакции будет равна

$$dC_A/dt = dx/dt = v_1 + v_2 = dx_1/dt + dx_2/dt = k_1(C_{0A} - x) + k_2(C_{0A} - x) = (k_1 + k_2)(C_{0A} - x).$$

Мы получили кинетическое уравнение простейшей необратимой реакции I порядка, в котором константа скорости равна $(k_1 + k_2)$. Таким образом, в этом случае при изучении зависимости C_A (т.е. x) от времени мы получаем сумму констант скоростей обеих реакций. Для того, чтобы определить каждую из констант k_1 и k_2 , необходимо дополнительно определить обе эти концентрации в какой-то момент времени t :

$$dx_1/dx_2 = k_1/k_2 \rightarrow x_1/x_2 = k_1/k_2.$$

2. **Обратимые реакции**, когда нельзя пренебречь скоростью обратного процесса:



(здесь a_0 и b_0 – концентрации А и В в начальный момент времени $t = 0$).

В этом случае общая скорость реакции будет равна

$$dx/dt = v_1 - v_2 = k_1(a_0 - x) - k_2(b_0 + x) \quad (\text{предполагается, что общее направление реакции слева направо}).$$

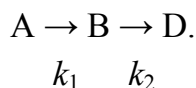
После некоторых преобразований этого уравнения получаем итоговое уравнение:

$$dx/dt = (k_1 + k_2)(x_\infty - x),$$

где x_∞ – концентрация А, превратившегося в В при достижении равновесия, когда $v_1 = v_2$. Мы опять получили кинетическое уравнение необратимой реакции I порядка, в котором роль C_{0A} играет x_∞ . Таким образом, мы опять получаем сумму констант скоростей обеих реакций $(k_1 + k_2)$. Каждая из констант может быть найдена по результатам изучения равновесия рассматриваемой обратимой реакции ($v_1 = v_2$):

$$k_1(a_0 - x_\infty) = k_2(b_0 + x_\infty).$$

3. **Последовательные химические реакции**, когда образующееся на первой стадии вещество превращается затем в другие продукты:



Реальные химические процессы практически всегда включают в себя множество одновременно протекающих реакций всех этих типов. Поэтому детальное изучение кинетики таких процессов представляет собой исключительно сложную физико-химическую задачу и требует привлечения всего арсенала современных методов исследования.

Рассмотрим некоторые особенности последовательных химических реакций простейшего типа, включающих два мономолекулярных превращения:



Здесь C_0 – начальная концентрация вещества А,

x – концентрация вещества А, превратившегося к настоящему времени (t) в В,

y – концентрация образовавшегося D (столько же исчезло вещества В).

Таким образом, в рассматриваемый момент времени t концентрации всех 3-х веществ, как это и показано в уравнении (6.17), будут следующими:

$$C(A) = C_0 - x, \quad C(B) = x - y, \quad C(D) = y.$$

Для последовательных реакций (6.17) скорость первой может быть описана обычным кинетическим уравнением необратимых химических реакций I порядка, а наличие второй реакции не влияет на первую:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x), \quad (6.18)$$

$$C(A) = C_0 - x = C_0 e^{-k_1 t}, \quad (6.19)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_0 e^{-k_1 t}. \quad (6.20)$$

Скорость изменения концентрации промежуточного вещества В будет определяться уравнением:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = k_1 C_0 e^{-k_1 t} - k_2(x-y). \quad (6.21)$$

Для решения этого дифференциального уравнения вводим новую переменную:

$$z = x - y.$$

Получаем следующее линейное дифференциальное уравнение I порядка с правой частью:

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = k_1 C_0 e^{-k_1 t}. \quad (6.22)$$

Решение этого уравнения дает в конечном итоге следующий результат ($k_2 \neq k_1$):

$$C(B) = x - y = \frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (6.23)$$

Итак, мы имеем возможность вычислить концентрации всех участников процесса (6.17), если известны константы скорости k_1 и k_2 . Величина $C(B)$ может быть рассчитана по уравнению (6.23), $C(A)$ – по уравнению (6.19), а $C(D)$ – как разность: $C(D) = C_0 - C(A) - C(B)$.

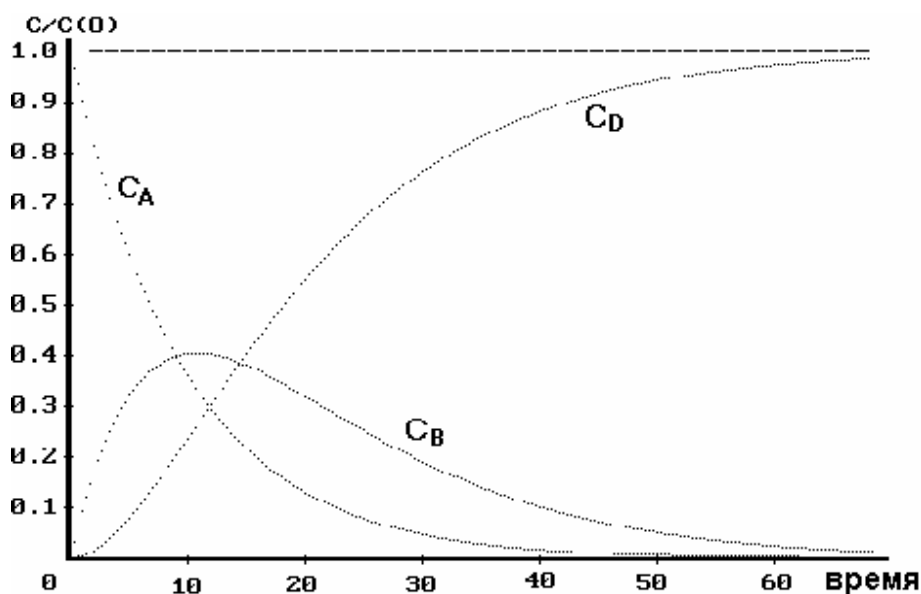


Рисунок 6.2 – Зависимость концентрации А, В и D от времени, реакция (6.17)

Анализ уравнения (6.23) позволяет получить очень интересный результат. Если $t = 0$, то $C(B) = 0$; если $t \rightarrow \infty$, то $C(B) \rightarrow 0$; если $0 < t < \infty$, то $C(B) > 0$. Таким образом, концентрация промежуточного продукта В проходит через максимум, что хорошо видно на рисунке 6.2.

Время, необходимое для достижения максимума концентрации В ($t_{\text{макс}}$), может быть вычислено по уравнению (6.24), которое можно получить из условия максимума функции (6.23). Для этого дифференцируем уравнение (6.23) по t и приравняем нулю полученную производную, в итоге имеем:

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (6.24)$$

Таким образом, получаем, что $t_{\text{макс}}$ не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит только от соотношения между константами скорости k_1 и k_2 .

Если на схеме (6.17) $k_1 > k_2$, то первая реакция идет быстрее, чем вторая, и промежуточный продукт накапливается, максимум концентрации $C(B)$ будет высоким. В этом случае мы можем сказать, что вторая реакция является *лимитирующей стадией* всего процесса (6.17), именно она определяет скорость превращения исходного вещества А в конечное D. Наоборот, если $k_2 > k_1$, то лимитирующей стадией будет первая реакция, а максимум концентрации $C(B)$ будет низким.

Лекция 33

При рассмотрении сложных химических реакций наибольший интерес представляет случай, когда $k_2 \gg k_1$. Это соответствует очень высокой химической активности промежуточных молекул В – образовавшись, они тут же превращаются в

конечные молекулы D. Поэтому их концентрация в течение всего времени протекания процесса (6.17) будет ничтожно мала, обычно их даже невозможно обнаружить аналитическими методами. Однако эти **активные молекулы** (активные частицы, радикалы) играют очень большую роль в кинетике химических реакций, и потребовалось разработать метод учета этих активных молекул без знания их реальных концентраций (**метод стационарных концентраций Боденштейна**). Выведем основное уравнение этого метода.

Для условия $k_2 \gg k_1$ уравнение (6.23) можно записать в виде

$$C(B) = \frac{k_1 C_0}{k_2} e^{-k_1 t}. \quad (6.25)$$

Тогда, с учетом (6.19), получаем

$$C(B) = \frac{k_1 C(A)}{k_2}. \quad (6.26)$$

Иными словами, через некоторое время после начала реакции (после прохождения максимума $C(B)$) соотношение между $C(B)$ и $C(A)$ устанавливается постоянным (так называемое переходное равновесие), т.е. концентрация B уменьшается в том же темпе, что и концентрация $C(A)$. При этом, как следует из (6.26), $C(B) \ll C(A)$.

Таким образом, концентрация $C(B)$ не только очень мала, но вдобавок еще и медленно изменяется с течением времени. Поэтому мы можем записать, что с достаточно высокой точностью

$$\frac{dC(B)}{dt} = 0. \quad (6.27)$$

Уравнение (6.27) является основным для метода стационарных концентраций Боденштейна. При его практическом применении задают какой-то конкретный механизм химического превращения (предполагают его конкретные стадии), записывают все выражения для скорости реакций образования и исчезновения активных молекул B, суммируют эти скорости и приравнивают полученную сумму нулю. Это позволяет исключить из рассмотрения неизвестную концентрацию $C(B)$, выразив ее через измеряемые концентрации реагирующих веществ и некоторый набор постоянных величин (констант скоростей).

Для того чтобы лучше понять принцип метода стационарных концентраций, рассмотрим простейший пример – **особенности кинетики мономолекулярных газофазовых реакций**. Эти особенности состоят в том, что при давлениях порядка атмосферного такие реакции описываются, как и следует ожидать, кинетическими уравнениями реакций I порядка, а при достаточно низких давлениях – уравнениями реакций II порядка. Причины такого необычного поведения этих реакций были объяснены Линдеманом в результате применения метода стационарных концентраций.

Линдеман предположил, что мономолекулярное превращение, например,



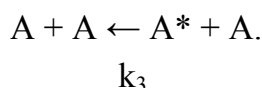
претерпевают не любые молекулы А, а лишь возбужденные (активные или активированные) А*:



Образование этих активных молекул происходит за счет двойных соударений:



а их исчезновение – двумя путями, по реакциям (6.29) и (6.30):



Применяем метод стационарных концентраций ($C^* = C(A^*)$):

$$dC^*/dt = k_2 C^2(A) - k_1 C^* - k_3 C^* C(A) = 0. \quad (6.31)$$

Из уравнения (6.31) получаем

$$C^* = \frac{k_2 C^2(A)}{k_1 + k_3 C(A)}. \quad (6.32)$$

Скорость рассматриваемой реакции (6.29), т.е. реакции (6.28), можно определить как

$$dC(B)/dt = k_1 C^* = k_1 \frac{k_2 C^2(A)}{k_1 + k_3 C(A)}. \quad (6.33)$$

При больших давлениях, когда концентрация $C(A)$ достаточно велика, можно принять, что в знаменателе (6.33) $k_3 C(A) \gg k_1$. В этом случае

$$dC(B)/dt = (k_1 k_2 / k_3) C(A),$$

т.е. реакция (6.28) имеет первый порядок.

При достаточно малых давлениях, наоборот, $k_1 \gg k_3 C(A)$, тогда

$$dC(B)/dt = k_2 C^2(A),$$

и реакция (6.28), действительно, имеет второй порядок. В этом случае лимитирующей стадией этой реакции является активация молекул (6.30). При малых давлениях такие столкновения оказываются сравнительно редкими, что и приводит к общему порядку реакции (6.28), равному двум.

Гетерогенные химические реакции происходят на границе раздела фаз. В этом случае можно выделить, как минимум, 3 стадии процесса (при более детальном рассмотрении добавляются еще 2 стадии – адсорбции реагирующих молекул на поверхности и десорбции конечных продуктов):

- подвод реагирующих молекул к поверхности, на которой происходит химическая реакция (диффузия);
- собственно химическая реакция на поверхности;
- отвод продуктов реакции от поверхности (диффузия).

Две из этих стадий определяются скоростью диффузии, которая сравнительно слабо возрастает при повышении температуры. Если лимитирующей стадией гетерогенной реакции является диффузия, то говорят, что она протекает в

диффузионной области. В этом случае линия в координатах $\ln k - T^{-1}$ (1 – на рис. 6.3) характеризуется сравнительно небольшим наклоном, энергия активации процессов диффузии невелика.

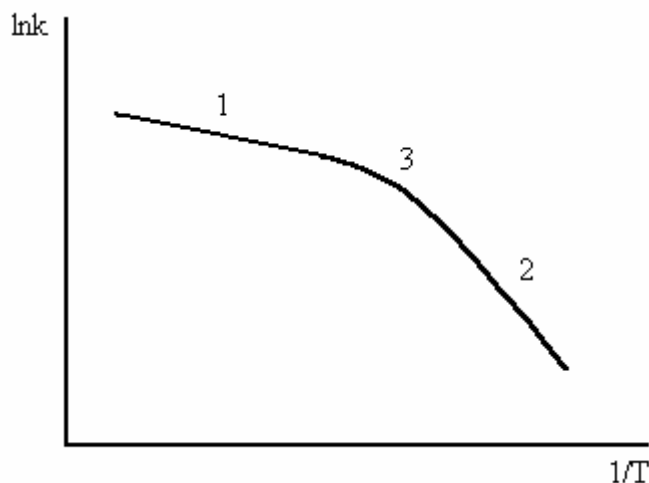


Рисунок 6.3 – Зависимость $\ln k - T^{-1}$ для гетерогенных реакций

Если лимитирующей стадией гетерогенной реакции является собственно химическая реакция на поверхности, то говорят, что реакция протекает в *кинетической области*. Поскольку скорость химической реакции обычно очень сильно зависит от температуры, в кинетической области тангенс угла наклона линии в координатах $\ln k - T^{-1}$ будет значительно больше, чем в диффузионной области (2 – рис. 6.3).

При низких температурах скорость химической реакции может быть очень небольшой – она и будет лимитировать скорость процесса в целом. При нагревании скорость химической реакции быстро возрастает, а скорость диффузии – незначительно, поэтому при высоких температурах должен наблюдаться переход из кинетической области в диффузионную (рис. 6.3). На этом рисунке показана также переходная область 3, где влияние скорости реакции и скорости диффузии сопоставимо.

При необходимости увеличить скорость какого-либо производственного химического процесса очень важно знать, в какой области, кинетической или диффузионной, происходит гетерогенная реакция в данных условиях. Если она происходит в кинетической области, то для увеличения скорости систему необходимо нагреть; в этом случае попытки увеличить скорость процесса путем усиления перемешивания реагентов обречены на неудачу. Наоборот, если процесс происходит в диффузионной области, то нагревание не даст необходимого эффекта; требуется ускорение диффузии, например, путем интенсификации перемешивания.

Каталитические реакции

Катализ – это изменение скорости химической реакции под действием веществ (катализаторов), которые в результате реакции оказываются химически неизменными.

Обычно речь идет об ускорении реакций под действием катализаторов, хотя встречаются и случаи отрицательного катализа.

Очень важно понимать, что катализатор не влияет на положение химического равновесия, а лишь ускоряет его достижение, снижая энергию активации как прямого, так и обратного процесса (рис. 6.4).

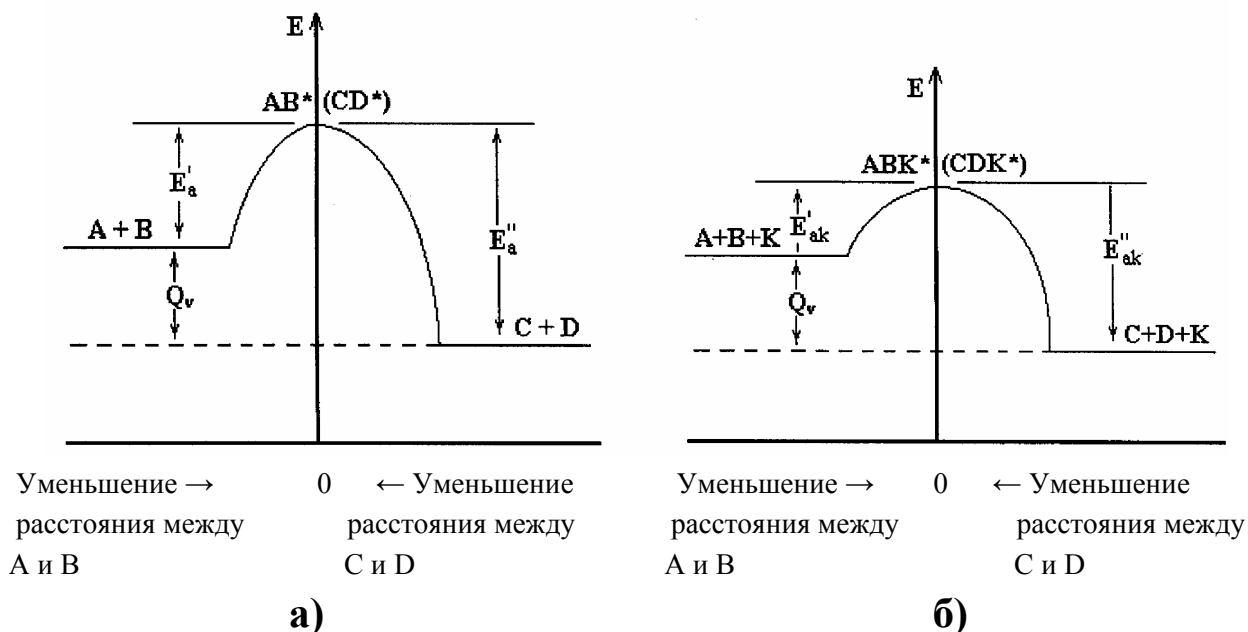


Рисунок 6.4 – Влияние катализатора на энергию активации химической реакции

На рис. 6.4,а показано соотношение между энергией E исходных молекул $A+B$ и конечных молекул $C+D$, а на рис. 6.4,б – то же самое, но с участием катализатора K . Здесь по оси абсцисс показано расстояние между сближающимися молекулами A и B (C и D), при этом энергия молекул возрастает за счет всё большего перекрывания заполненных электронных оболочек. Расстояние 0 по оси абсцисс соответствует максимальному сближению молекул, когда их электронные оболочки перекрываются настолько сильно, что образующийся молекулярный комплекс (активный или активированный комплекс) может либо вернуться в исходное состояние $A+B$, либо превратиться в продукты реакции $C+D$. Этот молекулярный активный комплекс мы обозначили как AB^* ; предполагается, что он идентичен комплексу CD^* , образуемому при сближении молекул C и D .

На рис. 6.4,а разность энергетических уровней исходных и конечных молекул дает тепловой эффект Q_v реакции $A + B \rightarrow C + D$; мы видим, что эта реакция – экзотермическая, т.е. $Q_v < 0$. Разность энергий AB^* (или, что то же самое, CD^*) и молекул $A + B$ дает нам энергию активации E'_a , а комплекса AB^* и молекул $C + D$ – энергию активации E''_a обратной реакции.

При переходе к рис. 6.4,б в рассматриваемую систему добавляется катализатор K , он не взаимодействует химически с молекулами $A + B$ и $C + D$, поэтому энергия этих молекул не изменяется, соответственно не изменяется и тепловой эффект реакции Q_v . Вместе с тем, катализатор взаимодействует с активным комплексом,

образуя новый, более устойчивый комплекс АВК* (или CDK*). Энергия этого комплекса несколько ниже, чем АВ* (или CD*) на рис. 6.4,а. Вследствие этого энергия активации $E'_{ак}$ и $E''_{ак}$ на рис. 6.4,б будет меньше, чем E'_a и E''_a на рис. 6.4,а. Причем снижение энергии активации будет одинаковым как для прямой, так и для обратной реакции – обе они ускорятся в одинаковое число раз, поэтому положение равновесия в этой системе при введении катализатора не изменяется.

Можно показать, что даже небольшое снижение энергии активации сильно ускоряет химическую реакцию. Предположим, E_a уменьшилась на 20 кДж/моль. Тогда получаем

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a - 20000}{RT} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + \frac{20000}{8,314 \cdot 298} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + 8. \quad (6.34)$$

Таким образом, скорость реакции возросла приблизительно в 3000 раз.

Лекция 34

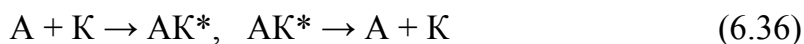
В случае *гомогенного катализа* катализатор не образует отдельной фазы, а находится в растворе. Очень часто в качестве катализатора выступают ионы водорода, а также ионы переходных металлов. Можно показать, что скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Предположим, в растворе происходит реакция разложения (диссоциации) молекул А с образованием молекул В и С:



где A^* – промежуточный активный комплекс.

Будем считать, что реакция (6.35) протекает с достаточной скоростью только в присутствии катализатора К. Тогда можно предположить протекание следующих реакций с участием катализатора:



k_3

Скорость реакции будет определяться уравнением

$$v = k_3 C(AK^*), \quad (6.38)$$

в котором неизвестную концентрацию активного комплекса можно исключить методом стационарных концентраций:

$$dC(AK^*)/dt = k_1 C(A) C(K) - k_2 C(AK^*) - k_3 C(AK^*) = 0. \quad (6.39)$$

Отсюда получаем

$$C(AK^*) = k_1 C(A) C(K) / (k_2 + k_3).$$

Подставляя это выражение для $C(AK^*)$ в уравнение (6.38), окончательно получаем

$$v = k_3 k_1 C(A) C(K) / (k_2 + k_3). \quad (6.40)$$

Мы, действительно, получили, что скорость рассматриваемой реакции пропорциональна, при любых соотношениях констант k_1 , k_2 и k_3 , концентрации как молекул А, так и катализатора К.

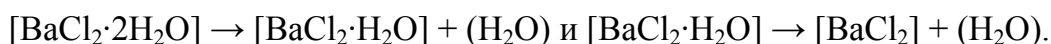
В случае *гетерогенного катализа* реакция происходит на поверхности катализатора, который образует отдельную фазу. Скорость такой реакции возрастает с увеличением поверхности катализатора, поэтому его стараются получить в состоянии с развитой поверхностью. Очень часто тонкий слой катализатора наносят на носитель с высокой удельной поверхностью (уголь, силикагель, оксид алюминия, асбест и др.).

Для гетерогенного катализа характерна высокая специфичность и чувствительность к очень небольшим количествам каталитических ядов. Все теории катализа исходят из того, что на поверхности катализатора имеется сравнительно небольшое количество активных центров, на которых и происходит химическое превращение.

Поскольку гетерогенно-каталитические реакции происходят с участием молекул, находящихся на поверхности, при анализе таких процессов важную роль играет адсорбция молекул на поверхности катализатора. Эти процессы мы рассмотрим позже.

Топохимические реакции

Эти реакции характеризуются образованием одной твердой фазы на поверхности другой. Таким образом, реакция в этом случае происходит на границе раздела твердых фаз, например,



Поскольку зарождение новой фазы в объеме другой энергетически не выгодно, такой процесс начинается в особых точках кристаллической решетки исходного вещества, на ее активных центрах (дислокации, другие нарушения). При этом различают 3 этапа топохимических реакций:

- зародышеобразование, т.е. появление зародышей (ядер) новой фазы нанометрового размера;
- рост ядер, при этом их поверхность увеличивается, и скорость реакции возрастает;
- перекрывание ядер, при этом их поверхность уменьшается, и скорость реакции также постепенно уменьшается.

Кривые зависимости степени превращения вещества (α) от времени (t) имеют для таких реакций характерную S-образную форму. Для их математического описания широко используется уравнение Ерофеева – Колмогорова – Аврами

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n},$$

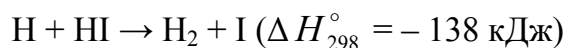
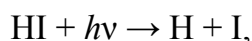
которое соответствует прямой линии в координатах $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$.

Фотохимические реакции

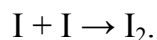
Такие реакции происходят под действием света. Они очень важны для жизни на Земле – под действием солнечных лучей происходит фотосинтез органических веществ в растениях, благодаря таким реакциям земная атмосфера защищает живые организмы от губительного действия жесткого ультрафиолетового и еще более жесткого космического излучения.

В соответствии с законом Гротгуса – Дрейпера фотохимически активно лишь то излучение, которое поглощается реагирующим веществом. При этом каждый квант света $h\nu$ поглощается отдельной молекулой, что и составляет суть закона фотохимической эквивалентности Штарка – Эйнштейна – каждому поглощенному кванту света соответствует одна измененная молекула (возбужденная или химически прореагировавшая). В соответствии с этим законом квантовый выход фотохимической реакции (отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов излучения) должен быть равен единице. На практике он может быть как больше, так и меньше единицы за счет различных вторичных процессов.

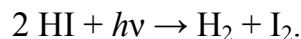
В качестве примера фотохимической реакции с квантовым выходом, равным 2, можно привести реакцию фотохимического разложения HI:



(аналогичная реакция для I невыгодна, $\Delta H_{298}^{\circ} = 147 \text{ кДж}$),



Складывая эти 3 реакции, получаем



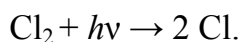
Другой пример фотохимической реакции мы рассмотрим позже.

Цепные реакции

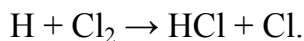
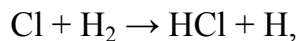
Во многих химических реакциях в качестве промежуточных продуктов получаются очень активные, реакционно-способные частицы – атомы и радикалы, которые имеют свободные валентности. Их взаимодействие с другими молекулами характеризуется очень малой или равной нулю величиной энергии активации, поэтому реакции с участием радикалов происходят очень быстро, почти при каждом столкновении. Если при взаимодействии радикалов с другими молекулами снова образуются радикалы, то такой процесс очень быстро вовлекает в реакцию большое количество исходных молекул, а в некоторых случаях приобретает лавинообразный характер, приводящий к взрыву.

По цепному механизму происходят реакции горения и взрыва, хорошим примером цепного процесса является деление урана ^{235}U в ядерном реакторе и при взрыве атомной бомбы.

По цепному механизму происходит взаимодействие водорода с хлором на свету. В темноте эта реакция почти не идет, а при воздействии света происходит образование атомов хлора (зарождение цепи):

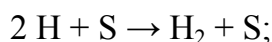
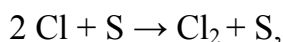


Далее идут процессы развития цепи:

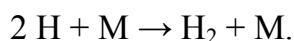
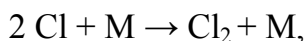


Эти реакции могут быть неразветвленными, когда один радикал порождает одну активную частицу, и разветвленными, когда образуются две или более частиц.

Цепь может обрываться на поверхности сосуда (при малых давлениях):



обрыв цепи может происходить также за счет тримолекулярных столкновений (при относительно больших давлениях):



Количество ступеней развития цепи до ее обрыва характеризует длину цепи. Длина цепи может быть очень большой, например, для приведенной выше фотохимической реакции водорода с хлором квантовый выход достигает 10^5 .

Скорость цепных реакций может зависеть от величины и природы поверхности, от размеров сосуда, от присутствия других веществ – они могут способствовать зарождению цепи или, наоборот, быть ингибиторами, захватывая радикалы. Она может зависеть от величины давления – при определенных давлениях реакция может происходить со взрывом.

Лекция 35

7 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Мы начинаем рассмотрение последнего раздела курса физической и коллоидной химии – переходим к собственно коллоидной химии, которая обычно определяется как физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем. Попытаемся, прежде всего, разобраться, почему в определении этой науки объединены эти два понятия – поверхность и дисперсность?

Что такое *дисперсность*? Это характеристика степени раздробленности вещества. Другие связанные с этим термины – диспергировать (измельчать, рассеивать); дисперсная фаза, дисперсная система – фаза или система, включающие измельченное вещество. С количественной точки зрения дисперсность, т.е. степень диспергирования, можно характеризовать различными величинами – можно использовать размер (диаметр) частиц, из которых состоит вещество. Можно – объем или массу этих частиц, удельную поверхность (поверхность, приходящуюся на 1 г вещества), для очень мелких частиц можно использовать молярную массу.

Легко показать, что с увеличением дисперсности вещества быстро возрастает его *удельная поверхность* ($S_{уд}$), т.е. все большая доля атомов и молекул оказывается на поверхности:

$$s_{уд} = s/m.$$

На практике удельную поверхность обычно измеряют в единицах m^2/g .

Масса одной сферической частицы с диаметром d (радиусом r) и плотностью ρ будет равна

$$m = (4/3)\pi r^3 \rho, \text{ или } (1/6)\pi d^3 \rho,$$

её поверхность

$$s = 4\pi r^2, \text{ или } \pi d^2.$$

Тогда получаем

$$s_{уд} = (\pi d^2)/((1/6)\pi d^3 \rho) = 6/(d\rho).$$

Например, 1 г вещества ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) в виде кубика с ребром $l = 1 \text{ см}$ будет иметь $S_{уд} = 6 \text{ см}^2/\text{г}$; если его измельчить до $l = 10^{-4} \text{ см}$, то получим $S_{уд} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$; для $l = 10^{-6} \text{ см}$ величина $S_{уд}$ возрастет до $600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поверхность любой конденсированной фазы (твёрдого тела или жидкости) характеризуется наличием не полностью скомпенсированных (ненасыщенных) межмолекулярных сил, поэтому поверхностный слой вещества всегда обладает избыточной энергией. Чем больше величина удельной поверхности, тем сильнее сказывается на свойствах вещества эта избыточная поверхностная энергия. Особенно велика ее роль для систем с предельно малыми размерами частиц ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}$), что и является специфической областью коллоидной химии. В последние годы быстро развивается область химии и технологии, которая получила название *нанохимия* (нанотехнология). В этой области ожидаются новые революционные изменения не

только в химии, но и в радиоэлектронике, компьютерной технике, приборостроении, во всех сферах технологии и быта. Нанохимия имеет дело с объектами нанометрового диапазона – фактически это новое направление в развитии коллоидной химии, поскольку ее объекты находятся именно в нанометровом диапазоне 1 – 100 нм.

Коллоидная химия приближает физическую химию к конкретным технологическим объектам – в ней рассматриваются не абстрактные фазы физической химии, а более конкретные объекты, имеющие реальные размеры и реальную поверхность. Поэтому многие явления и процессы, рассматриваемые в этой части курса, широко используются как в конкретных технологиях, так и в повседневной жизни человека.

Наличие избыточной поверхностной энергии объясняет целый ряд важных явлений:

- 1) поверхностные явления, в том числе капиллярное давление и его следствие – изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкой или твердой фазы;
- 2) адсорбцию молекул из газов и растворов на твердой поверхности;
- 3) особые свойства высокодисперсных и коллоидных систем.

Некоторые поверхностные явления

Поверхностные явления очень разнообразны, и о них подробно написано в учебниках по коллоидной химии [7 – 9]. Достаточно назвать такие из них, как когезия, адгезия, смачивание, поверхностное натяжение.

Когезия – это сцепление между молекулами одной фазы. Именно силы когезии определяют прочность различных материалов, их способность противостоять различного вида нагрузкам.

Адгезия – это сцепление между молекулами разных фаз. Силы адгезии определяют, например, прочность бетона и большинства сплавов. При крашении, нанесении различных металлических и неметаллических покрытий и слоев обычно требуется обеспечить максимальную адгезию. С другой стороны, трущиеся детали машин и механизмов должны иметь минимальную адгезию, что обеспечивается применением различных смазок. Точно так же используются жиры и масла при жарке различных пищевых продуктов и изделий – в случае сильной адгезии эти изделия пригорают к сковороде.

Смачивание характеризует взаимодействие молекул жидкой и твердой фазы. Если это взаимодействие достаточно велико, жидкость растекается по твердой поверхности, краевой угол θ (отсчитывается в сторону жидкой фазы) будет меньше 90° , «смачивание» $\cos \theta > 0$; в противном случае жидкость собирается в каплю, $\cos \theta < 0$. В соответствии с уравнением Юнга, смачивание определяется величиной поверхностной энергии на трех межфазных границах:

$$\cos \theta = \frac{\sigma(\text{тв./газ}) - \sigma(\text{тв./жидк.})}{\sigma(\text{жидк./газ})}.$$

Поверхностное натяжение жидкостей σ в физике обычно рассматривается как сила (Н/м), стягивающая поверхностный слой жидкости и стремящаяся уменьшить величину поверхности. В физической химии эта же величина σ рассматривается в термодинамических уравнениях как **избыточная поверхностная энергия** Гиббса G , приходящаяся на единицу поверхности фазы (Дж/м²):

$$\sigma \text{ (Н/м)} = \sigma \text{ (Н}\cdot\text{м/м}\cdot\text{м)} = \sigma \text{ (Дж/м}^2\text{)}. \quad (7.1)$$

Изменение этой энергии при изменении величины поверхности выражается уравнением

$$dG = \sigma ds, \quad (7.2)$$

где s – величина поверхности. В термодинамических уравнениях величина σds входит в выражения для полезной работы:

$$\delta Q = dU + PdV - \sigma ds, \quad \delta Q = dH - VdP - \sigma ds,$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds,$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i.$$

Капиллярное давление можно определить как избыточное давление (положительное или отрицательное), возникающее в фазах при наличии искривленной границы раздела между ними; в случае плоской границы раздела капиллярное давление отсутствует. Величина капиллярного давления может быть рассчитана по **уравнению Лапласа**, которое для сферической поверхности раздела с радиусом кривизны r имеет вид

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}. \quad (7.3)$$

С вогнутой стороны границы раздела $\Delta P > 0$, с выпуклой $\Delta P < 0$. Поэтому внутри капельки жидкости давление выше, чем в жидкой фазе с плоской поверхностью, на величину ΔP , причем с уменьшением размера капельки эта разность возрастает.

Капиллярное давление, особенно при малых величинах r , существенно изменяет химический потенциал вещества. Следствием является повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости, изотермическая перегонка, увеличение растворимости мелких частиц и старение осадков, возможность пересыщения растворов и паров, капиллярная конденсация.

Зависимость давления насыщенного пара над искривленной поверхностью от ее радиуса кривизны может быть получена из уравнения

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i.$$

Поскольку нас сейчас интересует чистая жидкость, ее парциальный молярный объем \bar{V}_i равен молярному объему V_i , а индекс $n_i = \text{const}$ можно опустить. Тогда для данного вещества (i) при $T = \text{const}$ это уравнение можно записать в виде

$$d\mu = VdP. \quad (7.4)$$

Интегрируем это уравнение в пределах от стандартного внешнего давления 1 атм (μ°_0 – стандартный химический потенциал жидкости с плоской поверхностью) до давления $(1 + \Delta P)$ в фазе с выпуклой сферической поверхностью с радиусом кривизны r (μ_r – химический потенциал жидкости в этой фазе):

$$\int_{\mu^{\circ}_0}^{\mu_r} d\mu = \int_1^{1+\Delta P} V dP. \quad (7.5)$$

Предположим, что V не зависит от давления (сжимаемость жидкостей мала). Тогда получаем

$$\mu_r - \mu^{\circ}_0 = V\Delta P, \quad (7.6)$$

или, с использованием уравнения (7.3),

$$\mu_r - \mu^{\circ}_0 = 2\sigma V/r. \quad (7.7)$$

Левая часть уравнения (7.7) может быть выражена через давление насыщенного пара, равновесного с соответствующей жидкой фазой. Из условия фазового равновесия жидкости и пара следует:

$$\mu^{\circ}_0 = \mu^{\circ} + RT \ln P_0, \quad (7.8)$$

$$\mu_r = \mu^{\circ} + RT \ln P_r, \quad (7.9)$$

где μ° – стандартный химический потенциал пара, P_0 – давление насыщенного пара над жидкой фазой с плоской поверхностью, P_r – **давление насыщенного пара над жидкой фазой с выпуклой поверхностью** и радиусом кривизны r . Тогда

$$\mu_r - \mu^{\circ}_0 = RT \ln P_0/P_r \quad (7.10)$$

и из уравнений (7.7), (7.10) получаем конечное **уравнение Кельвина**:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_0} = \frac{2\sigma V}{r}. \quad (7.11)$$

Поскольку R , T и правая часть уравнения (7.11) положительны, $P_r > P_0$, т.е. давление насыщенного пара над капельками жидкости больше, чем над фазой с плоской поверхностью, и это завышение возрастает с уменьшением r .

Для капелек, содержащих небольшое число молекул жидкости, а именно такие микрообразования должны предшествовать процессу гомогенной конденсации пара в жидкость, завышение давления насыщенного пара оказывается очень значительным. Так, для $r = 1$ нм (10^{-7} см, что соответствует нижней границе коллоидных систем) расчет по уравнению (7.11) дает для воды величину $P_r/P_0=2,8$. Несмотря на некоторую неопределенность входящих в уравнение (7.11) величин для столь малых капелек и постепенную потерю, по мере уменьшения числа молекул в капельке, самого понятия поверхности, этот результат с определенностью указывает на необходимость достижения значительного **пересыщения пара** для его гомогенной конденсации в жидкость. Введение в фазу пара каких-либо посторонних, даже очень мелких частиц должно резко уменьшить требуемое пересыщение за счет конденсации жидкости на поверхности частиц (гетерогенная конденсация) и образования жидкости с $r \gg 1$ нм.

Если в системе имеются небольшие капельки различного диаметра, то такая система даже в условиях постоянной температуры не будет находиться в равновесии. Самые малые капельки, обладающие большим давлением насыщенного пара, будут постепенно испаряться, а пар – конденсироваться на поверхности более крупных капель, над которыми равновесное давление насыщенного пара ниже. Таким образом, будет наблюдаться процесс *изотермической перегонки*, в результате которого происходит постепенное самопроизвольное укрупнение капелек. Такой процесс наблюдается, в частности, в водяном тумане (облаках), способствуя разрушению облаков и выпадению дождя. Необходимо отметить, что при достижении капелькой достаточно больших размеров (за пределами характерных для коллоидных систем) зависимость давления насыщенного пара от размеров капель делается крайне незначительной. Так, для двух капель с $r = 1$ мкм (10^{-4} см) и 2 мкм разница в давлении насыщенного пара составляет всего 0,05 %. В этом случае, очевидно, скорость изотермической перегонки будет ничтожной и вообще это явление перекроется какими-либо другими факторами, например, наличием даже небольших температурных градиентов.

В случае вогнутой поверхности жидкости (вогнутый мениск образуется при условии, что жидкость смачивает стенки трубки) капиллярное давление будет отрицательным. Именно поэтому жидкость, смачивающая стенки капилляра, поднимается вверх. В этом случае уравнение (7.11) запишется в виде

$$RT \ln \frac{P_0}{P_r} = \frac{2\sigma V}{r}. \quad (7.12)$$

Таким образом, *давление насыщенного пара над жидкостью с вогнутым мениском* меньше, чем над фазой с плоской поверхностью. Этот результат лежит в основе явления *капиллярной конденсации*, когда пар, ненасыщенный по отношению к фазе с плоской поверхностью, оказывается насыщенным (или пересыщенным) по отношению к жидкости в тонких капиллярах (порах), характерных для многих адсорбентов. Для подобных капиллярных систем также возможно явление изотермической перегонки – жидкость будет перегоняться из капилляров большего радиуса в капилляры меньшего радиуса. Капиллярная конденсация существенно увеличивает емкость по воде такого технического осушителя, как силикагель.

Не следует думать, что явление изотермической перегонки присуще лишь системам с размерами частиц фазы, характерными для коллоидных систем. Например, оно будет наблюдаться в закрытой системе, состоящей из двух стаканов с налитыми в них растворами разной концентрации, что лежит в основе изопиестического метода определения активности компонентов растворов.

Если жидкость не смачивает стенки капилляра (выпуклый мениск жидкости), то капиллярная конденсация, естественно, невозможна. В этом случае для того, чтобы жидкость вошла в капилляр, к ней должно быть приложено дополнительное внешнее давление, причем тем большее, чем меньше радиус капилляра. Это явление

наблюдается, например, для системы ртуть – стекло (и для большинства адсорбентов), что лежит в основе экспериментального метода определения распределения капилляров (пор) по радиусам (ртутная порометрия). Чем меньше диаметр капилляра, тем большее давление надо приложить для заталкивания в него ртути.

Лекция 36

Адсорбция молекул из газов и растворов

Адсорбция молекул на твердой поверхности также объясняется наличием избыточной энергии в поверхностном слое вещества.

Адсорбцию можно определить как изменение концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз. В простейшем случае, при адсорбции одного компонента из газовой фазы, адсорбция проявляется в увеличении концентрации адсорбируемого вещества (адсорбата) на поверхности адсорбента. В процессе адсорбции происходит хотя бы частичное насыщение некомпенсированных межмолекулярных сил поверхностного слоя адсорбента, поэтому этот процесс происходит самопроизвольно с выделением тепла, т.е. адсорбция является экзотермическим процессом ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$). Вместе с тем, при адсорбции вещества из газовой фазы энтропия уменьшается ($\Delta S_{\text{адс}} < 0$), поэтому в процессе адсорбции должно устанавливаться равновесие:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T \Delta S_{\text{адс}} = 0. \quad (7.13)$$

Как видно из уравнения (7.13), положение этого равновесия определяется температурой и соотношением между теплотой и энтропией адсорбции. Последняя зависит, в том числе, и от величины равновесного давления адсорбата.. Поэтому из общих принципов химической термодинамики следует, что состояние равновесия в процессах адсорбции определяется температурой и давлением адсорбата.

По величине теплового эффекта адсорбцию условно делят на **химическую** (образуются прочные поверхностные химические соединения, теплота адсорбции – порядка теплоты химических реакций, т.е. выше 100 кДж/моль) и **физическую адсорбцию** (теплота – порядка теплоты испарения молекулярных жидкостей, т.е. 10 – 50 кДж/моль). Процессы хемосорбции практически необратимы, т.е. равновесное парциальное давление адсорбата практически равно нулю. В этом случае при достаточном нагревании часто происходит химическое разрушение поверхностного слоя вещества без выделения исходных молекул адсорбата. Промежуточная область (50 – 100 кДж/моль) соответствует образованию на поверхности сравнительно мало устойчивых химических соединений, в частности – координационных соединений типа гидратов и аммиакатов.

Влияние теплоты адсорбции на прочность удерживания адсорбированных молекул на поверхности можно проанализировать с помощью **уравнения Френкеля**:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H_{\text{адс.}}/RT).$$

Здесь τ – среднее время жизни молекул на поверхности в адсорбированном состоянии, а τ_0 – средний период колебаний этих молекул (порядка 10^{-13} с).

Получаем следующую картину:

$\Delta H_{\text{адс.}}, \text{ кДж/моль}$	– 50	– 100	– 150
τ (приблизительно)	10^{-4} с	10 час.	10^6 лет.

Мы видим, что в первом случае (физическая адсорбция) равновесие адсорбции должно устанавливаться очень быстро, при слабой хемосорбции – медленно, а при сильной – сорбция молекул идет практически необратимо.

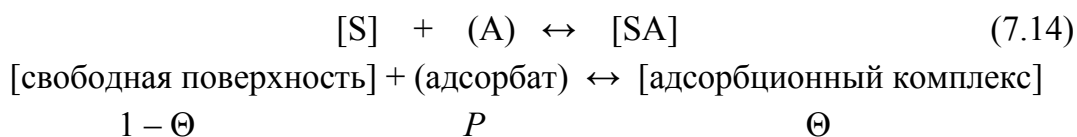
Далее мы будем рассматривать, преимущественно, процессы физической адсорбции, а также адсорбции в промежуточной области тепловых эффектов. В этих случаях можно говорить о достаточно быстром установлении равновесия, что очень важно для практического использования адсорбции. Все широко используемые **промышленные сорбенты** можно условно разделить на два больших класса. При этом мы будем использовать термин сорбенты, т.к. для некоторых из них удельная поверхность настолько велика (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более), что в процессах адсорбции принимает участие значительная доля всех атомов – в этом случае работает фактически весь объем сорбента, а понятие поверхности теряет свой смысл.

1. **Углеродные сорбенты** – активированный уголь, углеродное волокно и углеродная ткань, сажа, графитированная ткань. Поверхность таких сорбентов, в первом приближении, неполярна, поэтому они хорошо сорбируют малополярные молекулы.
2. **Неорганические сорбенты** – **силикагель** (почти полностью дегидратированный гель кремниевой кислоты), **оксид алюминия**, пористые стёкла, **цеолиты** (природные и синтетические алюмосиликаты, образующие пористую кристаллическую решетку с полостями и окнами разных размеров), глины. Эти сорбенты имеют полярную поверхность и особенно прочно сорбируют полярные молекулы. Например, силикагель широко применяется для осушки воздуха, газов и жидкостей за счет избирательной адсорбции молекул воды. Цеолиты иногда называют молекулярными ситами, т.к. при малых размерах окон они могут избирательно сорбировать небольшие молекулы.

Положение **равновесия адсорбции** определяется, в соответствии с принципом Ле-Шателье (и с уравнением 7.13), температурой T , концентрацией (давлением) адсорбата P и величиной адсорбции (a). Величина адсорбции или просто адсорбция (a) будет измеряться в расчете на грамм адсорбента (удельная адсорбция $a_{\text{уд}}$) – в граммах адсорбата (г/г) или в молях адсорбата (моль/г или ммоль/г); будет также использоваться безразмерная величина $\Theta = a/a_{\infty}$ – степень заполнения поверхности. Здесь a_{∞} – предельная (при данной температуре) адсорбция, т.е. максимальная адсорбция при условии, что вся поверхность адсорбента, доступная для адсорбции, занята молекулами адсорбата. В соответствии с **теорией Лэнгмюра**, при адсорбции на поверхности адсорбента образуется лишь мономолекулярный слой адсорбата, т.е.

нескомпенсированные межмолекулярные силы адсорбента практически насыщаются одним слоем адсорбированных молекул. Такая адсорбция характеризуется достаточно большим тепловым эффектом и по своей природе соответствует слабой хемосорбции. Далее предполагается, что по мере увеличения адсорбции величина теплового эффекта остается постоянной – это соответствует предположению, что поверхность адсорбента энергетически однородна и что адсорбируемые молекулы не взаимодействуют между собой. Оба эти предположения сильно упрощают картину адсорбции, тем не менее, получаемое уравнение (изотерма адсорбции Лэнгмюра) достаточно часто вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные и широко применяется в практических расчетах в силу его простоты и удобства вычислений.

Запишем процесс адсорбции в форме химической реакции:



Эта реакция записана для адсорбции газа на твердой поверхности, однако аналогичные соотношения могут быть получены и для адсорбции из раствора, если использовать активность или концентрацию (C) растворенного вещества.

В уравнении (7.14) $[SA]$ обозначает поверхностное химическое соединение, образованное молекулами адсорбата (A) с твердой поверхностью $[S]$; назовем его адсорбционным комплексом. Концентрацию этого комплекса на поверхности будем считать равной степени заполнения поверхности Θ . Эта безразмерная величина показывает долю поверхности, занятой адсорбционным комплексом, и по своему смыслу аналогична молярной доле вещества в газе или растворе. Тогда величина $(1 - \Theta)$ показывает долю свободной поверхности.

Предположим, что в рассматриваемой системе (7.14) установилось химическое равновесие. Константа равновесия этого процесса должна включать активности (в идеальной системе – концентрации) всех ее участников. Как и для идеальных растворов будем предполагать, что активность адсорбированного вещества, образующего с адсорбентом поверхностный адсорбционный комплекс, равна мольной доле этого вещества на поверхности, т.е. Θ . Тогда активность свободной поверхности будет равна $1 - \Theta$. Активность газа равна P (атм). Таким образом, получаем следующее выражение для константы равновесия K процесса адсорбции (7.15):

$$K = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)P}. \quad (7.15)$$

После простых преобразований получаем:

$$\Theta = \frac{KP}{1 + KP},$$

$$a = a_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}. \quad (7.16)$$

Уравнение (7.16) и есть уравнение (или *изотерма*) *адсорбции Лэнгмюра*.

При адсорбции из растворов изотерма адсорбции Лэнгмюра записывается аналогично:

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}. \quad (7.17)$$

В уравнениях (7.16) и (7.17) величина K , как это часто принято, заменена на константу b . Таким образом, константа b в уравнении Лэнгмюра является, по своему смыслу, константой равновесия процесса адсорбции (7.14). В изотермических условиях она должна быть постоянной и не должна зависеть от величин a и P . Вместе с тем, она сильно зависит от температуры – с ее повышением равновесие (7.14) смещается, по принципу Ле-Шателье, влево, в сторону эндотермического процесса десорбции, а константа b при этом быстро уменьшается.

Из уравнений (7.16) и (7.17) следует, что произведения bP и bC не имеют размерности. Поэтому размерность константы b в этих уравнениях будет равна соответственно размерности P^{-1} и C^{-1} (л/моль).

Вторая константа уравнения Лэнгмюра – a_{∞} . Из уравнения (7.14) следует, что $a \rightarrow a_{\infty}$ при $P \rightarrow \infty$ или $C \rightarrow \infty$. Поскольку при нагревании вещество, находящееся на поверхности, расширяется (твердая поверхность также расширяется, но в меньшей степени), константа a_{∞} при повышении температуры несколько уменьшается. Размерность этой константы совпадает с используемой для величин адсорбции.

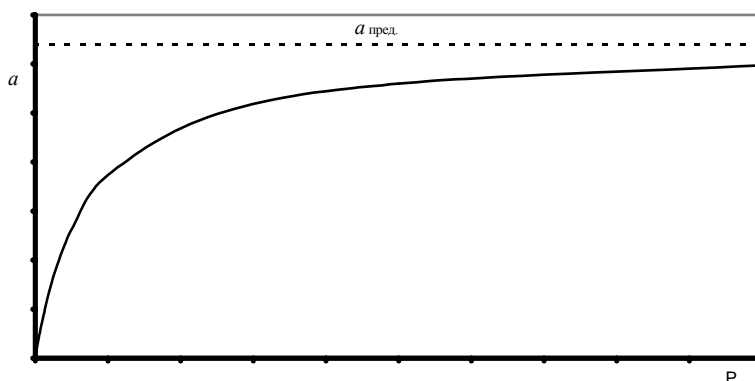


Рисунок 7.1 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра в координатах $a - P$

Общий вид графика зависимости a от P (изотермы адсорбции Лэнгмюра) представлен на рисунке 7.1.

Лекция 37

Изотерма адсорбции Лэнгмюра соответствует равновесию адсорбции при определенной температуре, поэтому положение адсорбционной кривой на рисунке 7.1 зависит от температуры. При повышении температуры адсорбция (экзотермический процесс) должна уменьшаться и соответствующая изотерма будет располагаться ниже кривой на рисунке 7.1, а при понижении температуры – выше этой кривой.

Исходя из общих принципов смещения равновесия могут быть нарисованы и другие графики, используемые при рассмотрении процессов адсорбции – *изобара* ($P = \text{const}$, рисунок 7.2), *изопикна* ($C = \text{const}$, для растворов) и *изостера* ($a = \text{const}$, рисунок 7.3).

При постоянном давлении адсорбата (рисунок 7.2) адсорбция с ростом температуры уменьшается, равновесие (7.14) смещается в сторону эндотермического процесса десорбции.

При постоянной адсорбции (рисунок 7.3) давление адсорбата с ростом температуры возрастает. Это можно объяснить следующим образом. В соответствии с рисунком 7.2, с увеличением температуры адсорбция (a) при постоянном давлении уменьшается. Но рисунок 7.3 построен для постоянной адсорбции. Для того, чтобы вернуть систему при этой увеличенной температуре к той же величине адсорбции, необходимо, в соответствии с рисунком 7.1, повысить давление.

Зависимость $P - T$ имеет в случае изостеры такой же характер, как и температурная зависимость давления насыщенного пара. И точно так же, как и для процессов парообразования, по данным рисунка 7.3 могут быть найдены стандартные термодинамические характеристики процесса десорбции – величины энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) при заданной величине адсорбции.

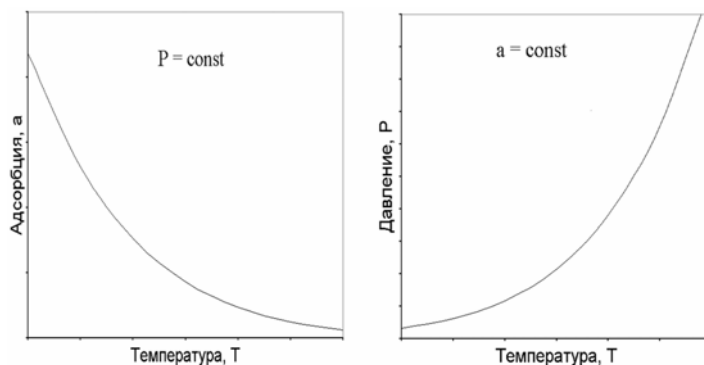


Рисунок 7.2 – Изобара адсорбции

Рисунок 7.3 – Изостера адсорбции

Далее мы кратко рассмотрим некоторые вопросы *кинетики адсорбции*. На рисунке 7.4 показан характер кинетических кривых $a - t$ (время) в процессе установления адсорбционного равновесия при двух разных температурах ($T_1 < T_2$) и при постоянном давлении адсорбата P . В соответствии с законами смещения равновесия, равновесная величина $a_{\infty 2}$ (правая часть рисунка, обозначено $a_{\text{пред}2}$) будет меньше, чем $a_{\infty 1}$ (обозначено $a_{\text{пред}1}$). В то же время при повышении температуры увеличивается скорость достижения равновесия адсорбции и кривая (2) на начальном участке идет выше и круче, чем кривая (1). Поэтому эти две кривые пересекаются в некоторой точке t_x .

Правее этой точки преобладает влияние факторов равновесия адсорбции, левее – преобладает влияние кинетических факторов. Исследования подобных кинетических кривых очень важны с точки зрения оптимизации технологических

процессов и достижения максимального извлечения целевого компонента из потока газа, проходящего через слой адсорбента.

Найденные по результатам изучения кинетики адсорбции равновесные величины $a_{\infty 1}(T_1, P)$ и $a_{\infty 2}(T_2, P)$ могут быть использованы для построения двух изотерм адсорбции (при T_1 и T_2) – рисунок 7.1. Именно так и поступают обычно при экспериментальном изучении процессов адсорбции газа на твердом адсорбенте. Повторяя такие исследования при различных температурах и различных парциальных давлениях адсорбата, можно получить достаточно полную характеристику изучаемого процесса, в том числе построить изобары (при различных P – рисунок 7.2) и изостеры (при различных a – рисунок 7.3) адсорбции.

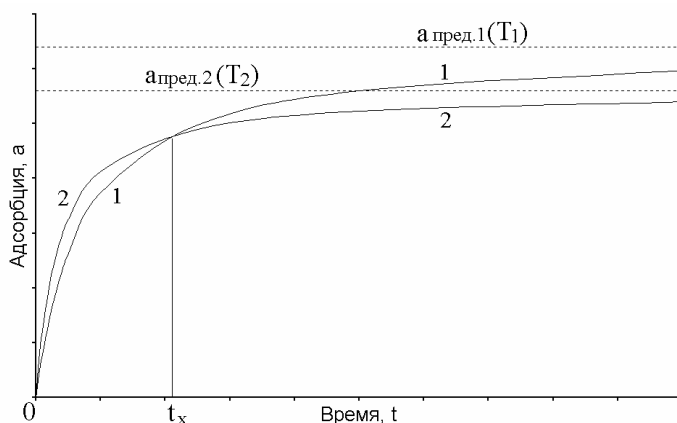


Рисунок 7.4 – Кинетические кривые адсорбции, $T_2 > T_1$.

Для **определения констант уравнения Лэнгмюра** необходимо обработать исходные данные (таблица 7.7) методом наименьших квадратов или графическим методом. С этой целью преобразуем уравнение (7.16):

$$1/a = 1/a_{\infty} + 1/(a_{\infty}b) \cdot 1/P. \quad (7.18)$$

Уравнение (7.18) соответствует прямой линии в координатах $1/a - 1/P$ (рисунок 7.5), причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/a_{\infty}$, а из тангенса угла наклона $d(1/a)/d(1/P)$ и величины a_{∞} определяется коэффициент b .

Найденное значение a_{∞} (моль/г) позволяет рассчитать **удельную поверхность адсорбента** $s_{уд}$ (поверхность, приходящуюся на 1 г адсорбента), если известна площадь s_1 , занимаемая в адсорбционном слое одной молекулой («посадочная площадка» молекул адсорбата):

$$s_{уд} = a_{\infty} s_1 N_A, \quad (7.19)$$

где N_A – число Авогадро.

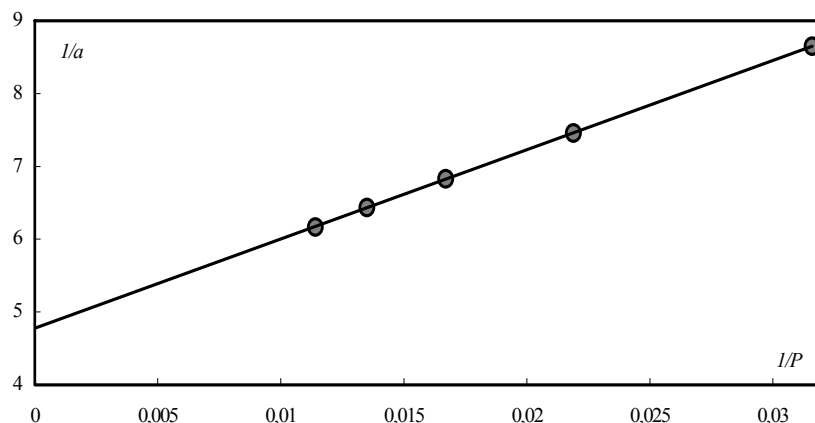


Рисунок 7.5 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра в обратных координатах

В настоящее время при обработке адсорбционных данных с целью определения удельной поверхности порошкообразного или пористого вещества обычно используют более сложное уравнение *теории БЭТ* (по фамилиям авторов – Брунауэр, Эммет, Теллер):

$$a = a_m \frac{C P / P_s}{(1 - P / P_s)[1 + (C - 1)P / P_s]} \quad (7.20)$$

Здесь a_m – емкость монослоя адсорбата на поверхности адсорбента, по смыслу аналогичная величине a_∞ в уравнении Лэнгмюра; C – константа; P_s – давление насыщенного пара жидкого адсорбата при температуре измерений; P/P_s – относительное (безразмерное) давление адсорбата при измерениях. Общий вид изотермы БЭТ в координатах $a - P/P_s$ показан на рис. 7.6.

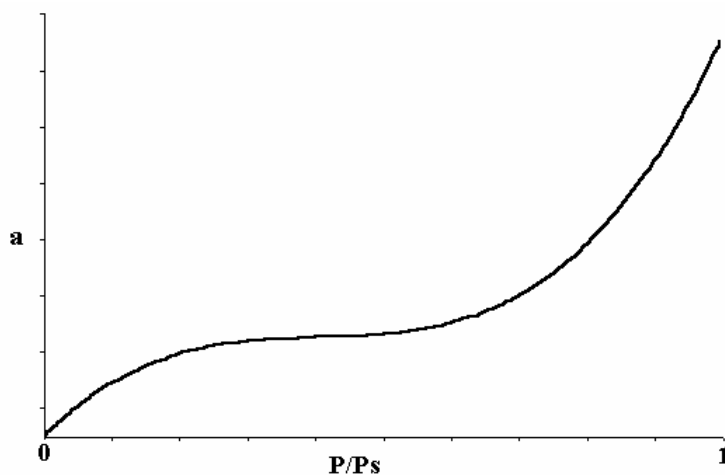


Рисунок 7.6 – Изотерма адсорбции БЭТ

При выводе уравнения (7.20) предполагается, что адсорбция может быть многослойной, причем теплота адсорбции первого слоя ($\Delta H_{\text{адс}}$) превышает (по абсолютной величине) теплоту адсорбции второго и более высоких слоев, которая принимается равной теплоте конденсации жидкого адсорбата ($\Delta H_{\text{конд}}$). Константа C в уравнении (7.20) определяется соотношением этих теплот и равна

$$C = \exp[-(\Delta H_{\text{адс}} - \Delta H_{\text{конд}})/RT]. \quad (7.21)$$

В уравнении (7.21) величина $(\Delta H_{\text{адс}} - \Delta H_{\text{конд}}) < 0$, она иногда называется чистой теплотой адсорбции. Можно показать, что при больших величинах этой теплоты ($C \gg 1$) и при условии, что $P \ll P_s$, уравнение БЭТ (7.20) переходит в уравнение Лэнгмюра (7.16).

Эмпирические коэффициенты a_m и C можно определить, построив прямолинейный график в координатах $\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} - P/P_s$. Он вполне аналогичен графику, показанному на рис. 7.5.

При практических определениях удельной поверхности часто не выполняют очень трудоемкие измерения для всей изотермы адсорбции (7.20), а ограничиваются измерением величины адсорбции в одной точке, соответствующей точке перегиба на рис. 7.6 (величина адсорбции в этой точке обычно близка к a_m). Например, в методе тепловой десорбции аргона измеряют адсорбцию аргона из смеси с гелием при температуре жидкого азота и при содержании аргона в смеси около 7 %.

Лекция 38

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Поверхностно-активными называются такие вещества (ПАВ), которые, при их растворении в воде, могут значительно снижать поверхностное натяжение (σ) раствора по сравнению с чистой водой. Это хорошо видно на **изотерме поверхностного натяжения** (при $T = \text{const}$) – рис. 7.7. Такие вещества широко применяются в технологии и в быту – их важнейшими представителями являются различного рода моющие вещества, например, обычное мыло.

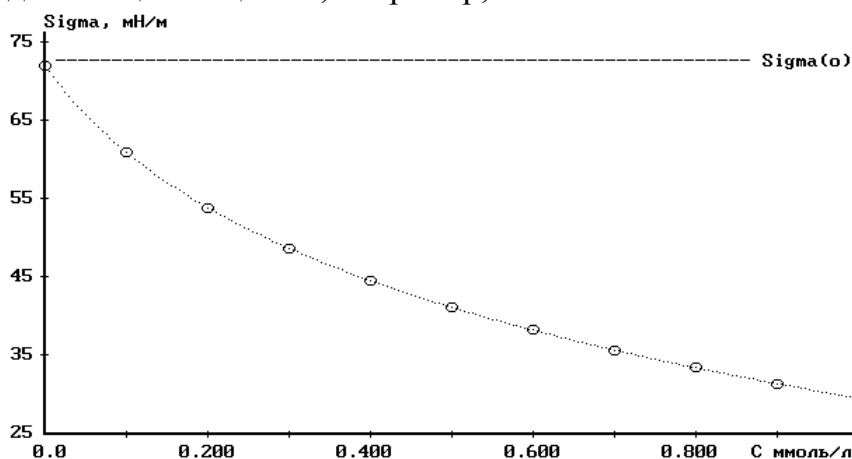


Рисунок 7.7 – Изотерма поверхностного натяжения ПАВ

Основная причина существования избыточной поверхностной энергии и поверхностного натяжения – межмолекулярное взаимодействие и наличие нескомпенсированных (не полностью насыщенных) межмолекулярных сил на поверхности жидкой или твердой фазы. С этой точки зрения молекулы ПАВ, уменьшающие σ раствора, уменьшают межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое вещества.

Для математического описания изотермы поверхностного натяжения и для ее анализа мы будем использовать *адсорбционное уравнение Гиббса*

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \frac{d\sigma}{dC_i}, \quad (7.22)$$

а также эмпирическое *уравнение Шишковского*

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + AC). \quad (7.23)$$

В уравнении (7.23) σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды, A и B – индивидуальные константы, характеризующие свойства и взаимодействие с молекулами воды молекул данного ПАВ.

В уравнении (7.22) Γ_i – гиббсовская адсорбция молекул ПАВ на границе раздела жидкость – газ, определяемая как поверхностный избыток этих молекул n_i^S , приходящийся на единицу поверхности раздела фаз:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{S}. \quad (7.24)$$

Величина C_i – концентрация ПАВ в глубине раствора (концентрация молекул вблизи поверхности совсем другая). Производная $\frac{d\sigma}{dC_i}$ является тангенсом угла наклона

линии $\sigma - C$ на рис.7.7, она определяет крутизну этой линии. Определив по графику (рис.7.7) этот тангенс угла наклона, можно по уравнению (7.22) рассчитать величину гиббсовской адсорбции и построить изотерму $\Gamma_i - C_i$. Уравнение (7.22) справедливо при небольших величинах концентрации C_i , когда коэффициент активности можно считать равным единице.

Как следует из рис.7.7, в случае ПАВ величина $\frac{d\sigma}{dC_i} < 0$, поэтому $\Gamma_i > 0$. Это

означает, что молекулы ПАВ концентрируются в поверхностном слое раствора (они как бы выталкиваются из глубины раствора на поверхность). Поэтому даже для очень разбавленных растворов ПАВ их концентрация вблизи поверхности может достигать весьма больших значений. Именно поэтому ПАВ могут сильно снижать поверхностное натяжение растворов даже при их очень малой объемной концентрации.

Не все вещества при их растворении в воде снижают поверхностное натяжение. Некоторые вещества, например сахара, практически не изменяют энергию межмолекулярного взаимодействия в растворе – они называются индифферентными веществами. В этом случае $\frac{d\sigma}{dC_i} = 0$ и, в соответствии с уравнением (7.22), $\Gamma_i = 0$.

Другие вещества, например, сильные электролиты, которые образуют много ионов в растворе, очень сильно взаимодействуют с молекулами воды. В этом случае

$\frac{d\sigma}{dC_i} > 0$ и $\Gamma_i < 0$ – вещество избегает находиться в поверхностном слое. Такие

вещества повышают поверхностное натяжение раствора, но это становится заметным только при больших концентрациях, поскольку вещество как бы выталкивается с поверхности в глубь раствора. Это – поверхностно-инактивные вещества.

Чем круче идет линия на рис.7.7, тем выше поверхностная активность вещества. В качестве ее количественной характеристики принимают величину тангенса угла наклона этой линии g на ее начальном участке, взятую с обратным знаком:

$$g = - \frac{d\sigma}{dC_i} (C_i \rightarrow 0). \quad (7.25)$$

Высокой поверхностной активностью обладают органические производные, молекулы которых имеют дифильный характер. Наряду с неполярной органической частью (алифатический или ароматический радикал R), такие молекулы имеют также полярные группы с достаточно большим дипольным моментом: R–OH (спирты), R–COOH (кислоты), их соли R–COO⁻, R₁R₂ =CO (эфирь), R–NH₂, R–SO₃H и другие. Такие молекулы часто изображают для наглядности в виде спички с большой головкой:



Здесь кружочком обозначена полярная группа, а справа от нее – неполярный углеводородный радикал.

Экспериментально было установлено (*правило Траубе*), что в гомологических рядах при увеличении длины углеводородного радикала на одну группу –CH₂– поверхностная активность g возрастает в 3 – 3,5 раза.

Причина этого состоит в том, что полярная группа сильно взаимодействует с полярными молекулами воды, это взаимодействие стремится втянуть полярную группу внутрь раствора. Неполярный радикал R взаимодействует с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой. Поэтому нахождение такого радикала в объеме раствора энергетически невыгодно, он как бы выталкивается на поверхность раствора. В итоге поверхностная активность вещества определяется как полярной составляющей молекулы, так и размером углеводородного радикала. Чем он больше, тем сильнее стремление молекулы ПАВ уйти из глубины раствора и перейти на поверхность, т.е. сильнее поверхностная активность вещества. Одновременно с этим резко уменьшается также растворимость высших гомологов в воде.

Выразим величину производной $\frac{d\sigma}{dC_i}$ через коэффициенты уравнения Шишковского, для этого дифференцируем уравнение (7.23) по концентрации. Получаем

$$\frac{d\sigma}{dC_i} = -B \frac{A}{1 + AC_i}. \quad (7.26)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), будем иметь:

$$\Gamma_i = \frac{C_i}{RT} \frac{BA}{1 + AC_i} = \frac{B}{RT} \frac{AC_i}{1 + AC_i}. \quad (7.27)$$

Это уравнение по форме и по смыслу соответствует адсорбционному уравнению Лэнгмюра, которое описывает процессы адсорбции молекул из раствора (или из газа) на твердой поверхности и с которым мы уже познакомились раньше:

$$a = a_\infty \frac{bC}{1 + bC}.$$

Напомним, что a_∞ – предельная адсорбция, когда вся доступная поверхность адсорбента занята адсорбированными молекулами, образующими на поверхности плотный монослой; b – константа равновесия процесса адсорбции. Величина a_∞ слабо зависит от температуры, тогда как константа экзотермического процесса адсорбции b с повышением температуры быстро уменьшается.

Сравнивая это уравнение с (7.27), получаем окончательное уравнение изотермы гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_i = \Gamma_\infty \frac{AC_i}{1 + AC_i}. \quad (7.28)$$

Мы видим, что величина B/RT , которая имеет смысл предельной адсорбции Γ_∞ , несколько уменьшается при повышении температуры, а константа A , которая имеет смысл константы процесса адсорбции молекул ПАВ на поверхности раствора, должна более заметно уменьшаться с ростом температуры.

Действительно, процесс перехода молекул ПАВ из глубины раствора на поверхность, т.е. процесс адсорбции этих молекул на поверхности раствора, по своему смыслу должен быть экзотермическим, поскольку при этом более слабое взаимодействие «молекулы ПАВ + молекулы воды» заменяется более сильным взаимодействием молекул воды между собой. Поэтому, по принципу Ле-Шателье, равновесие адсорбции ПАВ на поверхности раствора должно смещаться при повышении температуры в сторону десорбции.

На рис.7.8 представлена *изотерма гиббсовской адсорбции*, рассчитанная по изотерме поверхностного натяжения (рис.7.7) с использованием уравнения (7.27).

Как и при анализе уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, можно получить линейный график зависимости Γ_i от концентрации, если преобразовать уравнение (7.28) к виду

$$\frac{1}{\Gamma_i} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty A} \cdot \frac{1}{C_i}. \quad (7.29)$$

Такой график позволяет, во-первых, проверить имеющиеся экспериментальные данные на их сходимость, и, во-вторых, определить величину $1/\Gamma_\infty$ графическим методом.

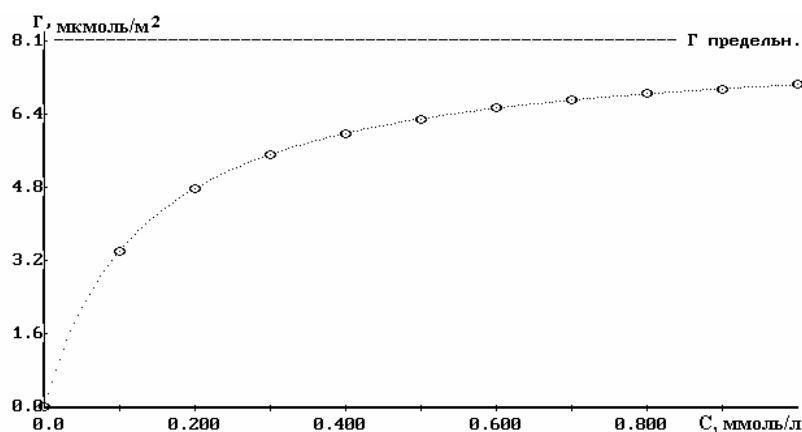


Рисунок 7.8 – Изотерма гиббсовской адсорбции $\Gamma_i - C_i$

В соответствии с правилом Траубе, в гомологических рядах константа A в уравнении Шишковского возрастает в 3 – 3,5 раза при увеличении длины углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$. В то же время константа B (и Γ_∞) остается почти постоянной, хотя размеры молекул изменяются. Эта, на первый взгляд, удивительная закономерность была объяснена Лэнгмюром тем, что **в плотном поверхностном слое молекулы ПАВ ориентированы** перпендикулярно поверхности раствора (рис.7.9), и площадь, приходящаяся на одну молекулу, соответствует сечению радикала R , а оно практически не зависит от его длины.

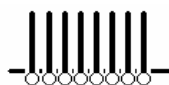


Рисунок 7.9 – Схема строения плотного поверхностного слоя молекул ПАВ

На поверхности раствора образуется как бы тончайшая пленка органической жидкости, образованной углеводородными радикалами молекул ПАВ. Поверхностное натяжение неполярных органических жидкостей значительно меньше, чем у воды. Поэтому на рис.7.7 наблюдается быстрое уменьшение поверхностного натяжения при возрастании концентрации ПАВ, причем по мере уплотнения поверхностного слоя величина σ , по-видимому, стремится к некоторому пределу.

Определение коэффициентов A и B уравнения Шишковского по экспериментальным данным $\sigma - C$ представляет собой сложную математическую задачу. В пособии [14] эта задача решается с помощью ЭВМ, способ решения излагается при описании соответствующей лабораторной работы. Будучи найденными, эти коэффициенты позволяют проводить надежную интерполяцию и некоторую экстраполяцию полученных экспериментальных данных. Они также дают возможность рассчитать:

- 1) Γ_i (по уравнению 7.27);
- 2) поверхностную активность вещества $g = B \cdot A$;
- 3) предельную адсорбцию вещества $\Gamma_\infty = B/RT$;
- 4) площадь $s_1 = 1/(N_A \cdot \Gamma_\infty)$, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в плотном поверхностном слое (N_A – число Авогадро);

5) толщину плотного адсорбционного слоя $\delta = \Gamma_{\infty} \cdot M / \rho$, где M – молярная масса ПАВ, ρ – его плотность в жидком состоянии.

При практическом использовании адсорбентов для извлечения тех или иных веществ из растворов очень полезным оказывается **правило уравнивания полярностей Ребиндера** – адсорбция идет таким образом, чтобы выравнялись полярности фаз и тем сильнее, чем больше их первоначальная разница. Предположим, необходимо максимально извлечь уксусную кислоту из водного и из бензольного раствора. Тогда в первом случае надо использовать уголь, а во втором – силикагель.

Широкое практическое применение почил **эффект Ребиндера** – многократное снижение прочности твердого тела за счет адсорбции. Этот эффект может быть объяснен на основе представлений Б.В. Дерягина о **расклинивающем давлении**, возникающем при частичном перекрывании адсорбционных слоев на твердой поверхности.

Лекция 39

8 ДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Всё разнообразие дисперсных систем можно **классифицировать по различным признакам**. Очень важным является **агрегатное состояние** дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если дисперсионная среда – газ, то мы имеем газодисперсную систему (пыль, дым, туман); сюда же можно отнести порошки, песок, почву. Если дисперсионная среда – жидкость, то имеем жидкодисперсную систему: если дисперсная фаза твердая, то это суспензия, а для очень мелких частиц – золь, гель, сюда же относятся пасты; если дисперсная фаза жидкая – то мы имеем эмульсию. Если дисперсная фаза – газ, то это будет пена. Имеются также разнообразные твердодисперсные системы (сплавы, горные породы и др.). Дисперсными системами являются практически все пищевые продукты.

Можно различать лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные) системы – **по интенсивности межмолекулярного взаимодействия фаз**. В лиофильных системах это взаимодействие велико, поэтому избыточная энергия межфазной границы раздела невелика.

Дисперсные системы могут быть свобододисперсными (золи) и структурированными, связнодисперсными (гели).

По **размеру частиц дисперсные системы** делят на грубодисперсные и высокодисперсные (коллоидные). Как уже отмечалось раньше, **область коллоидной химии** – $10^{-5} - 10^{-7}$ см (1 – 100 нм), именно в этой области проявляются характерные черты высокодисперсных систем, сильно отличающие их как от грубодисперсных систем, так и от истинных растворов, образованных еще более мелкими частицами – молекулами и ионами. Впрочем, здесь, как обычно, нет резкой границы – размеры молекул высокомолекулярных соединений (ВМС) могут вполне соответствовать области коллоидной химии. Тогда мы будем иметь истинный раствор с характерными свойствами коллоидных систем.

Как следует из последней классификации, **коллоидные системы** занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Поэтому они могут быть **получены** двумя путями: с использованием диспергационных методов, т.е. путем измельчения грубодисперсных систем (существуют специальные коллоидные мельницы); с использованием конденсационных методов, т.е. путем конденсации молекул и ионов с образованием коллоидных частиц.

Для дисперсных систем характерно явление **седиментации**. Оно заключается в том, что частицы дисперсной фазы, имеющей более высокую плотность, чем дисперсионная среда, оседают в поле силы тяжести (пыль в воздухе, песок в воде и т.п.). Если плотность частиц дисперсной фазы меньше, чем плотность дисперсионной среды, то седиментация приводит к всплыванию таких частиц против направления действия силы тяжести. Так, при отстаивании молока всплывают капельки жира,

образуя верхний слой сливок. В промышленных условиях этот процесс ускоряют путем использования центрифуги (сепарирование молока).

Скорость седиментации (v) сферических частичек в поле силы тяжести дается уравнением (8.1), которое может быть получено из условия равенства силы тяготения и силы сопротивления равномерному движению (закон Стокса):

$$v = (2g(\rho - \rho_0))/9\eta \cdot r^2. \quad (8.1)$$

Здесь g – ускорение силы тяжести, ρ и ρ_0 – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, r – радиус частиц, η – динамическая вязкость дисперсионной среды. В случае $\rho < \rho_0$ это уравнение даёт отрицательную скорость, что соответствует подъему частиц вверх против направления силы тяжести.

Для капелек воды ($\rho = 10^3$ кг/м³) диаметром 0,1 мм, оседающих в воздухе ($\rho_0 \approx 0$), получаем $v = 1,2$ м/с. Из уравнения (8.1) следует, что, при прочих равных условиях, уменьшение размеров частиц резко снижает скорость их седиментации. Так, если диаметр капелек будет 10^{-3} мм, то скорость седиментации уменьшится до 6 мм/мин.

На использовании уравнения (8.1) основан *седиментационный анализ* дисперсных систем и порошков, который позволяет определить размер частиц, измеряя скорость их оседания:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} \sqrt{v}. \quad (8.2)$$

В области размеров $10^{-5} - 10^{-7}$ см, характерных для коллоидных систем, седиментационное разрушение дисперсной системы вообще не происходит. Скорость седиментации оказывается настолько малой, что подобное направленное движение частиц в поле тяготения нарушается хаотическим тепловым броуновским движением. Наблюдается лишь в большей или меньшей степени выраженное *седиментационное равновесие*, обусловленное действием двух этих факторов – силы тяжести и хаотического теплового движения частиц. При этом равновесная, т.е. не зависящая от времени, концентрация частиц в дисперсной системе оказывается зависящей от высоты, она возрастает в направлении действия силы тяготения (если $\rho > \rho_0$).

Количественная зависимость этой концентрации от высоты может быть получена из термодинамического условия равновесия с учетом гравитационного потенциала:

$$\mu_1 + E(h_1) = \mu_2 + E(h_2). \quad (8.3)$$

Здесь μ – химический потенциал дисперсного вещества на высоте h , зависящий от концентрации частиц C ; E – гравитационный потенциал, зависящий от высоты h (он рассчитывается на моль этих частиц, т.е. на число частиц, равное числу Авогадро N_A). Подставляя соответствующие выражения в (8.3), будем иметь

$$\mu^* + RT \ln C_1 + Mgh_1 = \mu^* + RT \ln C_2 + Mgh_2. \quad (8.4)$$

Здесь μ^* – стандартный химический потенциал дисперсного вещества (при $C = 1$ моль/л), M – его молярная масса, равная массе одной частицы m , умноженной

на N_A , g – ускорение силы тяжести. С учетом силы выталкивания Архимеда получаем в итоге

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{M \frac{\rho - \rho_0}{\rho} g}{RT} (h_1 - h_2). \quad (8.5)$$

Уравнение (8.5) вполне аналогично барометрической формуле для газов.

Если обозначить высоту, на которой концентрация частиц уменьшается вдвое ($C_2 = 1/2C_1$), через $h_{1/2}$, то она получится равной:

$$h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{Mg \frac{\rho - \rho_0}{\rho}}. \quad (8.6)$$

С помощью этого уравнения удобно проанализировать влияние различных факторов на процесс седиментации и седиментационное равновесие:

- с увеличением температуры $h_{1/2}$ возрастает, т.е. распределение частиц по высоте делается более равномерным;
- с увеличением M величина $h_{1/2}$ уменьшается, это используется для экспериментального определения средней величины M в случае высокомолекулярных веществ (ВМС), в том числе белковых молекул (в центрифугах);
- при равенстве $\rho = \rho_0$ седиментация отсутствует, сила тяжести компенсируется силой выталкивания Архимеда;
- с увеличением g величина $h_{1/2}$ пропорционально уменьшается; речь идет, конечно, об увеличении искусственной силы тяжести, для чего используются специальные ультрацентрифуги, которые позволяют достичь в лабораторных условиях центробежное ускорение порядка $10^6 g$.

Общие свойства коллоидных систем

Основные особенности коллоидных растворов по сравнению с истинными, т.е. молекулярно-ионными, имеют в своей основе громадную молярную массу коллоидных частиц, что видно из следующих простейших оценок. Предположим, что эти частицы имеют форму кубиков с ребром 10^{-6} см, а плотность вещества равна 1 г/см^3 . Тогда масса таких частиц равна 10^{-18} г, а их молярная масса $M = 10^{-18} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^5$ г, т.е. равна 600 кг (порядка одной тонны).

1. Медленная **диффузия** частиц в коллоидных растворах – градиенты концентрации сохраняются очень долго. Вследствие этого при проведении физико-химических измерений для получения воспроизводимых результатов растворы надо очень хорошо перемешивать.
2. Способность к **диализу** – коллоидные частицы не проходят через мембраны с достаточно мелкими порами, тогда как электролиты и вода проходят свободно. Поэтому коллоидные растворы могут быть очищены от электролитов путем

диализа (но нельзя их очищать до конца, т.к. может произойти коагуляция, т.е. разрушение коллоидного раствора).

3. **Коллигативные свойства** – понижение давления (ΔP) насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения (ΔT) раствора, понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора, осмотическое давление π , которые зависят именно от молярной концентрации растворенного вещества, для коллоидных растворов выражены крайне слабо. Например, для вещества с $M = 100$ его 10%-й раствор ($\rho = 1$) имеет молярную концентрацию 1 моль/л, тогда как для $M = 10^6$ – всего 10^{-4} моль/л.
4. Необычные **оптические свойства** – коллоидные растворы рассеивают свет (при этом длина волны излучения не изменяется). Рассеяние происходит во все стороны, в том числе перпендикулярно к направлению падающего на раствор света. На этом основан эффект Тиндаля, когда в темноте сбоку виден свет, рассеянный по ходу проходящего через раствор луча света (конус Тиндаля, опалесценция раствора).

На этом же рассеянии основано действие **ультрамикроскопа**. Коллоидные частицы ($10^{-5} - 10^{-7}$ см) не видны в обычный оптический микроскоп, т.к. они имеют размеры меньше, чем длина волны оптического излучения (например, для самого коротковолнового, синего излучения $\lambda = 400$ нм = $4 \cdot 10^{-5}$ см). Однако в темном поле ультрамикроскопа (перпендикулярно падающему свету) видны светящиеся точки за счет рассеяния света коллоидными частицами, их можно подсчитать и оценить размеры.

Интенсивность рассеяния света пропорциональна концентрации коллоидных частиц. На этом основаны два аналитических метода определения концентрации коллоидных растворов – нефелометрический (определяется интенсивность рассеянного света) и турбидиметрический (определяется интенсивность прошедшего света с использованием закона Ламберта – Бера).

Интенсивность рассеяния света пропорциональна разности показателей преломления растворенного вещества и растворителя $(n - n_0)^2$, поэтому в случае ВМС опалесценция раствора может быть очень слабой, тогда как суспензоиды (с твердыми частицами) обычно рассеивают свет сильно.

Интенсивность рассеяния света очень сильно зависит от его длины волны, она пропорциональна λ^{-4} . Таким образом, в видимой области спектра сильнее всего рассеиваются синие лучи, а слабее всего – красные. Именно поэтому сигналом опасности является красный свет сфетофора (в тумане виден дальше всего), небо имеет синий цвет (слабое рассеяние на флуктуациях плотности воздуха), а солнце – желтый или красный цвет, в особенности вблизи горизонта.

5. Электрокинетические свойства (электрофорез, электроосмос) – будут рассмотрены позже.

6. **Агрегативная неустойчивость** – частицы коллоидных растворов могут слипаться, тогда будет происходить разрушение коллоидного раствора (коагуляция). Как мы уже видели, коллоидные системы седиментационно устойчивы, но только до тех пор, пока они обладают агрегативной устойчивостью, т.е. способностью сохранять неизменной степень дисперсности системы. Если коллоидная система теряет агрегативную устойчивость, то она теряет и седиментационную устойчивость, поэтому вопрос об агрегативной устойчивости является главным при рассмотрении устойчивости коллоидных систем – эти вопросы будут подробнее рассмотрены позже.

Лекция 40

Устойчивость лиофильных и лиофобных коллоидных систем

Эти коллоидные системы резко различаются по своей агрегативной устойчивости. Рассмотрим *изменение свободной энергии в процессе диспергирования*:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S. \quad (8.7)$$

При диспергировании вещества $\Delta S > 0$, т.к. увеличивается число частиц, поэтому этот энтропийный фактор всегда способствует диспергированию. Однако для частиц коллоидных размеров ΔS невелико, и при низких температурах роль второго слагаемого в уравнении (8.7) не является решающей.

Слагаемое ΔU включает в себя две составляющие – во-первых, работу сил когезии (разрушение структуры исходного вещества), она всегда затрачивается, т.е. $\Delta U_{\text{coh}} > 0$; во-вторых, работу сил адгезии, которая определяется интенсивностью взаимодействия поверхности рассматриваемого вещества с дисперсионной средой, эта энергия всегда выделяется, т.е. $\Delta U_{\text{adh}} < 0$. В случае лиофильных (для воды – гидрофильных) систем величина ΔU_{adh} оказывается достаточно большой, поэтому итоговая величина $\Delta F < 0$, и в системе может наблюдаться самопроизвольное диспергирование, как при образовании истинных растворов. Такие лиофильные коллоидные системы, очевидно, термодинамически устойчивы.

В случае лиофобных систем величина ΔU_{adh} оказывается сравнительно небольшой, итоговая величина $\Delta F > 0$, поэтому такие системы термодинамически неустойчивы, самопроизвольно должен идти процесс укрупнения частиц, коагуляции коллоидного раствора. Они могут длительное время существовать лишь из-за малой скорости процесса коагуляции, существования некоторого *энергетического барьера* (наподобие энергии активации химических реакций), препятствующего слипанию частиц.

Этот энергетический барьер может быть двух типов:

1) Сближению и слипанию частиц может мешать их *адсорбционно-сольватная* оболочка – на поверхности частиц в случае водных растворов обычно адсорбированы молекулы воды, могут быть адсорбированы также крупные молекулы ВМС, ПАВ. Такие вещества играют роль *стабилизаторов коллоидных систем*. Например, в

лабораторном практикуме имеется лабораторная работа, в которой изучается защитное действие желатина на устойчивость гидрозоля. Другой пример – в медицине используется твердый препарат колларгол, получаемый из золя металлического серебра, защищенного белковыми веществами. Этот препарат растворяется в воде с образованием коллоидного раствора, обладающего сильным бактерицидным действием серебра.

2) Энергетический барьер на пути сближения частиц может быть вызван наличием у частиц одинакового электрического заряда, который появляется в результате адсорбции ионов. Этот *электрический* фактор устойчивости гидрофобных коллоидных систем мы подробнее рассмотрим позже, после знакомства с процессами адсорбции ионов на твердой поверхности.

Образование двойного электрического слоя при адсорбции электролитов

При сливании растворов AgNO_3 и какого-либо электролита, содержащего ионы Cl^- , CrO_4^{2-} и т.д., в растворе образуются мелкие кристаллики соответствующей малорастворимой соли серебра. В зависимости от условий их образования эти кристаллики могут иметь различные размеры, в том числе относящиеся к области коллоидных систем. В этом случае осадок малорастворимого соединения не образуется, а получается коллоидный раствор, который проходит через обычные фильтры, применяемые, например, в аналитической химии. Образование коллоидных систем является серьезным фактором, мешающим полному осаждению ценных компонентов из разбавленных растворов, очистке сточных вод промышленных предприятий, получению точных результатов в некоторых аналитических методах. С другой стороны, в ряде технологических процессов, например, при получении светочувствительной фотоэмульсии, требуется, наоборот, получить достаточно мелкие кристаллики. Поэтому основные закономерности образования и устойчивости подобных коллоидных систем представляют большой научный и практический интерес для целого ряда областей производственной деятельности человека. Как мы увидим в дальнейшем, наблюдаемое при этом образование на поверхности кристаллов двойного электрического слоя имеет следствием ряд очень интересных явлений и их практических приложений, таких как ионный обмен, ионообменная хроматография, электрокинетические явления и др.

Рассмотрим на простейшем конкретном примере равновесие между поверхностью кристалла, скажем AgCl , и раствором, из которого эти кристаллы образовались:



или, в окончательном виде, имеем



Образовавшийся в растворе нитрат натрия (ионы Na^+ и NO_3^-) играет важную роль в дальнейшей судьбе появившихся, на начальном этапе очень мелких, кристалликов AgCl . Однако не эти ионы вызывают появление на их поверхности

электрического заряда – они могут только притягиваться к уже заряженной поверхности под действием сил электростатического взаимодействия (кулоновских сил). В этом отношении эти ионы и электролит NaNO_3 в целом безразличны к химической природе поверхности – такие *электролиты* называются *индифферентными*. На данном этапе нас будут интересовать, в первую очередь, ионы Ag^+ и Cl^- , которые могут вызывать появление на поверхности кристалликов AgCl электрического заряда – такие *ионы* называются *потенциалопределяющими*. Процессы с участием твердой поверхности и потенциалопределяющих ионов будут нами подробнее рассмотрены в дальнейшем при обсуждении образования на границе раздела твердая поверхность/раствор двойного электрического слоя.

Будем иметь в виду, что при сливании растворов AgNO_3 и NaCl абсолютно точное стехиометрическое соотношение между реагентами практически не может быть достигнуто, так что в растворе всегда будет хотя бы очень небольшой избыток одного из ионов – Ag^+ или Cl^- . Пусть, для конкретности, это будут ионы Cl^- .

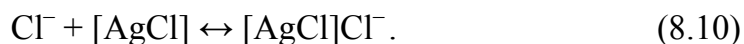
Будем также иметь в виду, что любые электрически заряженные частицы (ионы) и поверхности, содержащие такие заряды (ионные кристаллы), электрически взаимодействуют с полярными молекулами воды. Последние образуют вокруг этих ионов и около таких поверхностей гидратную оболочку толщиной в один или несколько слоев молекул H_2O . Энергия гидратации ионов, определяющая прочность и размеры гидратной оболочки, зависит от заряда и радиуса иона – с увеличением заряда и уменьшением радиуса энергия гидратации возрастает. Именно эта энергия гидратации компенсирует большие затраты энергии при разрушении кристаллической решетки солей в процессах их растворения в воде и делает возможной это растворение (мы здесь не затрагиваем энтропийный фактор, т.к. при низких температурах он часто менее существенен).

Из неорганической химии мы знаем, что сильное электростатическое взаимодействие ионов, в особенности многозарядных, с полярными молекулами воды, дополненное повышенным химическим сродством к кислороду для элементов с достаточно высокой электроотрицательностью, приводит к гидролизу этих ионов с образованием гидроксоионов (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и т.п.) или оксоионов (BiO^+ , TiO^{2+} , VO^+ , VO^{2+} и т.п.). Таким образом, при рассмотрении процессов с участием ионов в водных растворах нам не следует забывать об их гидратации, которая может существенно сказываться на механизме и кинетике этих процессов. Впрочем, в ряде случаев об этой гидратации можно условно забыть (например, в реакции 8.9), т.к. она может и не оказывать заметного влияния на существо процесса.

Есть еще один фактор, о котором нам обязательно следует помнить – это динамический характер химического равновесия. В рассматриваемом случае это означает, что ионы Ag^+ и Cl^- , содержащиеся в растворе, непрерывно обмениваются местами с ионами на поверхности, т.е. между поверхностью и раствором постоянно и с равной скоростью идут процессы растворения и осаждения. Если бы мы захотели

рассмотреть кинетику этих процессов, то отмеченный выше фактор гидратации ионов должен был бы рассматриваться как создающий энергетический барьер для перехода иона из раствора в состав поверхности.

Возвращаясь к рассматриваемому равновесию между поверхностью кристалла AgCl и избыточными ионами Cl⁻ в растворе, мы должны сделать вывод о том, что эти избыточные ионы, подхваченные тепловым движением к поверхности кристалла, будут электростатически взаимодействовать с ионами Ag⁺ на поверхности. Это электростатическое взаимодействие для данной пары ионов будет дополнено специфическим, химическим взаимодействием между Ag⁺ и Cl⁻, которые образуют достаточно прочную кристаллическую решетку. Это химическое взаимодействие резко возрастает при сближении ионов, т.е. при их дегидратации. Поэтому под действием этого сильного химического взаимодействия будет происходить частичная дегидратация иона Cl⁻ у поверхности и соответствующего иона Ag⁺ на поверхности. В итоге между этими ионами образуется такая же прочная химическая связь, как и между ионами, входящими в состав кристалла. Это означает, что на поверхности кристалла появляется некоторый избыток, сверхстехиометрическое количество ионов Cl⁻, и эта поверхность приобретает отрицательный заряд:



Таким образом, на *поверхности* кристалла AgCl возникает *электрический потенциал* по отношению к глубине раствора, где нет избытка каких-либо ионов. Этот *потенциал* называется *термодинамическим* и обозначается ψ_0 . Это название электрического потенциала поверхности подчеркивает наличие химического, т.е. термодинамического равновесия между поверхностью кристалла и ионами Cl⁻ в глубине раствора. Как будет показано ниже, существует прямая взаимосвязь между величиной ψ_0 и концентрацией ионов Cl⁻ в растворе.

В соответствии с этим ионы Cl⁻ называются потенциалопределяющими ионами (ПОИ). Очевидно, что потенциалопределяющими ионами могут быть и ионы Ag⁺. Если мы добавим в раствор некоторое количество ионов Br⁻ или I⁻, которые также образуют с ионами Ag⁺ малорастворимые вещества AgBr и AgI, то и эти избыточные ионы будут, очевидно, хемосорбироваться поверхностью кристалла AgCl, образуя на поверхности что-то типа твердого поверхностного раствора. Следовательно, и эти ионы являются по отношению к поверхности AgCl потенциалопределяющими. Обобщая эти рассуждения, мы получаем *правило Фаянса – Панета* – потенциалопределяющими ионами могут быть:

- 1) ионы, входящие в состав кристаллической решетки;
- 2) ионы, образующие малорастворимые соединения с ионами решетки.

Ещё раз подчеркнем, что во всех этих случаях мы имеем дело с сильной химической сорбцией ионов твердой поверхностью, при этом происходит частичное разрушение гидратной оболочки ионов, а образующиеся химические связи ничем не

отличаются от химических связей ионов самой кристаллической решетки. Таким образом, нам следует считать, что ПОИ принадлежат твердой поверхности.

Второй пункт следует дополнить еще одним положением, которое важно, например, для осадков гидроксидов – в качестве ПОИ могут выступать также ионы, образующие с ионами решетки очень малодиссоциированные соединения, такие, как вода. Поэтому, например, для осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в качестве ПОИ выступают не только ионы Fe^{3+} и OH^- , но и ионы H^+ .

В отличие от ионов Br^- и I^- , ионы F^- , в соответствии с правилом Фаянса – Панета, не являются потенциалопределяющими по отношению к AgCl , т.к. AgF хорошо растворим в воде. Эти ионы F^- могут быть ПОИ по отношению к некоторым другим поверхностям, например, для кристалла CaF_2 .

Теперь рассмотрим адсорбцию ионов на твердой поверхности с позиций термодинамической теории химического равновесия в гетерогенной системе. Мы знаем, что для незаряженных частиц условием равновесия является равенство химических потенциалов каждого компонента в двух фазах:

$$\mu_i' = \mu_i''.$$

В случае заряженных частиц (ионов) надо учесть не только химическое, но и электростатическое взаимодействие, т.е. приравнять электрохимические потенциалы i -компонента в обеих фазах (твердая поверхность и раствор):

$$(\mu_i + z_i F \psi)_{\text{ТВ}} = (\mu_i + z_i F \psi)_{\text{р-р}}. \quad (8.11)$$

Здесь z_i – заряд ионов, F – число Фарадея (96500 Кл/моль экв), $z_i F$ – заряд 1 моля ионов, ψ – электрический потенциал в данной точке системы, $z_i F \psi$ – электрическая составляющая электрохимического потенциала, т.е. работа (полезная работа A') перемещения 1 моля потенциалопределяющих ионов из точки с нулевым потенциалом в точку с потенциалом ψ .

Вдали от заряженной поверхности раствор сохраняет свою электронейтральность и $\psi_{\text{р-р}} = 0$. Заменяем $\psi_{\text{ТВ}}$ на введенное ранее обозначение ψ_0 . Опуская для простоты индекс i , получаем

$$\mu_{\text{ТВ}} + zF\psi_0 = \mu_{\text{р-р}} = \mu_0 + RT \ln a,$$

где μ_0 – стандартный химический потенциал ПОИ в растворе, a – активность этих ионов. Заменяя активность ионов их концентрацией и принимая величину $\mu_{\text{ТВ}}$ постоянной, получаем выражение для электрического потенциала твердой поверхности

$$\psi_0 = ((\mu_0 - \mu_{\text{ТВ}}) + RT \ln C) / zF = \psi^* + (RT/zF) \ln C. \quad (8.12)$$

Здесь ψ^* – константа при постоянной температуре.

Таким образом, величина электрического потенциала поверхности ψ_0 однозначно определяется концентрацией ПОИ в растворе и не зависит от концентрации других, индифферентных ионов и от строения образующегося двойного электрического слоя. Заметим, что уравнение (8.12) очень похоже на уравнение Нернста для величины электродного потенциала.

Лекция 41

К отрицательно заряженной поверхности притягиваются любые ионы противоположного знака (в рассматриваемом примере – катионы Na^+), которые называются **противоионами**. Наоборот, **коионы** (анионы) отталкиваются от этой поверхности. Поэтому вблизи поверхности происходит некоторое перераспределение ионов – концентрация катионов (противоионов) повышается, анионов (коионов) – уменьшается. В результате этого заряд поверхности компенсируется зарядом избыточных противоионов, и на некотором расстоянии от поверхности ее электрическое поле уменьшается практически до нуля. Поэтому в глубине раствора нормальная концентрация катионов и анионов будет одинакова. Заряженная поверхность вместе с притянувшимися к ней противоионами образует как бы электрический конденсатор, который называется **двойным электрическим слоем (ДЭС)**.

Часть противоионов под действием кулоновских сил подходит вплотную к заряженной поверхности, на минимальное расстояние, определяемое размерами гидратированного иона. Эти противоионы образуют адсорбционный слой противоионов, или так называемую **плотную часть ДЭС**. Однако под действием теплового броуновского движения часть противоионов располагается на некотором удалении от поверхности, образуя диффузный слой противоионов, или так называемую **диффузную часть ДЭС**.

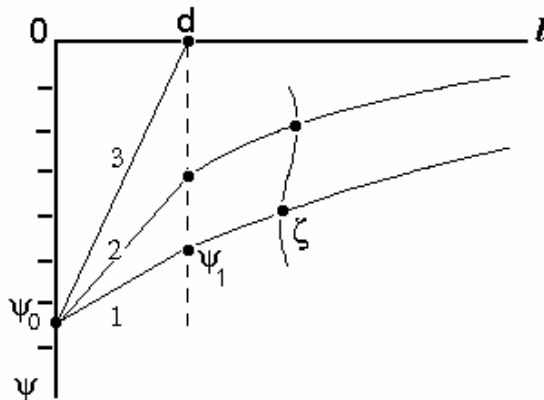


Рисунок 8.1 – Схема строения двойного электрического слоя (ДЭС)

Схема строения ДЭС (для $\psi_0 < 0$) представлена на рисунке 8.1 в координатах электрический потенциал ψ – расстояние до поверхности l . Здесь d – толщина плотной части ДЭС, на этом расстоянии располагаются центры гидратированных противоионов адсорбционного слоя, ψ_1 (пси-прим потенциал) – **потенциал плотной части ДЭС**. Толщина диффузной части ДЭС сильно зависит от концентрации индифферентных электролитов.

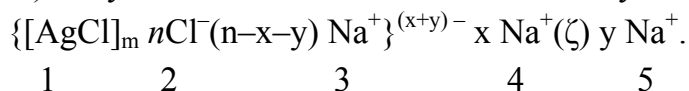
Кривые 1, 2 и 3 на рисунке 8.1 относятся к растворам со всё увеличивающейся концентрацией индифферентного электролита. При этом, естественно, возрастает и концентрация противоионов в плотной части ДЭС. Поэтому ψ_1 -потенциал последовательно уменьшается, а диффузная часть ДЭС «сжимается», его толщина уменьшается.

При достаточно высокой концентрации электролита получаем линию 3, когда диффузная часть практически отсутствует и $\psi_1 = 0$.

На этом же рисунке волнистой линией показана *граница скольжения*, по которой происходит перемещение твердой поверхности и раствора друг относительно друга в случае движения одной из фаз. Разумеется, никакой резкой границы в реальности нет. Вблизи поверхности наблюдается как бы постепенное увеличение вязкости раствора от характерной для глубины раствора до очень большой – у самой поверхности. Во всяком случае, при не слишком высоких скоростях перемещения фаз, можно считать, что плотная часть ДЭС перемещается вместе с твердой фазой, а граница скольжения находится где-то внутри диффузного слоя.

Потенциал границы скольжения обозначается буквой ζ (дзета) и называется *электрокинетическим потенциалом*. Его величина является мерой интенсивности электрокинетических явлений (электрофорез, электроосмос), которые наблюдаются в дисперсной системе при наложении внешнего электрического поля. Иногда упрощенно принимают, что ζ -потенциал равен ψ_1 -потенциалу, во всяком случае, влияние на них изменения концентрации индифферентного электролита одинаково.

Применим отмеченные особенности строения ДЭС к коллоидному раствору на примере рассмотренного случая образования отрицательно заряженных частиц AgCl. В этом случае составляющие структурной единицы полученного гидрозоля (коллоидной мицеллы) могут быть показаны с помощью следующей схемы:



Коллоидная мицелла включает в себя все составляющие (1 – 5) на этой схеме – компактный агрегат (1), ПОИ Cl⁻ (2) и противоионы Na⁺ адсорбционного (3) и диффузного (4 + 5) слоев. Поэтому она не имеет электрического заряда. Здесь m молей AgCl и n молей ПОИ Cl⁻ образуют ядро мицеллы. Заряд этих ионов Cl⁻ полностью компенсируется противоионами Na⁺, которые расположены частично в адсорбционном слое ($n-x-y$ молей) и частично в диффузном слое ($x + y$ молей). На схеме показан потенциал границы скольжения ζ , проходящей где-то внутри диффузной части ДЭС. Противоионы (3 и 4, $n-y$ молей) перемещаются в растворе под действием броуновского движения вместе с компактным агрегатом (1 + 2), и такая коллоидная частица имеет, как мы видим, отрицательный электрический заряд.

По своему влиянию на величину ψ_1 -потенциала и на толщину диффузной части ДЭС различные индифферентные электролиты могут сильно различаться, при этом решающее значение имеет величина заряда противоионов. Это вполне естественно, так как именно противоионы ближе всего подходят к поверхности и нейтрализуют ее заряд. Это означает, что для одинакового «сжатия» ДЭС на рисунке 8.1 молярная концентрация катионов электролита Mg(NO₃)₂ должна быть намного меньше, чем, например, NaNO₃; для La(NO₃)₃ эта концентрация будет еще значительно ниже. С другой стороны, влияние NaNO₃ и Na₂SO₄, Mg(NO₃)₂ и MgSO₄ или La(NO₃)₃ и

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ должно быть приблизительно одинаковым (с учетом стехиометрии солей – в расчете на концентрацию противоионов). Этот вопрос еще будет рассмотрен позже при обсуждении влияния индифферентного электролита на коагуляцию зольей.

Для многозарядных ионов ($z_i = 3, 4$) с высокой поляризующей способностью и некоторых органических ионов с повышенной энергией ван-дер-ваальсовского взаимодействия количество притянутых противоионов в адсорбционном слое может даже превысить необходимое для полной нейтрализации заряда поверхности – наблюдается сверхэквивалентная адсорбция противоионов. По существу, поведение таких ионов индифферентного электролита по отношению к поверхности начинает несколько напоминать поведение потенциалопределяющих ионов, хотя есть и существенные отличия – взаимодействие значительно слабее и не носит такого специфического характера, как для потенциалопределяющих ионов, не наблюдается дегидратации ионов, так что эти ионы принадлежат не поверхности, а раствору.

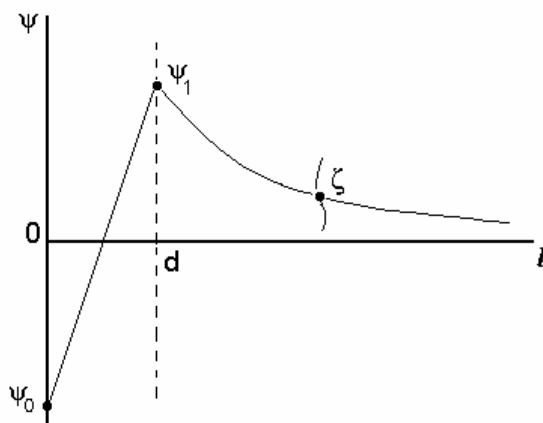


Рисунок 8.2 – Схема строения ДЭС в случае явления перезарядки

В этом случае наблюдается **явление перезарядки** – рисунок 8.2. Противоионами в диффузной части ДЭС являются теперь анионы, а знак ψ_1 и ζ -потенциалов будет противоположен знаку ψ_0 . В случае коллоидных частиц это приводит, например, к изменению направления электрофореза (перемещения этих частиц под действием внешнего электрического поля). Способность индифферентного электролита влиять на толщину ДЭС, на величину ψ_1 и ζ -потенциалов будет в этом случае зависеть от величины заряда анионов.

Раньше мы рассмотрели строение ДЭС на примере отрицательно заряженной поверхности, когда $\psi_0 < 0$. Аналогичная картина наблюдается и в случае положительно заряженной поверхности, когда $\psi_0 > 0$.

Рассмотрим несколько более подробно зависимость концентрации ионов в ДЭС от расстояния до заряженной твердой поверхности (рисунок 8.3).

Применим уравнение (8.11) к ионам в глубине раствора ($\psi = 0, \mu_0, C_0$) и к находящимся вблизи поверхности (ψ, μ, C), тогда получаем:

$$\begin{aligned}\mu_0 + RT \ln C_0 &= \mu_0 + RT \ln C + zF\psi, \\ \ln C_0/C &= zF\psi/RT, \\ C &= C_0 \exp(-zF\psi/RT).\end{aligned}\quad (8.13)$$

Если поверхность и ион заряжены одинаково (z и ψ имеют одинаковый знак, т.е. речь идет о коионах), то выражение в скобках будет отрицательным. Тогда $C < C_0$ и с уменьшением расстояния до поверхности, когда ψ по абсолютной величине возрастает, концентрация коионов будет уменьшаться, достигая минимума на расстоянии d . Наоборот, для противоионов (z и ψ имеют разный знак) $C > C_0$ и величина C с уменьшением расстояния до поверхности возрастает, достигая максимума в плотной части ДЭС, т.е. на расстоянии d .

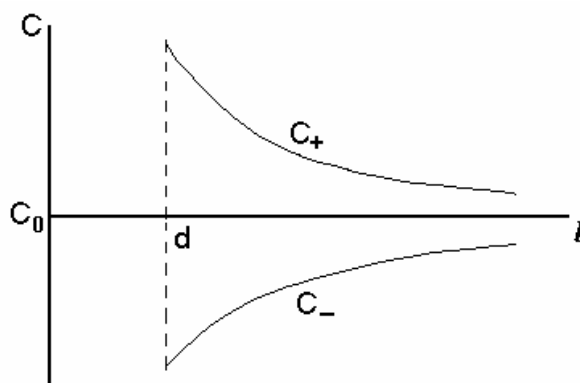


Рисунок 8.3 – Зависимость концентрации противоионов (C_+) и коионов (C_-) от расстояния до отрицательно заряженной поверхности ($\psi_0 < 0$)

На рисунке 8.3 представлен график зависимости концентрации ионов разного знака (противоионов и коионов) от расстояния до поверхности l .

Интересно, что сумма **концентраций катионов и анионов в ДЭС** ($C_+ + C_-$) оказывается всегда больше, чем в глубине раствора. Действительно, для частного случая $z = 1$ имеем для какого-то знака ψ :

$$C_+ + C_- = C_0[\exp(-F\psi/RT) + \exp(F\psi/RT)]. \quad (8.14)$$

Обозначив $F\psi/RT$ через x , получаем

$$C_+ + C_- = C_0[\exp(-x) + \exp(x)]. \quad (8.15)$$

Можно легко показать, дифференцируя функцию (8.15) и приравнявая к нулю ее производную, что минимум суммы ($C_+ + C_-$), равный $2C_0$, достигается при $x = 0$, а при $x > 0$ или $x < 0$ эта сумма всегда больше, чем $2C_0$. Именно поэтому в дисперсных системах с развитой поверхностью часто наблюдается увеличение электропроводности за счет так называемой **поверхностной проводимости**.

Итак, поверхность кристалликов AgCl , образовавшихся в растворе по реакции (8.9), оказалась заряженной отрицательно, и вблизи этой поверхности образовался двойной электрический слой (рисунок 8.1). Первоначально размеры этих кристалликов в случае достаточно разбавленных растворов очень малы и соответствуют характерным для коллоидных систем. Они находятся в непрерывном хаотическом тепловом (броуновском) движении, постоянно сталкиваются друг с

другом. Возможность образования более крупных частиц в результате столкновений определяется величиной уже упомянутого потенциального барьера, который этим частицам необходимо преодолеть для того, чтобы расстояние между их поверхностями уменьшилось до величин, при которых начинают проявляться сильные химические взаимодействия.

Электрический фактор устойчивости подобных коллоидных систем определяется взаимным отталкиванием коллоидных частиц, поверхность которых заряжена одноименно. Обычно считают, что эта энергия отталкивания коллоидных частиц определяется величиной ψ_1 -потенциала. Если он велик, то слипание частиц не происходит, коллоидный раствор сохраняет свою агрегативную устойчивость и, вследствие этого, свою седиментационную устойчивость.

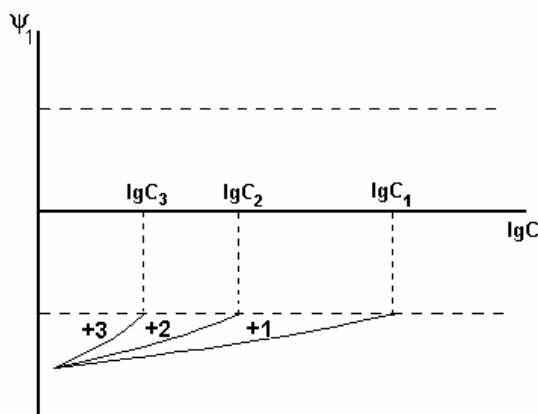


Рисунок 8.4 – Зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации индифферентного электролита – влияние заряда противоионов (+1, 2, 3) на порог коагуляции (C_1, C_2, C_3)

Лекция 42

Можно для простоты принять, что существует некоторая граничная величина ψ_1 -потенциала (горизонтальные пунктирные линии на рисунке 8.4), меньше которой столкновения частиц уже могут привести к их слипанию. При этом коллоидная система теряет свою агрегативную устойчивость и происходит седиментация образовавшихся более крупных частиц, т.е. коллоидная система разрушается (иными словами – наблюдается коагуляция золя).

Ранее уже отмечалось, что величина ψ_1 -потенциала сильно зависит от концентрации индифферентного электролита (рисунок 8.1), поэтому для любого электролита существует такая минимальная концентрация, при достижении которой коллоидный раствор претерпевает сравнительно быструю коагуляцию (**порог коагуляции**, ммоль/л). Поскольку **влияние индифферентного электролита на ψ_1 -потенциал** сильно зависит от величины заряда противоионов, порог коагуляции также будет определяться, в первую очередь, этой величиной (рисунок 8.4). В соответствии с **правилом Шульце – Гарди**, для противоионов с отношением зарядов 3:2:1 отношение величин порога коагуляции составляет приблизительно 1:20:500.

В случае перезарядки (рисунок 8.2) может наблюдаться очень интересное явление *зон коагуляции*. Коагуляция начинается, например, при концентрации C_3 (рисунок 8.4, $\psi_1 < 0$), затем при увеличении концентрации противоионов (+3) происходит перезарядка и ψ_1 становится положительным. При ещё большей концентрации этих ионов C'_3 величина ψ_1 может стать даже больше граничной величины – тогда коагуляция прекратится. При дальнейшем увеличении концентрации индифферентного электролита ДЭС будет «сжиматься», и коагуляция вновь начнётся при некоторой величине C''_3 , большей, чем C'_3 . Таким образом, получаем чередующиеся области концентрации, в которых коагуляция происходит или не происходит (зоны коагуляции).

В образовавшемся при коагуляции золя осадке исходные кристаллики AgCl в первое время отделены друг от друга тонкой гидратной оболочкой и лишь с течением времени (быстрее – при нагревании) происходит их постепенное срастание (*старение осадка*). Поэтому при устранении фактора, вызвавшего коагуляцию, т.е. при промывании осадка чистой водой, ДЭС может снова расширяться, а ψ_1 -потенциал превысить граничную величину. Тогда под влиянием броуновского движения может произойти *пептизация* осадка, т.е. процесс, обратный коагуляции. Образовавшийся коллоидный раствор пройдет через фильтр, и часть вещества будет потеряна. Поэтому в аналитической химии осадки никогда не промывают чистой водой, а только разбавленными растворами каких-либо электролитов, не мешающих анализу (это могут быть, например, HCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 и т.д.).

Адсорбция ионов из растворов твердыми поверхностями играет очень большую роль в природе и в производственной деятельности человека. Ее следствием является, в частности, такое важное явление, как *ионный обмен*. Смысл этого явления состоит в том, что противоионы ДЭС весьма подвижны и могут быть легко заменены (обменены) на другие ионы в эквивалентных количествах, при этом устанавливается равновесие между ионами в ДЭС и в объеме раствора. В рассмотренном ранее примере образования осадка $[\text{AgCl}]\text{Cl}^-$ часть противоионов Na^+ может быть обменена на такое же количество, скажем, ионов K^+ или на вдвое меньшее количество ионов Ca^{+2} . Разные ионы обладают различной способностью входить в ДЭС в качестве противоионов – она тем больше, чем меньше радиус гидратированного иона и чем больше его заряд (лиотропные ряды).

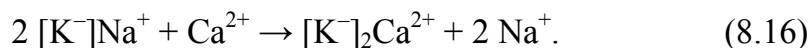
Способность веществ к ионному обмену с количественной точки зрения характеризуется *ионообменной емкостью*, которая выражается в единицах мэкв/г. Вещества и материалы, обладающие высокой емкостью, часто называются *ионитами*. К их числу относятся некоторые алюмосиликаты, глины, почвы, их обменная емкость обычно не превышает 1 мэкв/г. Ионный обмен в значительной мере определяет плодородие почв.

Широкое применение получили синтетические иониты – *ионообменные смолы*. Они представляют собой жесткий высокомолекулярный каркас, содержащий

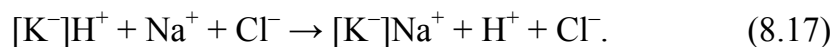
фиксированные ионогенные группы. Этот каркас может быть пропитан водой с образованием структуры типа студня. Кислотные группы (сульфо-, фосфорнокислые, карбоксильные) диссоциируют в водных растворах с образованием фиксированного аниона и ионов H^+ в ДЭС. Эти ионы водорода могут быть обменены на катионы, поэтому они называются катионитами. Аминогруппы образуют ионы OH^- в качестве противоионов, они могут быть обменены на анионы – такие смолы называются анионитами. Ионообменные смолы могут иметь очень высокую обменную емкость – порядка 3 – 10 мэкв/г.

Ионообменные материалы широко применяются для умягчения и опреснения воды, выделения ценных компонентов из разбавленных растворов, очистки сточных вод. С их помощью удалось впервые в промышленных масштабах разделить такие близкие по свойствам элементы, как редкоземельные (La – Lu, а также Y). Ионообменные смолы играют очень важную роль в разделении продуктов деления урана и вообще в радиохимии.

Использование ионитов для **умягчения воды** (удаления солей жесткости, т.е. Ca^{2+} и Mg^{2+}) и ее **опреснения** (удаления всех солей) может быть пояснено следующими схемами.



Здесь $[K^-]Na^+$ – натриевая форма катионита. Вода умягчается, т.к. из нее удаляются ионы Ca^{2+} .



Здесь $[K^-]H^+$ – H-форма катионита. По этой реакции в растворе получается кислота – процессы такого типа используются для получения малоустойчивых кислот. Теперь берем OH^- -форму анионита:



В итоге из раствора удалены как катионы, так и анионы соли – произошло обессоливание воды. Отработанные иониты могут быть регенерированы путем пропускания через них растворов сильной кислоты и щелочи, которые получают электролизом раствора соли. Таким образом, для осуществления такого циклического процесса требуется только энергия.

Ионообменные смолы нашли широкое применение в аналитической химии для осуществления ионообменной хроматографии. **Хроматография** – это физико-химическое разделение компонентов подвижной фазы (газ или раствор) при ее движении вдоль другой, неподвижной фазы (твердая или жидкая, нанесенная на твердую). Как мы уже видели при использовании уравнения Френкеля, даже очень небольшие различия в теплоте адсорбции веществ приводят к значительным изменениям среднего времени их пребывания в адсорбированном состоянии. Поэтому каждый компонент подвижной фазы перемещается относительно неподвижной со своей скоростью. При достаточной длине хроматографической колонки происходит

полное разделение компонентов, и они по очереди выходят из колонки – сначала наиболее слабосорбируемые, а под конец – самые сильносорбируемые.

Электрокинетические свойства

Двойной электрический слой на поверхности твердой фазы в растворах электролитов можно представить себе как электрический конденсатор, пластины которого могут перемещаться друг относительно друга. Если такой конденсатор поместить в электрическое поле, то подвижная пластина будет перемещаться к соответствующему электроду (рисунок 8.5).

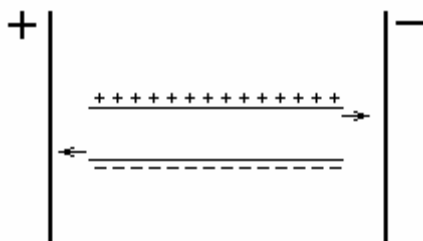


Рисунок 8.5 – Схема, поясняющая принцип электрофореза и электроосмоса

Если двигаться могут частички твердой фазы относительно неподвижного раствора, то мы будем наблюдать *электрофорез*. Если двигаться будет жидкая фаза относительно неподвижной твердой, то мы будем наблюдать *электроосмос*.

Например, в случае положительно заряженного золя гидроксида железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ \text{OH}^-$ будет наблюдаться электрофорез в сторону катода (-), а в случае отрицательно заряженного золя диоксида кремния $[\text{SiO}(\text{OH})_2\text{SiO}_2(\text{OH})]^- \text{H}^+$ – в сторону анода (+). С другой стороны, жидкость в стеклянных капиллярах (стенки заряжены отрицательно, противоионами являются катионы и H^+) будет перемещаться вместе с противоионами в сторону катода. При электрофорезе не соблюдаются законы Фарадея, справедливые для движения ионов при электролизе, т.к. коллоидные частицы имеют очень большую массу.

Электрофорез используют для нанесения непроводящих защитных покрытий, в том числе на детали сложной конфигурации, а в медицине – для доставки лекарственных препаратов в организм через кожу и слизистые оболочки. Электроосмос используют для ускорения сушки пористых материалов (древесины, бетона и др.).

Известны также 2 явления, обратных электрофорезу и электроосмосу, – потенциал оседания и потенциал течения. Первый возникает при осаждении заряженных частиц, а второй – при протекании жидкости, содержащей электролиты, через тонкие капилляры.

Интенсивность электрокинетических явлений, т.е. скорость электрофореза и электроосмоса, прямо пропорциональна электрокинетическому потенциалу ζ . Поэтому изучение этих явлений является основным источником сведений о величине ζ -потенциала и его изменении в различных условиях. При исследовании электроосмоса в капиллярных системах с высокой дисперсностью необходимо

обязательно учитывать отмеченное ранее явление поверхностной проводимости, связанное с увеличением суммарной концентрации ионов в ДЭС.

Лекция 43

Структурно-механические свойства дисперсных систем

Частицы дисперсных систем могут быть не связаны между собой, тогда они перемещаются независимо друг от друга. В этом случае мы имеем дело со *свободнодисперсной системой*. Примерами таких систем могут служить аэрозоли, гидрозоли с небольшой концентрацией дисперсной фазы.

Если между частицами дисперсной фазы действуют слабые силы притяжения, то такие системы имеют тенденцию к образованию пространственных структур, причем она сильнее всего проявляется для несимметричных, вытянутых частиц. Под влиянием броуновского движения частицы сталкиваются с образованием малоустойчивых более или менее сложных агрегатов. В этом случае мы будем иметь дело со *структурированными жидкостями*.

С увеличением концентрации дисперсной фазы может произойти переход к сплошной пространственной структуре – тогда мы получаем *связнодисперсную систему*, золь превращается в гель. Такие структуры называются коагуляционными или тиксотропно-обратимыми. Для их образования очень важна степень гидратации поверхности частиц, а также их форма. При большой степени гидратации взаимодействие между частицами будет слишком слабым, а при малой – может происходить срастание частиц; наиболее благоприятной является вытянутая форма частиц, при которой на их концах степень гидратации невелика. В этом случае коагуляционные структуры могут образовываться при очень малой концентрации дисперсной фазы (десятые и сотые доли процента).

Явление *тиксотропии* заключается в возможности обратимого перехода золь – гель. Даже при слабом механическом воздействии образовавшаяся структура может разрушаться, и гель превращается в золь с большей или меньшей степенью структурированности. После прекращения воздействия, с течением времени, под влиянием броуновского движения структура снова может восстановиться – золь превращается в гель. Примерами таких систем могут служить густая сметана и масляные краски. В последнем случае восстановление структуры происходит очень быстро, и масляные краски после их нанесения не стекают с холста.

В случае сильного взаимодействия между частицами дисперсной системы образуются *конденсационно-кристаллизационные структуры*, они не обладают тиксотропией, т.к. происходит срастание частиц под действием химических сил. В этом случае из раствора осаждаются плотные осадки малорастворимых веществ. В пределе в таких системах образуются обычные упруго-хрупкие тела. К таким системам относятся многие природные и искусственные материалы – горные породы, многие сплавы, бетон и др.

Важным методом изучения структурных превращений в дисперсных системах является *вискозиметрия*, т.е. измерение их вязкости. Обычные, или идеально вязкие жидкости подчиняются *закону Ньютона*:

$$P = \eta \frac{du}{dx}. \quad (8.19)$$

Здесь P – напряжение сдвига, т.е. сила внутреннего трения f , отнесенная к единице площади s ; η – динамическая вязкость (характеризует сцепление между молекулами системы), du/dx – градиент скорости между площадками s .

В координатах $P - du/dx$ (кривые течения или *реологические кривые*) закон Ньютона соответствует прямой линии, проходящей через начало координат, т.е. течение такой жидкости начинается при любом, самом слабом воздействии.

В случае свобододисперсных систем их вязкость, по сравнению с чистой жидкостью, возрастает, но система может подчиняться закону Ньютона. Отклонения появляются в случае удлинённых частиц, в структурированных жидкостях и, в особенности, в связнодисперсных системах. В соответствии с моделью Бингама, течение в такой системе начинается лишь при достижении критического напряжения сдвига θ :

$$P - \theta = \eta \frac{du}{dx}. \quad (8.20)$$

Реальные реологические кривые, конечно, значительно сложнее. В любом случае, вискозиметрическое изучение коллоидных растворов даёт важную информацию об их структуре и происходящих при воздействии тех или иных факторов структурных превращениях. Особенно широко такие исследования проводятся для растворов полимеров и вообще высокомолекулярных веществ.

Теория устойчивости гидрофобных коллоидных систем ДЛФО, развитая в работах Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека, учитывает двойкий характер взаимодействия между частицами дисперсной фазы – их ван-дер-ваальсовское притяжение и их взаимное отталкивание при перекрывании ДЭС (уже упоминавшееся ранее расклинивающее давление). При расчёте сил отталкивания учитываются все основные характеристики ДЭС – ψ_0 , заряд противоионов, δ – толщина ДЭС. Зависимость энергии притяжения (U_{attr}) двух частиц от расстояния (h) принята такой же, как для двух пластин:

$$U_{attr} = -A/h^2. \quad (8.21)$$

Зависимость энергии отталкивания (U_{rep}) от расстояния оценена по уравнению типа

$$U_{rep} = B \exp(-h/\delta). \quad (8.22)$$

В этих уравнениях A и B – некоторые константы, вычисляемые по приближенным формулам.

Полная энергия взаимодействия частиц рассчитывается как сумма выражений (8.21) и (8.22). Из этих уравнений следует, что, при $h \rightarrow 0$, $U_{attr} \rightarrow -\infty$, а $U_{rep} \rightarrow B$. Поэтому на сравнительно малых расстояниях имеется первый минимум энергии,

соответствующий возможности коагуляции коллоидного раствора, при этом между частицами сохраняется адсорбционно-сольватная оболочка. Еще на меньшем расстоянии должен быть значительно более глубокий минимум, соответствующий срастанию частиц за счет химических сил, при этом поверхности частиц непосредственно соприкасаются, т.е. адсорбционно-сольватная оболочка между ними отсутствует.

Вместе с тем, из уравнений (8.21) и (8.22) также видно, что на больших расстояниях энергия притяжения U_{attr} ослабевает с расстоянием значительно медленнее (h^{-2}), чем U_{rep} ($\exp(-h/\delta)$). Поэтому на больших расстояниях (10 – 100 нм) может существовать второй минимум энергии, ответственный за структурирование и возможность гелеобразования в системе (тиксотропно-обратимый переход золь – гель). В отличие от первого минимума, здесь частицы сохраняют свою индивидуальность, сохраняется и дисперсность системы.

Коллоидные ПАВ

При рассмотрении возможности растворения молекулярных веществ в воде большое значение имеет полярность этих молекул и наличие у них гидрофильных и гидрофобных структурных участков. Давно известное правило «подобное растворяется в подобном» применительно к полярному растворителю (воде) означает, что заметной растворимости можно ожидать только у веществ, молекулы которых обладают выраженной полярностью или имеют достаточное количество полярных групп, а неполярные структурные единицы сравнительно невелики. Так, жидкие предельные и ароматические углеводороды в воде почти не растворимы, т.е. образуют расслаивающиеся системы. В этом случае образование гомогенного раствора со сколь-нибудь заметной концентрацией углеводорода энергетически невыгодно, а всё же имеющаяся очень небольшая растворимость объясняется влиянием энтропийной составляющей ΔG .

В случае ПАВ мы видели другой механизм уменьшения ΔG системы – гидрофильные молекулы концентрируются на поверхности и ориентируются таким образом, чтобы энергия взаимодействия полярных групп с водой была максимальной, а непосредственный контакт неполярных групп с молекулами воды был минимален.

Оказывается, возможен ещё один механизм уменьшения ΔG системы – речь опять идет о гидрофильных молекулах ПАВ. Неполярные углеводородные радикалы этих молекул взаимодействуют между собой таким образом, чтобы образовалась как бы микрокапелька органического вещества, при этом полярные группы оказываются на внешней поверхности такого образования и обеспечивают сильное энергетическое взаимодействие с молекулами воды. Такие образования также называют мицеллами, хотя по своей природе они совершенно отличаются от коллоидных мицелл, появляющихся за счет существования ДЭС. Они могут иметь разную форму – сферическую, палочкообразную, пластинчатую. Количество входящих в их состав

молекул ПАВ достаточно велико и составляет несколько десятков или сотен молекул, поэтому размеры таких мицелл соответствуют области коллоидной химии.

Вещества такого типа часто называют коллоидными ПАВ или полуколлоидами – при очень низких концентрациях они образуют истинный молекулярный раствор, а при достижении некоторой **критической концентрации мицеллообразования** (ККМ) в растворе появляются коллоидные мицеллы, и раствор начинает проявлять свойства, характерные для коллоидных растворов (в частности, появляется светорассеяние). При этом на кривых поверхностное натяжение – концентрация или электропроводность – концентрация (последнее – для ионогенных ПАВ) появляется горизонтальный участок, соответствующий практически постоянной концентрации в растворе молекулярной формы таких веществ (всё добавляемое к раствору вещество уходит в мицеллы). Таким путем и определяется экспериментально величина ККМ.

Наиболее известным примером коллоидных ПАВ является обычное мыло (натриевые соли высших жирных кислот). Одним из следствий образования мицелл, которое объясняет хорошее моющее действие мыла по отношению к некоторым органическим загрязнениям, является **солюбилизация**. Органические загрязнения, такие, как, например, масла, бензин, керосин и другие растворители, обладают способностью растворяться в органической капельке внутри коллоидной мицеллы мыла. Однако такое действие мыла наступает лишь при его достаточно высокой концентрации в растворе, после образования коллоидных мицелл.

В учебниках по коллоидной химии [7 – 9] подробно излагаются свойства (получение, устойчивость, стабилизация, разрушение, практическое применение) многих конкретных типов дисперсных систем – эмульсий, пен, аэрозолей, растворов ВМС. Эта часть курса имеет, в основном, описательный характер и не представляет особых трудностей для усвоения. С этим материалом студентам рекомендуется ознакомиться при самостоятельной работе над теоретическим курсом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев, В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
2. Стромберг, А.Г., Семченко, Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
3. Герасимов, Я. И., Древинг, В. П., Еремин, Е. Н. и др. Курс физической химии. Т.1. – М.: Химия, 1970. – 592 с.
4. Физическая химия. Кн.1. /Ред. К.С. Краснов. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
5. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов. / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин (МГУ).– М.: Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с.
6. Кричевский, И.Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. – 440 с.
7. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
8. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
9. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
10. Смирнова, Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1973. – 480 с.
11. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
12. Дудчик, Г.П., Жарский, И.М. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы. – Минск: БГТУ, 2000. – 160 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.– Л.: Химия, 1983. – 232 с.
14. Поляченко, О.Г., Поляченко, Л.Д. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учебное пособие. – Минск: Лаб. полиграфии УО БГТУ, 2006. – 380 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1	3
Введение	
1 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	4
Лекция 2	6
Первое начало термодинамики	
<i>Теплота, работа, теплоемкость</i>	
Лекция 3	11
<i>Расчет количества теплоты, необходимой для нагревания вещества</i>	
<i>Взаимосвязь C_p и C_v для идеального газа</i>	
<i>Взаимосвязь тепловых эффектов Q_p и Q_v</i>	
<i>Применение I начала к адиабатическому процессу расширения газа</i>	
Лекция 4	14
Способы расчета тепловых эффектов химических реакций	
<i>Стандартная энтальпия (теплота) образования вещества из простых тел</i>	
<i>Стандартная теплота (энтальпия) сгорания вещества</i>	
<i>Тепловые эффекты реакций с участием растворов</i>	
Лекция 5	18
Примеры термохимических расчетов с использованием энергетических диаграмм	
Температурная зависимость тепловых эффектов химических реакций	
Лекция 6	24
Экспериментальное определение тепловых эффектов	
Лекция 7	29
Второе начало термодинамики	
<i>Критерии равновесия и направленности процессов в изолированной системе</i>	
<i>Изменение энтропии в изотермических процессах</i>	
<i>Зависимость энтропии от температуры</i>	
Лекция 8	33
<i>Зависимость энтропии от давления (объёма)</i>	
<i>Стандартная энтропия</i>	
<i>Изменение энтропии в химических реакциях</i>	

Критерии направленности процессов в неизолированной системе	
Лекция 9	36
<i>Термодинамические потенциалы</i>	
<i>Характеристические функции</i>	
<i>Применение стандартного изобарно-изотермического потенциала в качестве критерия равновесия и направленности химических процессов</i>	
Лекция 10	41
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ	
Химическое равновесие	
Химический потенциал	
<i>Зависимость химического потенциала от температуры и давления</i>	
Лекция 11	46
<i>Химический потенциал идеального газа</i>	
<i>Химический потенциал компонента в идеальном растворе</i>	
<i>Химический потенциал компонента в неидеальных системах</i>	
Лекция 12	49
Изотерма химической реакции. Константа равновесия	
<i>Кинетический вывод выражения для константы равновесия</i>	
Лекция 13	53
Типы химических реакций с участием газов, их константы равновесия	
Основы термодинамического расчета равновесия химических реакций	
<i>Температурная зависимость давления насыщенного пара</i>	
<i>Расчет химического равновесия для реакций термического разложения</i>	
<i>Расчет химического равновесия для газофазовых реакций</i>	
Лекция 14	59
3 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ	
Условия фазового равновесия и направленности процессов в гетерогенных системах	
Лекция 15	61
Правило фаз Гиббса	
Лекция 16	66
Уравнение Клаузиуса – Клапейрона	
Диаграммы состояния однокомпонентных систем	
Лекция 17	70

Давление насыщенного пара чистых веществ	
Давление и состав насыщенного пара над растворами	
<i>Идеальные растворы, закон Рауля</i>	
<i>Реальные растворы</i>	
<i>Закон Генри</i>	
<i>Состав насыщенного пара над растворами</i>	
Лекция 18	75
Коллигативные свойства растворов	
<i>Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором</i>	
<i>Повышение температуры кипения раствора</i>	
<i>Понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора</i>	
<i>Осмотическое давление</i>	
Лекция 19	80
Диаграммы состояния жидкость – пар	
<i>Простейшие диаграммы состояния жидкость – пар</i>	
<i>Диаграммы состояния жидкость – пар с азеотропом</i>	
<i>Разделение компонентов путем ректификации</i>	
Лекция 20	85
Диаграммы состояния двухкомпонентных систем в конденсированной фазе	
<i>Диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей</i>	
<i>Диаграммы состояния систем с ограниченной взаимной растворимостью твердых компонентов друг в друге</i>	
<i>Растворимость твердых веществ в жидкостях</i>	
Лекция 21	89
Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем	
<i>Диаграммы с простой эвтектикой</i>	
<i>Простейшие диаграммы с твердыми растворами</i>	
Лекция 22	92
<i>Диаграммы с устойчивым химическим соединением</i>	
<i>Диаграммы с не устойчивым химическим соединением</i>	
<i>Термический анализ. Физико-химический анализ</i>	
Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	
<i>Треугольник Гиббса – Розебома</i>	

Лекция 23	97
<i>Диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью двух компонентов</i>	
<i>Диаграммы плавкости и растворимости без химических соединений</i>	
<i>Диаграммы растворимости с одним химическим соединением</i>	
<i>Диаграммы растворимости с одним кристаллогидратом</i>	
Лекция 24	103
4 ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. СПЕКТРЫ	
<i>Макроскопическое и микроскопическое описание состояния системы</i>	
<i>Понятие о фазовом пространстве</i>	
<i>Термодинамическая вероятность и энтропия</i>	
<i>Статистический смысл энтропии и II начала термодинамики</i>	
Лекция 25	107
<i>Закон распределения молекул по энергиям (закон Максвелла – Больцмана)</i>	
<i>Связь термодинамических функций с суммой по состояниям</i>	
Лекция 26	110
<i>Спектры молекул</i>	
<i>Вращательные спектры</i>	
<i>Колебательные спектры двухатомных молекул</i>	
<i>Колебательные спектры трех- и многоатомных молекул</i>	
<i>Теплоемкость газа, состоящего из двух- и трехатомных молекул</i>	
<i>Хлор</i>	
<i>Газообразная вода</i>	
Лекция 27	115
5 ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
<i>Электропроводность растворов электролитов</i>	
Лекция 28	118
<i>Электрический потенциал на границе раздела фаз</i>	
Лекция 29	121
<i>Типы электродов</i>	
<i>Окислительно-восстановительный электрод</i>	
<i>Электроды I рода</i>	
<i>Амальгамные электроды</i>	
<i>Электроды II рода</i>	

<i>Газовые электроды</i>	
<i>Стеклянный электрод</i>	
Лекция 30	126
ЭДС гальванического элемента и её измерение	
Лекция 31	131
6 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
Общие закономерности скорости химических реакций	
<i>Необратимые реакции</i>	
<i>Константа скорости реакции</i>	
<i>Порядок реакции и её молекулярность</i>	
<i>Период полупревращения</i>	
Лекция 32	135
<i>Зависимость скорости химической реакции от температуры</i>	
<i>Энергия активации</i>	
<i>Температурный коэффициент скорости реакции</i>	
<i>Сложные химические реакции (параллельные, обратимые, последовательные)</i>	
<i>Лимитирующая стадия процесса</i>	
Лекция 33	139
<i>Активные молекулы</i>	
<i>Метод стационарных концентраций Боденштейна</i>	
<i>Особенности кинетики мономолекулярных газофазовых реакций</i>	
<i>Гетерогенные химические реакции</i>	
<i>Диффузионная и кинетическая области гетерогенной реакции</i>	
Каталитические реакции	
<i>Влияние катализатора на энергию активации химической реакции</i>	
Лекция 34	144
<i>Гомогенный катализ</i>	
<i>Гетерогенный катализ</i>	
Топохимические реакции	
Фотохимические реакции	
Цепные реакции	
Лекция 35	148

7 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Дисперсность, удельная поверхность, нанохимия

Некоторые поверхностные явления

Когезия, адгезия, смачивание

Поверхностное натяжение, избыточная поверхностная энергия

Капиллярное давление, уравнение Лапласа

Давление насыщенного пара над жидкой фазой с выпуклой поверхностью

Уравнение Кельвина

Пересыщение пара

Изотермическая перегонка

Давление насыщенного пара над жидкостью с вогнутым мениском

Капиллярная конденсация

Лекция 36 153

Адсорбция молекул из газов и растворов

Химическая и физическая адсорбция

Уравнение Френкеля

Промышленные сорбенты – углеродные, неорганические (силикагель, оксид алюминия, цеолиты)

Равновесия адсорбции, теория адсорбции Лэнгмюра

Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Лекция 37 156

Изобара и изостера адсорбции

Кинетика адсорбции

Определение констант уравнения Лэнгмюра

Удельная поверхность адсорбента

Теория БЭТ

Лекция 38 160

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Изотерма поверхностного натяжения ПАВ

Адсорбционное уравнение Гиббса

Уравнение Шишковского

Правило Траубе

Изотерма гиббсовской адсорбции

<i>Строение плотного поверхностного слоя молекул ПАВ</i>	
<i>Правило уравнивания полярностей Ребиндера</i>	
<i>Эффект Ребиндера, расклинивающее давление</i>	
Лекция 39	166
8 ДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ	
<i>Классификация дисперсных систем</i>	
<i>Размер частиц дисперсных систем, область коллоидной химии</i>	
<i>Получение коллоидных систем</i>	
<i>Седиментация</i>	
<i>Седиментационный анализ</i>	
<i>Седиментационное равновесие</i>	
<i>Общие свойства коллоидных систем</i>	
<i>Диффузия, диализ, коллигативные свойства</i>	
<i>Оптические свойства, ультрамикроскоп</i>	
<i>Агрегативная неустойчивость</i>	
Лекция 40	170
<i>Устойчивость лиофильных и лиофобных коллоидных систем</i>	
<i>Изменение свободной энергии в процессе диспергирования</i>	
<i>Энергетический барьер – адсорбционно-сольватный, электрический</i>	
<i>Стабилизаторы коллоидных систем</i>	
<i>Образование двойного электрического слоя при адсорбции электролитов</i>	
<i>Индифферентные электролиты</i>	
<i>Потенциалопределяющие ионы</i>	
<i>Электрический потенциал поверхности – термодинамический потенциал ψ_0</i>	
<i>Правило Фаянса – Панета</i>	
Лекция 41	175
<i>Противоионы, коионы</i>	
<i>Двойной электрический слой (ДЭС)</i>	
<i>Плотная часть ДЭС, диффузная часть ДЭС</i>	
<i>Потенциал плотной части ДЭС ψ_1</i>	
<i>Граница скольжения, электрокинетический потенциал ζ</i>	
<i>Явление перезарядки</i>	
<i>Концентрация катионов и анионов в ДЭС</i>	

<i>Поверхностная проводимость</i>	
<i>Зависимость ψ_1-потенциала от концентрации индифферентного электролита</i>	
Лекция 42	179
<i>Порог коагуляции, правило Шульце – Гарди</i>	
<i>Зоны коагуляции</i>	
<i>Старение осадка, пептизация</i>	
<i>Ионный обмен, ионообменная емкость, иониты, ионообменные смолы</i>	
<i>Умягчение, опреснение воды</i>	
<i>Хроматография</i>	
<i>Электрокинетические свойства</i>	
<i>Электрофорез, электроосмос</i>	
Лекция 43	183
<i>Структурно-механические свойства дисперсных систем</i>	
<i>Свободнодисперсные системы, структурированные жидкости</i>	
<i>Связнодисперсные системы</i>	
<i>Тиксотропия</i>	
<i>Конденсационно-кристаллизационные структуры</i>	
<i>Вискозиметрия, закон Ньютона, реологические кривые</i>	
<i>Теория устойчивости гидрофобных коллоидных систем ДЛФО</i>	
<i>Коллоидные ПАВ</i>	
<i>Критическая концентрация мицеллообразования</i>	
<i>Солубилизация</i>	
ЛИТЕРАТУРА	187

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

Авторы: Поляченко Олег Георгиевич

Поляченко Лидия Дмитриевна

Редактор Т. Л. Бажанова

Технический редактор А.А. Щербакова

Подписано в печать 1.10.2008 г. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать трафаретная.

Усл. печ.л. 11,39 Уч.-изд. л. 12,25

Тираж 113 экз. Заказ 147.

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

212027, Могилев, пр-т Шмидта, 3.

ЛИ № 02330/0131913 от 08.02.2007.

Отпечатано на ризографе редакционно-издательского отдела
учреждения образования

«Могилевский государственный университет продовольствия»

212027, Могилев, пр-т Шмидта, 3.

ЛП № 226 от 12.02.2003.