

Физическая химия

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
И ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

Издание второе, переработанное
и дополненное

Под редакцией академика *Б. П. Никольского*

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений



Ленинград · „ХИМИЯ"
Ленинградское отделение
1987

541
Ф 505
УДК 541.1 (07)

Авторы: *Б. П. Никольский* (гл. I, IX, XIV), *Н. А. Смирнова* (гл. II, IV, V), *М. Ю. Панов* (гл. III), *Н. В. Лутугина* (гл. IV, V, VI), *В. В. Пальчевский* (гл. VII, IX, X), *А. А. Пендин* (гл. VIII), *Ф. А. Белинская* (гл. XI), *О. К. Первухин* (гл. XII, XIII), *А. К. Чарыков* (гл. XIV).

Рецензенты: 1. Кафедра физической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (зав. кафедрой профессор *Ю. А. Пентин*).
2. Профессор *Г. М. Полторацкий*.

УДК 541.1 (07)

Ф505 **Физическая** химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов/Под ред. акад. Б. П. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987.— 880 с.

Отличительная особенность этого учебного пособия по курсу физической химии (1-е изд.—т. 1—1965 г., т. 2—1967 г.)—четкое теоретическое обоснование рассматриваемых вопросов, способствующее углубленному пониманию таких важнейших разделов, как химическая и статистическая термодинамика, равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, электродные процессы и др.

Для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических специальностей вузов.

Табл. 23. Ил. 242. Библиогр. список: 51 назв.

541

Ф $\frac{1805000000-019}{050(01)-87}$ 19—87

© Издательство «Химия», 1987 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга, являясь руководством по физической химии, не может быть единственным учебным пособием, соответствующим стандартным программам курса физической химии университетов. Цель, которую преследовали авторы — дать углубленное и, по возможности, строгое изложение главных разделов физической химии в их логической последовательности. Авторы старались избежать фрагментарности — недостатка многих книг, излагающих содержание физической химии, в которых недостаточно выражена логическая последовательность материала. Во многом содержание этой книги выходит за рамки общепринятого университетского курса и, таким образом, должно способствовать расширению и углублению знаний в области физической химии тех студентов, аспирантов и преподавателей, а также научных работников, которые интересуются этой областью химической науки.

Принятая в настоящем руководстве система изложения является результатом 40-летнего опыта преподавания в Ленинградском государственном университете физической химии и ряда курсов, относящихся к физико-химическому циклу наук. Оценка подготовки специалистов, окончивших ЛГУ, на местах их работы подтверждает положительный результат системы обучения, нашедшей отражение в книге. Эта система отличается от обычной, ведущей начало от Оствальда. За более чем вековой период существования эта классическая система изложения во многом устарела. Нами делается попытка отказаться от некоторых традиций, которые, по мнению авторов, не соответствуют современному состоянию этой науки.

Например, авторы считают, что надо отказаться от включения в книгу главы под названием «Термохимия». Те разнородные вопросы, обычно включаемые в учебники физической химии в эту главу (калориметрия, учение об изменении энтальпии при химических процессах, учение о теплоемкости, о теплотах реакций, об изменении энтальпии и др.), в этой книге излагаются в главах, к которым они логически относятся. Авторы не связывают представления о таких функциях состояния, как ΔU, ΔH, C_p, C_V только с калориметрией. Последнюю не следует рассматривать как основу для создания особого теоретического раздела физической химии, поскольку калориметрия — это лишь один из методов определения упомянутых функций состояния. Традиционное объединение всех этих вопросов в один раздел «Термохимия» связано с работами Г. И. Гесса, Ю. Томсена и других ученых, занимавшихся в середине прошлого века изучением «теплот реакций», когда законы термодинамики еще не были установлены или не была ясна их роль в химии. Не был ясен и термодинамический смысл калориметрических измерений: определенные в калориметрах теплоты казались величи-

нами особого рода. Учение о них и было названо «термохимией».

Оствальд определил термохимию как учение о превращении «химической энергии» в «тепловую энергию». Однако это определение не выдерживает критики, так как в настоящее время стало очевидным, что понятие «химическая энергия» совершенно неопределенно, а теплота вовсе не является формой существования энергии, но наряду с работой представляет собой способ передачи энергии от одних тел к другим и проявляется только в процессах этой передачи.

Авторы также отказались от объединения в один раздел, традиционно называемый «Электрохимия», разных вопросов. Одни из них связаны с рассмотрением э. д. с. обратимого гальванического элемента как меры энергии Гиббса; другие — с кинетикой протекания электродных процессов; третьи — с механизмом прохождения электрического тока через растворы электролитов; иногда к электрохимии относят также учение о разиого рода взаимодействиях ионов в растворах. Первая группа вопросов относится к учению о химических равновесиях и излагаться они должны в главе, посвященной учению о равновесных системах. Вопросы второй группы составляют содержание специальных курсов по электрохимии и в этой книге подробно не рассматриваются. И, наконец, вопросы, относящиеся к теории растворов и кинетике электродных процессов, затронуты лишь в такой степени, которая необходима для правильного понимания электродных равновесий.

Такие разделы, часто включаемые в курсы физической химии, как строение материи, химия поверхностных явлений, учение об адсорбции, не нашли отражения в настоящем руководстве. Вопрос о включении современного учения о строении материи в курс физической химии является спорным. Принимая во внимание наличие отдельного курса квантовой химии, авторы не сочли возможным поместить этот раздел в книгу. Что касается химии поверхностных явлений и учения об адсорбции, то изложение их на уровне, принятом в книге, не представляется возможным.

В XVII и XVIII столетиях между физикой и химией проводилась резкая граница, и все явления природы четко делилнсь на физические и химические. Однако в XIX в., особенно во второй его половине, постепенно становилось все более ясным, что невозможно установить определенные границы между этими двумя науками, так как нельзя отделить физические процессы от химических. Это ясно видел уже Ломоносов, который писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так еднны между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Ломоиосов назвал физической химией науку, «объясняющую на основании опытов физических причину того, что происходит через химические процессы в сложных телах».

Однако идеи Ломоносова слишком опередили свой век и не были оценены современниками. Лишь спустя более чем столетие идея о плодотворности слияния физики и химии в особой науке — физической химии — получила глубокое признание в трудах многих выдающихся ученых (Бекетов, Оствальд, Менделеев, Вант-Гофф и др.).

В 1863 г. Бекетов организовал в Харьковском университете отделение физической химии и начал читать студентам курс лекций по этой дисциплине, определив ее, как науку, которая занимается «соотношением физических и химических свойств... Хотя мы и различаем физические и химические свойства тел, тем не менее и те и другие суть выражение строения и свойств мельчайших частиц... В природе эти два условия существования материи, конечно, не разделены».

Особенно четко идея единства физических и химических процессов была сформулирована Менделеевым в курсе теоретической химии, который он читал студентам Петербургского университета в 1873—74 г.: «Нет никакого основания делать такое различие между физическими и химическими явлениями, которое делает Доссиос. Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что даже теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление... Да, наконец, и само понятие о физических процессах исключает их существование. Теперь называют физическими процессами такие, которые сопровождаются перемещением самих частиц, а не изменением их строения. Но в таком случае не будет вовсе физических процессов, так как все явления нагревания, плавления и т. д. обусловливаются изменением частиц, следовательно являются процессами химическими». И далее: «Можно отличить только механическое смешение от молекулярного, а подразделять последнее на химическое и физическое неосновательно».* Эти идеи Менделеева сохраняют свое значение и в наше время.

Большое значение для становления физической химии, как самостоятельной науки имела деятельность Оствальда, который в 1887 г. в Лейпцигском университете организовал кафедру физической химии и учебную лабораторию, а также начал издание первого журнала, посвященного этой науке: «Zeitschrift für Physikalische Chemie».

Во второй половине XIX в. новая наука, название которой впервые дал Ломоносов — физическая химия, — стала бурно развиваться, благодаря трудам блестящей плеяды химиков (Бекетов, Оствальд, Вант-Гофф, Менделеев, Аррениус, Коновалов, Габер, Ле Шателье, Рауль, Фарадей, Сен-Клер Девиль, Гульдберг, Вааге и многие другие). Особенно большую роль в этом развитии сыграло успешное применение термодинамики

---

* Менделеев Д. И. Растворы. М. — Л.: Издательство АН СССР, 1959. с. 276—277 и 1142.

к проблемам химии в трудах Гиббса и Вант-Гоффа, а в последующем Габера, Брёнстеда, Нернста, Планка, Ван-дер-Ваальса, Льюиса, Гуггенгейма, Вревского, Коновалова.

Временем возникновения физической химии, как современной науки, можно считать 60-е гг., а ее основным содержанием — законы поведения материальных систем, в которых могут происходить изменения, зависящие от взаимодействия составляющих систему однородных и разнородных частиц, и от условий, в которых находится система.

Настоящее руководство состоит из трех разделов. Первый (гл. I—VI) содержит основные сведения по классической и статистической термодинамике и термодинамике неравновесных процессов, необходимые для изложения других разделов книги.

Наибольшее внимание уделено второму разделу (гл. VII—XI), что соответствует практике преподавания физической химии в ЛГУ. Он посвящен учению о равновесиях. Здесь рассматриваются состояния простых и сложных систем, которые устанавливаются в результате химического взаимодействия частиц (молекул и атомов), понимаемого в самом широком смысле. Мы не проводим границы между взаимодействием друг с другом одинаковых частиц и разных, так как и в том, и в другом случаях в результате взаимодействия состояние системы (макро- и микроскопическое) меняется. Эта точка зрения была высказана еще Менделеевым в «Основах химии», а также Коноваловым («Об упругости пара растворов», 1928 г.) Изложение материала второго раздела книги основано на правиле фаз, которое является наиболее общим принципом, позволяющим в логической последовательности рассмотреть все химические равновесия, начиная с равновесий в однокомпонентных системах и кончая сложными равновесиями в многокомпонентных гомогенных и гетерогенных системах, в том числе в электролитах.

Третий раздел книги (гл. XII, XIII) посвящен неравновесным химическим системам — кинетике химических реакций и катализу. Кроме того, мы сочли необходимым снабдить руководство гл. XIV, посвященной оценке погрешности физико-химических исследований, а в Приложении дать хронологию важнейших этапов развития физической химии. Авторы, сознавая неполноту приводимых исторических сведений, полагают тем не менее, что они будут полезны для правильного суждения о перспективах развития химической науки.

В книге объединено рассмотрение теории с практикумом по физической химии по той причине, что назначение практикумов — это прежде всего закрепление и конкретизация теоретических знаний. Поэтому изложение экспериментальных работ не следует отрывать от соответствующих теоретических проблем. Что касается самих практических работ, то они при такой тесной связи с теорией могут дать наибольший эффект, как в отношении приобретения практических навыков, так и в отношении знакомства с современными методами исследования, нужными

для практической деятельности. Работы — экспериментальные и расчетные — подобраны так, что они удовлетворяют задачам общего физико-химического практикума и практикумов повышенного типа для студентов, специализирующихся по физической химии.

Авторский коллектив книги многочислен и кроме указанных непосредственно имен включает лиц, без участия которых книга не могла бы появиться. Искреннюю признательность мы выражаем Н. В. Пешехоновой, А. И. Парфенову, В. Т. Жарову, А. М. Писаревскому, В. С. Боброву, Е. А. Матеровой, Э. А. Милицыной, П. Я. Молоденко, Т. Я. Барт, Е. В. Комарову, М. С. Захарьевскому, Г. П. Лепневу, С. В. Коробкову, Т. Б. Матуковой.

Следует также отметить большую работу по подготовке книги к изданию, проведенную проф. Н. В. Лутугиной (гл. I—VI) и проф. В. В. Пальчевским (гл. VII—XIV).

Авторы благодарны профессорам Б. Б. Дамаскину, Ю. А. Пентину, О. М. Полтораку и Г. М. Полторацкому за внимательное рецензирование, способствовавшее улучшению книги. Все замечания читателей будут приняты с признательностью.

Академик *Б. П. Никольский*

г. Ленинград, 1987.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — химическое сродство;

a — активность;

C — теплоемкость; C_p — теплоемкость при $p = \text{const}$; C_V — теплоемкость при $V = \text{const}$;

c — массово-объемная концентрация, моль/дм^3 (молярность M);

D — диэлектрическая проницаемость;

E_a — энергия активации Аррениуса;

$\mathscr{E}$ — кинетическая энергия; энергия осциллятора;

F — число Фарадея; энергия Гельмгольца;

f — вариантность системы; число степеней свободы; коэффициент фугитивности;

G — энергия Гиббса;

$g(r)$ — радиальная функция распределения;

H — энтальпия;

I — ионная сила; момент инерции;

K_{A-B} — коэффициент влияния;

$K_{A/B}$ — константа селективности;

k — константа Больцмана; число компонентов;

κ — константа скорости реакции;

L — теплота превращения;

M — молекулярная масса;

$N_{Ав}$ — число Авогадро;

m — масс-массовая концентрация, моль/кг (моляльность m);

o — характеристика окислительного процесса;

p — давление; стерический фактор;

Q — количество теплоты, полученной системой; статистическая сумма;

Q_p — тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$;

q — бесконечно малое количество теплоты;

R — газовая постояниая;

r — число фаз;

r — характеристика восстановительного процесса;

S — энтропия;

T — температура в шкале Кельвина;

$\overline{T}$ — средняя кинетическая энергия жидкости;

t — число переноса;

U — внутренняя энергия; средняя потенциальная энергия взаимодействия; электрическая подвижность;

u_r — потенциал париого взаимодействия;

V — объем;

W — общая сумма всех видов работы, совершенной системой;

W' — «полезная» работа (немехаиические виды работы, совершаемой системой);

$W_{\text{расш}}$ — механическая работа расширения системы;

x — молярная доля;

z — статистическая сумма; заряд иона;

α — коэффициент термического расширеиии; коэффициент распределения Геири; степень диссоциации;

β — коэффициент изотермического сжатия; кинетический порядок реакции;

γ — рациональный коэффициент активности;

γ_c — молярный коэффициент активности;

γ_m — моляльный коэффициент активиости;

η — коэффициент полезного действия;

ϑ — температура по газовой шкале;

θ — характеристическая температура;

$\varkappa$ — удельная электрическая проводимость;

λ — молярная теплота превращения; ионная электрическая проводимость;

μ — химический потенциал;

$\tilde{\mu}$ — электрохимический потеициал;

ν — стехиометрический коэффициент;

ρ — плотность; удельное сопротивление; функция распределения вероятностей;

σ — сечение соударения; фактор сжимаемости;

φ — электрический потенциал;

$\varphi^{(t)}$ — внутренний потеициал фазы t;

$\Delta_p^M\varphi$ — разность электрических потенциалов между металлом M и раствором p;

$\varphi_д$ — диффузионный потенциал;

χ — поверхиостный потеициал;

ψ — электростатический потенциал;

ω — скорость химической реакции по продукту или реагенту.

Знак $\sim$ над буквой означает отиесение свойства к 1 моль вещества (молярное свойство).

Глава I

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамический метод — один из важнейших при изучении влияния различных факторов на химическое взаимодействие и установления взаимосвязи между различными свойствами химических систем. Кроме того, очень велико его значение для химии как средства проверки правильности закономерностей, найденных иным, не термодинамическим путем, поскольку всякая закономерность должна быть совместима с требованиями термодинамики.

Мы даем краткое, но достаточно строгое изложение основных положений и выводов термодинамики, сформулированных в такой математической форме, которая удобна для применения термодинамики к решению различных задач физической химии и для обоснования основных положений этой науки.

I. 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

I. 1.1. Общие положения

Представим себе некоторую систему материальных тел, которая отделена от внешнего мира воображаемой или действительно существующей оболочкой. Последняя может обладать различными свойствами: быть теплопроводной или нетеплопроводной; проницаемой или непроницаемой для тех или иных веществ; допускать или не допускать изменение объема системы или прохождение электрического тока и т. п. Все, что находится вне оболочки системы, представляет собой «внешнюю среду» или «внешний мир».

Система может: быть простой или сложной, т. е. состоять из одного или нескольких веществ; быть гомогенной или гетерогенной; обладать различными свойствами, например определенными температурой, давлением, объемом и др.

Таким образом, мы рассматриваем систему, свойства которой не меняются во времени, если над ней не совершаются внешние воздействия. Если же система подвергается таковым (механические, тепловые, электрические и другие воздействия), то все ее свойства или некоторые из них претерпевают изменения. Если хотя бы одно свойство системы изменится, мы будем говорить об изменении состояния системы вследствие того, что произошел некоторый процесс.

Материальная система, в которой в результате внешних воздействий произошел какой-либо процесс, может быть возвращена тем или иным путем в исходное состояние, а значит все ее свойства примут значения, которые они имели в первоначальном состоянии. Сумму всех процессов, которые вывели систему из начального состояния, а затем вернули ее в это же состояние, называют *круговым процессом или циклом.*

Система находится в определенном состоянии, которое представляет собой совокупность таких свойств ее, как температу-

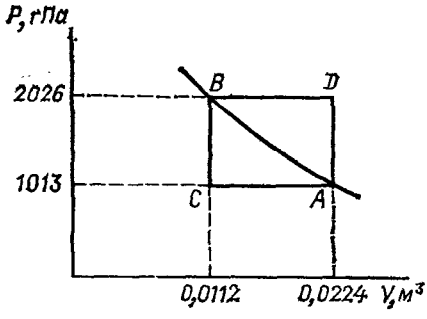


Рис. I. 1. Зависимость давления от объема для водорода.

ра T, объем V, давление p, концентрация веществ c и т. д. При равновесии состояние системы, а значит и ее свойства, не меняются во времени, если над ней не совершаются внешние действия.

Из одного (начального) состояния в другое (конечное) состояние система может перейти, вообще говоря, разными путями, т. е. через различные промежуточные состояния.

Рассмотрим для примера систему, состоящую из 1 моль газообразного водорода. Пусть состояния этой системы характеризуются следующими значениями свойств:

Свойство	Начальное состояние	Конечное состояние
давление, ГПа	1013	2026
температура, ° С	0	0
объем, м³	0,0224	0,0112

Эти состояния можно изобразить на pV-диаграмме точками A и B (рис. I. 1). Из начального состояния A в конечное B систему можно перевести при $T = \text{const}$ (путь AB). Однако можно сделать это и по пути ACB, т. е. сначала охлаждая газ при $p = \text{const}$ (линия AC), а потом нагревая его до начальной температуры при $V = \text{const}$ (линия CB). Можно также газ, находящийся в состоянии A, нагреть при $V = \text{const}$ (линия AD), а затем охладить при $p = \text{const}$ (линия DB) и, таким образом, перевести газ из A в B по пути ADB.

Иными словами, можно перевести газ из A в B с помощью бесконечного множества различных процессов, но в конечном состоянии он будет обладать всегда одними и теми же свойствами, не зависящими от его «истории». Следовательно, свойства системы есть функция только ее состояния.

I. 1.2. Внутренняя энергия системы

Вопрос о том, значение скольких свойств системы надо указать, чтобы ее состояние было вполне определено, т. е. чтобы все другие ее свойства приняли определенные значения, является очень важным и рассматривается ниже (Правило фаз, разд. 1.6). Сейчас отметим только, что состояние простейшей системы, представляющей собою определенное количество одного вещества в одном агрегатном состоянии, полностью определяется указанием *двух* свойств при условии, что внешние воздействия сводятся только к процессам теплопереноса и к ра-

боте изменения объема под действием давления. Такими двумя свойствами могут быть, например, давление и температура или давление и объем и другие.

Формы «отклика» материальной системы на внешние воздействия могут быть отнесены к двум типам:

I. Тепловые, т. е. процессы теплопереноса, которые могут реализовываться или за счет теплопроводности (при непосредственном соприкосновении внешних тел с телами системы), или путем излучения; эти действия выражаются количеством теплоты Q, полученной системой от внешних тел во время теплопереноса.

Процессы, в которых $Q = 0$, т. е. когда система изолирована от внешней среды в тепловом отношении, называют *адиабатическими.*

II. «Рабочие действия», к числу которых относят механические действия (перемещение внешних тел под действием сил, например подъем грузов; сжатие пружин; изменение объема под действием давления и т. п.); электрические действия (прохождение электрического тока между системой и внешними телами) и др. Общее количество работы всех видов будем обозначать через W.

Если система совершает какой-либо конкретный процесс, в результате которого она переходит из одного состояния (начального) в другое (конечное) и производит при этом внешнюю работу W, получая в то же время от внешней среды теплоту Q, то разность $Q - W$ называют *приращением внутренней энергии* системы ΔU в данном процессе:

$$\Delta U = Q - W. \tag{I.1}$$

I.1.3. Формулировки первого начала

Первое начало термодинамики, или *закон сохранения энергии,* утверждает:

приращение внутренней энергии системы (ΔU) не зависит от пути, по которому система перешла из начального состояния в конечное, т. е. не зависит от того, с помощью какого именно процесса из множества возможных произошел этот переход.

Таким образом, хотя каждому такому процессу соответствуют свои значения Q и W, разность их ΔU остается одной и той же для любого пути перехода. Это значит, что энергия является однозначной функцией состояния системы и имеет в каждом состоянии системы вполне определенное значение. Поэтому мы можем сказать, что приращение ΔU равно разности ее внутренних энергий в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \tag{I.2}$$

Само собой разумеется, что все три величины, входящие в уравнение (I. 1), должны измеряться в одних и тех же единицах (например, в Дж).

В то время как энергия U — есть функция состояния системы и мы можем, следовательно, говорить о «запасе» ее в каждом состоянии системы, теплота Q и работа W не являются таковыми и имеют смысл характеристик конкретного процесса. Бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в системе. Действительно, обращаясь к примеру перевода 1 моль водорода из A в B (см. рис. I. 1), легко показать, что этого можно достичь таким путем, при котором совершенная системой работа будет близка к нулю. Для этого сначала охладим газ, поддерживая $V_A = \text{const}$, до такой низкой температуры, что его давление станет близким к нулю. Затем, при этом давлении повысим температуру газа так, что его объем возрастет до конечного объема V_B. Потом, при $V_B = \text{const}$ нагреем газ до температуры, соответствующей состоянию B (0°C). В результате этого трехстадийного процесса газ перейдет из A в B. В первой и третьей стадиях процесса совершаемая газом работа равна нулю, так как объем его остается при этом постоянным. Во второй стадии работа газа также почти равна нулю, так как давление газа при этом близко к нулю. Следовательно, газ, переходя из A в B, практически не совершает работы.

С другой стороны, газ можно перевести из A в B таким образом, что он при этом совершит чрезвычайно большую работу. Для этого газ, находящийся в состоянии A, нагреем при $V = \text{const}$ до чрезвычайно высокой температуры, и, следовательно, давления. Потом охладим его при $p = \text{const}$ (чрезвычайно большом) до такой температуры, при которой объем газа станет равным V_B. Наконец, переведем газ в конечное состояние B путем охлаждения при $V = \text{const}$. В первой и третьей стадиях процесса (изохорное нагревание и охлаждение) работа равна нулю. Во второй же стадии газ совершает чрезвычайно большую работу (в данном случае отрицательную, так как газ сжимается) при чрезвычайно большом давлении.

Очевидно, что из A в B газ можно перевести также с помощью бесконечного множества промежуточных процессов.

Таким образом, переходя из одного состояния в другое разными путями, система совершает любое количество работы: практически от нуля до бесконечности. Следовательно, количество работы в отличие от внутренней энергии не определяется только начальным и конечным состоянием системы, а требует знания пути процесса.

Из первого начала термодинамики, выражаемого уравнением (I. 1), следует, что количество теплоты так же, как и работы, зависит от пути процесса перехода из одного состояния в другое. Поэтому теплота и работа не являются видами или формами энергии, а являются качественной и количественной

характеристиками способа передачи энергии от системы внешней среде или обратно *.

Для бесконечно малого процесса уравнение (I. 1) можно написать так:

$$dU = q - w, \tag{I.3}$$

где dU — бесконечно малое *приращение* внутренней энергии системы в результате происшедшего процесса, а q и w — бесконечно малые количества поглощенной системой теплоты и совершенной системой работы на протяжении данного бесконечно малого процесса **.

Из первого начала термодинамики следует, что величина dU в уравнении (I. 3) представляет собой *полный дифференциал* функции состояния U, т. е. внутренней энергии. Бесконечно малые количества теплоты q и работы w не могут являться полными дифференциалами каких-либо функций состояния, так как последних не существует.

Работу W, совершаемую системой во время какого-либо процесса, удобно разделить на два слагаемых: на механическую работу $W_{\text{расш}}$ расширения системы, находящейся под внешним давлением p, и на прочие виды работы W', которую принято называть «полезной» работой системы (например, работа электрического тока, получаемого от системы). В случае бесконечно малого процесса работа расширения равна pdV, где V — объем системы, а вся работа:

$$w = p\,dV + w'. \tag{I.4}$$

Таким образом, первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$dU = q - p\,dV - w'. \tag{I.5}$$

Рассмотрим частный, но очень важный случай процессов, при протекании которых работа, совершаемая системой, заключается только в изменении объема (работа расширения), а полезной работы система не совершает. Тогда:

$$w = p\,dV, \tag{I.4a}$$

---

* До недавнего времени (а иногда и теперь) теплоту считали *видом* или *формой энергии*. Это представление связано с пережитками *теории теплорода*, согласно которой можно было говорить о «запасе теплорода» в теле. Эта теория глубоко проникла во все представления о явлениях природы, так как объясняла многие явления. Поэтому, хотя теория теплорода была опровергнута в ее основных положениях около полутораста лет тому назад, ее влияние в некоторых отношениях продолжает сказываться до сих пор. Это влияние проявляется в привычных названиях некоторых величин, например, «теплоемкость» (т. е. емкость по отношению к теплороду). Ниже будет показан современный смысл понятия «теплоемкость».

** Оператор d применяется в этой книге только для обозначения понятия «бесконечно малое приращение функции» (дифференциал). Обозначение функции ставится рядом с этим оператором.

а механическая работа, совершаемая системой при конечном процессе, будет:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV, \qquad \text{(I.4б)}$$

где V_1 и V_2 — начальный и конечный объемы системы.

Из уравнения (I.4б) следует, что графически работа изменения объема системы, находящейся при $p = \text{const}$, выражается в координатах p, V площадью прямоугольника, образуемого осью абсцисс ($p = 0$), начальной и конечной ординатами (V_1 и V_2) и прямой $p = \text{const}$, соответствующей давлению p, под которым находится система. Если в процессе изменения объема давление p меняется, то работа на таком графике выражается аналогичной площадью, которая в этом случае ограничивается сверху не горизонтальной прямой, а кривой $p = p(V)$, например, кривая AaB на рис. I.1.

I.1.4. Энтальпия

В химической термодинамике не менее важную роль, чем внутренняя энергия, играет другая функция состояния, называемая энтальпией, которую обозначают буквой H *. Эта функция, введенная Гиббсом, была определена им с помощью уравнения:

$$H = U + pV. \qquad \text{(I.6)}$$

Приращение энтальпии при любом бесконечно малом процессе равно:

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp. \qquad \text{(I.6а)}$$

Откуда с учетом (I.5) следует:

$$dH = q + V\,dp - w'.$$

Эта функция состояния приобретает особенно простой смысл тогда, когда система претерпевает некоторое изменение при $p = \text{const}$, т. е. в ней протекает изобарный процесс, и если она не совершает при этом полезной работы ($w' = 0$). Тогда: $dH = q$, т. е. в таком процессе приращение энтальпии системы идет за счет энергии, полученной системой извне в форме теплоты. Для конечного изобарного процесса при $w' = 0$:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q. \qquad \text{(I.7)}$$

Совершенно аналогичным образом для процесса при $V = \text{const}$ при условии $w' = 0$, согласно уравнению (I.5) справедливы равенства:

$$dU = q \quad \text{(I.8)} \quad \text{и} \quad \Delta U = Q \qquad \text{(I.8а)}$$

---

* Термин энтальпия сконструирован из древнегреческих слов θαλπος — *тепло* и приставки εν — *в*. Самого слова ενθαλπια, хорошо соответствующего русскому слову *теплосодержание*, в древнегреческом языке нет.

Это значит, что в изохорном процессе при $w' = 0$ повышение запаса внутренней энергии системы идет за счет энергии, полученной извне в форме теплоты.

Если в системе протекает изобарный и в то же время адиабатический ($q = 0$) процесс без совершения полезной работы, то:

$$dH = 0, \tag{I.9}$$

а при изохорном адиабатическом процессе (при $w' = 0$), т. е. когда система *полностью* изолирована от внешнего мира:

$$dU = 0. \tag{I.10}$$

Уравнение (I. 10) выражает закон сохранения энергии в изолированной системе. Аналогичным образом уравнение (I. 9) можно рассматривать как выражение закона сохранения энтальпии в системе, изолированной от внешнего мира в тепловом и материальном отношениях при $p = \text{const}$ и $w' = 0$. В последнем случае система может обмениваться энергией с внешней средой, совершая механическую работу pdV путем изменения своего объема.

Можно вообще сказать, что свойства функции H при $p = \text{const}$ аналогичны свойствам функции U при $V = \text{const}$.

Как величина U, так и величина H могут быть измерены «с точностью до некоторой постоянной». Это значит, что абсолютные значения этих функций неизвестны, а измерить можно только разность их значений в двух состояниях. Этого оказывается достаточно для решения всех термодинамических задач. Для удобства обычно принимают условно энтальпию или внутреннюю энергию системы в каком-нибудь определенном состоянии равными нулю. Тогда во всяком ином состоянии энтальпия и внутренняя энергия имеют определенные значения, отнесенные к условному нулю.

Свойства системы, являющиеся функциями ее состояния, могут быть *интенсивными и экстенсивными*: первые не зависят от количества вещества в системе, а вторые — зависят. К интенсивным свойствам относятся, например, давление, температура, плотность однородного вещества и др. К экстенсивным свойствам относятся общий объем, энтальпия, общая теплоемкость системы и другие; в однородной системе они пропорциональны количеству вещества.

I. 1.5. Теплоемкость

Среди различных свойств системы (иными словами, различных функций состояния системы) остановимся особо на теплоемкости C, под которой для тела (или системы тел) понимают отношение:

$$C = q/dt, \tag{I.11}$$

где q — бесконечно малое количество теплоты, полученное системой при повышении ее температуры на dt, т. е. при некотором бесконечно малом процессе, в котором среди прочих свойств системы изменяется (на dt) и ее температура t*.

Однако определение теплоемкости с помощью уравнения (I. 11) недостаточно, так как q зависит от пути нагревания. Действительно, если температура тела повышается вследствие адиабатического процесса, то $q = 0$ и $C = 0$. Если в системе происходит изотермический процесс (например, замерзание воды или плавление льда), то $q > 0$ или $q < 0$ (значение q отлично от нуля), а $C = \pm\infty$.

Таким образом, для однозначного определения теплоемкости необходимо еще указать, каким именно способом повышается температура на dt, поскольку в зависимости от этого существует множество различных выражений для теплоемкости. Обычно имеют дело с двумя видами теплоемкостей: при $p = \text{const}$ — C_p и при $V = \text{const}$ — C_V:

$$C_p = (q/dt)_p \quad \text{и} \quad C_V = (q/dt)_V.$$

При этом также принимается, что в процессе повышения температуры системы $w' = 0$.

Из уравнений (I. 7) и (I. 5) следует:

$$C_p = (\partial H/\partial t)_p \qquad \text{(I.12)} \quad \text{и} \quad C_V = (\partial U/\partial t)_V \qquad \text{(I.13)}$$

Таким образом, теплоемкости C_p и C_V есть частные производные от энтальпии и внутренней энергии по температуре (при условии постоянства соответствующих параметров) и являются функциями состояния системы. Уравнения (I. 12) и (I. 13) можно рассматривать как определения величин C_p и C_V. Они не имеют прямого отношения к теплоте и характеризуют зависимость энтальпии и внутренней энергии от температуры при условиях p или $V = \text{const}$. Теплоемкости в химической термодинамике имеют большое значение, так как с помощью уравнений (I. 12) и (I. 13) они позволяют найти энтальпию и внутреннюю энергию системы при любой температуре.

I. 2. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА

I. 2. 1. Химические реакции

Представим себе материальную систему, в которой может протекать химическая реакция по стехиометрическому уравнению:

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots = \nu_L L + \nu_M M + \ldots, \qquad \text{(I.14)}$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты; A, B, L, M — символы реагирующих веществ.

* Здесь предполагается, что температура t измерена по любой произвольной шкале.

Пусть эта реакция идет при t, $p = \text{const}$ без совершения полезной работы *, т. е. $w' = 0$; но согласно (I.7) $\Delta H = Q$, т. е. приращение энтальпии системы, вызванное протеканием реакции в указанных условиях, равно количеству энергии, поглощенной системой из внешней среды в форме теплоты, или, короче: равно количеству теплоты, поглощенной системой. Эту величину называют *теплотой реакции*, *тепловым эффектом*, или (что правильнее) *приращением энтальпии* при реакции **.

Тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$ часто обозначают символом Q_p. Энтальпию (тепловой эффект) реакции ΔH всегда относят к одинаковой температуре исходных (1) и конечных (2) веществ:

$$\Delta H = (H_2)_t - (H_1)_t.$$

Однако в процессе протекания реакции температура системы может изменяться любым образом, если все время поддерживается $p = \text{const}$. Уравнение (I.7) применимо и в этом случае, но в форме:

$$\Delta H = \sum Q,$$

где в правой части стоит сумма всех количеств теплоты, полученных системой в течение реакции и при доведении температуры конечной системы до исходной температуры.

Так как ΔH — экстенсивная величина, то мы условимся всегда относить ее к такому количеству моль реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическим коэффициентам уравнения (I.14). Часто приращение энтальпии относят к 1 моль одного из образующихся веществ. Например, *теплота образования* (приращение энтальпии при образовании) 1 моль NH_3 соответствует реакции (при t, $p = \text{const}$, $w' = 0$): $^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 \longrightarrow NH_3$.

Аналогичным образом легко показать, что для реакций, протекающих в условиях V, $t = \text{const}$ и $w' = 0$, приращение внутренней энергии описывается уравнением (I.8а): $\Delta U = Q$, т. е. равно количеству энергии, поглощенной системой в форме теплоты из внешней среды в этом процессе (теплота реакции при $V = \text{const}$).

В большинстве случаев приходится иметь дело с реакциями, протекающими при $p = \text{const}$, поэтому соотношения, связанные с энтальпией, имеют для химии бóльшее значение, чем связанные с внутренней энергией. В однородной среде химические реакции при $V = \text{const}$ практически возможны только в газах. В случае твердых или жидких систем (растворов) провести реакцию в условиях строгого постоянства объема мы не можем.

---

* Химические реакции могут протекать и с совершением полезной работы, например, при работе гальванического элемента.

** Для краткости мы будем часто применять сокращенное названне величины ΔH, а именно, «энтальпия реакции», вместо «приращение энтальпии при реакции».

Однако с помощью соотношений, которые дает термодинамика, можно рассчитать приращение внутренней энергии, отвечающее такой реакции.

I. 2.2. Закон Гесса

Так как энтальпия — функция состояния, то:

ее общее приращение ΔH при переходе начальных веществ в продукты реакции не зависит от пути перехода, т. е. не зависит от того, через какие промежуточные стадии прошла реакция (*закон Гесса*) *.

То же самое можно сказать о величине ΔU.

Если при реакции, протекающей в условиях t, $p = \text{const}$ и $w' = 0$, энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$), то реакция в этих условиях сопровождается выделе́нием теплоты ** ($Q < 0$). Если же такая реакция протекает при $p = \text{const}$ и $Q = 0$ (адиабатические условия), то температура системы *повышается*, а энтальпия системы остается неизменной: $(H_1)_{t_1} = (H_2)_{t_2}$. Такую реакцию называют *экзотермической*.

Если в условиях t, $p = \text{const}$ и $w' = 0$ приращение энтальпии больше нуля, т. е. $\Delta H = (H_2)_{t_2} - (H_1)_{t_1} > 0$, то реакция идет с *поглощением* теплоты извне. В условиях $Q = 0$ при протекании этой реакции температура системы *понижается*, а ее энтальпия останется неизменной ($p = \text{const}$): $(H_1)_{t_1} = (H_2)_{t_2}, t_1 > t_2$. Такую реакцию называют *эндотермической*.

I. 2.3. Формула Кирхгофа

С помощью уравнения (I. 12) легко установить зависимость $\Delta H = f(t)$. Обозначим молярную теплоемкость каждого из реагирующих веществ при $p = \text{const}$ через $\tilde{C}_{p_i}$. Тогда общая теплоемкость всех веществ, образующихся при протекании реакции (I. 14), будет:

$$C_{p_2} = \nu_L \tilde{C}_L + \nu_M \tilde{C}_M + \ldots,$$

а общая теплоемкость всех исходных веществ:

$$C_{p_1} = \nu_A \tilde{C}_A + \nu_B \tilde{C}_B + \ldots .$$

---

* Гесс сформулнровал этот закон в 1840 г. в терминах «количество теплоты, выделяющейся при химических реакциях». Однако из уравнений (I. 7) и (I. 8а) видно, что по существу этот закон относится не к «теплотам», а к приращению функций состояния ΔH и ΔU. Гесс установил этот закон экспернментально. По существу его можно рассматривать, как первую частную формулнровку закона сохранення энергнн (на примере химнческнх реакций). Несколькими годами позже (1847 г.) закон сохранеиия энергии был высказан Г. Гельмгольцем в наиболее общей форме.

** Для краткости мы будем употреблять выражение «выделение (поглощение) теплоты» вместо строгого выражения «переход энергии нз системы во внешнюю среду (нлн обратно) в форме теплоты».

Теплоемкость всей системы в результате протекания реакции (I. 14) увеличится:

$$\Delta C_p = C_{p_2} - C_{p_1} = (\nu_L \tilde{C}_L + \nu_M \tilde{C}_M + \ldots) - (\nu_A \tilde{C}_A + \nu_B \tilde{C}_B + \ldots). \quad (I.15)$$

Подставляя в это уравнение вместо $\tilde{C}_{p_i}$ производные $(\partial \tilde{H}_i/\partial t)_p$, согласно (I. 12), получим:

$$\Delta C_p = \left[\nu_L \left(\frac{\partial \tilde{H}_L}{\partial t}\right)_p + \nu_M \left(\frac{\partial \tilde{H}_M}{\partial t}\right)_p + \ldots\right] - \left[\nu_A \left(\frac{\partial \tilde{H}_A}{\partial t}\right)_p + \nu_B \left(\frac{\partial \tilde{H}_B}{\partial t}\right)_p + \ldots\right] = \left\{\frac{\partial}{\partial t}\left[(\nu_L \tilde{H}_L + \nu_M \tilde{H}_M + \ldots) - (\nu_A \tilde{H}_A + \nu_B \tilde{H}_B + \ldots)\right]\right\}_p,$$

где H_i — энтальпия 1 моль i-го вещества.

Выражение в квадратных скобках представляет собой разность сумм энтальпий всех конечных и начальных веществ, т. е. приращение энтальпии при химической реакции (тепловой эффект реакции) ΔH, поэтому:

$$(\partial \Delta H/\partial t)_p = \Delta C_p. \quad (I. 16)$$

Это уравнение, называемое *уравнением (или законом) Кирхгофа*, показывает, что зависимость теплоты реакции от температуры определяется изменением теплоемкости системы в результате протекания реакции.

Из него следует:

если теплоемкость продуктов реакции больше теплоемкости исходных веществ ($\Delta C_p > 0$), то повышение температуры делает величину ΔH более положительной (менее отрицательной); следовательно, повышение температуры в этом случае делает реакцию более эндотермичной (менее экзотермичной);

если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ ($\Delta C_p < 0$), то повышение температуры оказывает противоположное действие, т. е. делает реакцию менее эндотермичной (более экзотермичной);

если теплоемкости начальных и конечных веществ одинаковы, то изменение температуры не влияет на величину ΔH.

С помощью уравнения Кирхгофа (I. 16) можно вычислить приращение энтальпии ΔH при любой температуре, если известны значение этой величины (ΔH_0) при какой-нибудь одной температуре (t_0) и зависимость теплоемкостей начальных и конечных веществ от температуры:

$$\Delta H = \int_{t_0}^{t} \Delta C_p \, dt + \Delta H_0. \quad (I. 16a)$$

Аналогичным образом можно записать выражения для реакций, идущих при $V = \text{const}$:

$$(\partial \Delta U/\partial t)_V = \Delta C_V \qquad \text{(I.16б)} \quad \text{и} \quad \Delta U = \int_{t_0}^{t} \Delta C_V \, dt + \Delta U_0 \qquad \text{(I.16в)}$$

Непосредственно величину C_V для твердых и жидких тел экспериментально определить не удается, но ее можно вычислить, зная коэффициенты термического расширения и изотермического сжатия тел (см. ниже).

1.3. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Под идеальными (совершенными) газами понимают такие газообразные тела, которые подчиняются следующим трем законам:

закону Джоуля — внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от давления или объема, т. е.:

$$(\partial U/\partial V)_t = 0 \quad \text{или} \quad U = U(t); \qquad \text{(I. 17)}$$

законам Бойля — Мариотта и *Авогадро*.

Два последних закона можно выразнть уравнением:

$$pV = nf(t), \qquad \text{(I. 18)}$$

где n — число моль газа, а $f(t)$ — унивсрсальная функция, зависящая только от температуры и одинаковая для всех идеальных газов.

До сих пор, говоря о температуре, мы не интересовались, по какой шкале и с помощью какого прибора она измеряется, так как для нас важна была только качественная или полуколичественная сторона понятия «температура» (больше, меньше). При изучении свойств совершенных газов мы можем рационально установить строгое количественное понятие о температуре, введя так называемую *газовую шкалу температуры*. Это можно сделать, приняв за температуру величину, пропорциональную $f(t)$ в уравнении (I. 18):

$$f(t) = R\vartheta,$$

где R — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех идеальных газов независимо от их природы; ϑ — температура по газовой шкале.

Уравнение (I. 18) теперь примет форму:

$$pV = nR\vartheta. \qquad \text{(I. 19)}$$

Значение коэффициента R зависит от единиц измерения давления, объема и температуры. Для выбора единицы измерения температуры по газовой шкале в качестве основной реперной точки принимают тройную точку воды *, которой присваивают температуру 273,16 К (0 °С).

* Температурой тройной точки воды называют температуру сосуществования жидкой воды, льда и насыщенного водяного пара при отсутствии других газов.

Значения величины R при различных единицах измерения p и V приведены ниже:

Единицы измерения			Значения R
p	V	pV	
Па	$м^3$	Дж	8,314 Дж/моль · К
Атм	$дм^3$		0,08205 $дм^3$/атм
Атм	$см^3$		82,05 $см^3$/атм
		кал	1,987 кал/моль · К

Свойства идеальных газов, выраженные уравнениями (I. 17) и (I. 19) позволяют найти их энергию и энтальпию в зависимости от температуры. Из уравнений (I. 13) и (I. 17) следует, что теплоемкости идеального газа C_V (и C_p) могут зависеть только от температуры. Мы примем, что теплоемкость не зависит и от температуры (что с большой точностью экспериментально подтверждается для одноатомных газов). Тогда из уравнения (I. 13) получим, пользуясь газовой шкалой температуры:

$$U = U_0 + C_V\vartheta = U_0 + n\tilde{C}_V\vartheta, \qquad (I.20)$$

где U_0 — константа интегрирования; $\tilde{C}_V$ — молярная теплоемкость газа.

Величина U_0 представляет собой значение внутренней энергии идеального газа при $\vartheta = 0$.

Энтальпия газа, согласно уравнениям (I. 6) и (I. 20) равна:

$$H = U_0 + pV + C_V\vartheta. \qquad (I.20a)$$

Дифференцируя (I. 20а) по ϑ, получим выражение $dH/d\vartheta = nR + C_V$, сравнение которого с (I. 12) дает: $C_p = C_V + nR$ или для 1 моль газа:

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_V + R. \qquad (I.21)$$

Таким образом, теплоемкость 1 моль идеального газа при $p = \text{const}$ всегда на R единиц больше, чем при $V = \text{const}$.

Теперь уравнение для энтальпии идеального газа можно написать так:

$$H = U_0 + C_p\vartheta = U_0 + n\tilde{C}_p\vartheta. \qquad (I.22)$$

Следовательно, как внутренняя энергия идеального газа, так и его энтальпия линейно зависят от температуры (в газовой шкале), возрастая соответственно на величины $n\tilde{C}_V$ или $n\tilde{C}_p$ при повышении температуры на 1 градус.

Следует помнить, что всякий реальный газ по мере увеличения его объема при $p = \text{const}$ все больше приближается по своим свойствам к идеальному газу, чем и обусловлено большое значение для химической термодинамики изучения свойств совершенных газов.

1.4. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1.4.1. Обратимые и необратимые процессы

Для понимания второго начала термодинамики очень большое значение имеет правильное представление об обратимых и необратимых процессах. Представим себе замкнутую материальную систему, т. е. такую, которая сохраняет постоянное количество вещества, но может взаимодействовать с внешней средой или посредством процессов теплопередачи, или совершая работу. Такую систему можно назвать изолированной в материальном отношении или закрытой. Какие бы процессы в такой системе ни протекали, мы всегда можем вернуть ее в исходное состояние, воздействуя на нее извне. Например, если в системе происходит (при $T = \text{const}$) смешение газообразного водорода с углекислым газом, то образовавшуюся смесь можно разделить на исходные вещества путем глубокого охлаждения, а потом нагреть отделенные друг от друга водород и углекислый газ до начальной температуры. Таким образом, в системе все вернется в исходное состояние, и в этом смысле можно было бы считать все процессы, протекавшие в системе, обратимыми. Однако в этом суммарном процессе, кроме системы, принимали участие и тела, находящиеся во внешней среде, которые также меняли свое состояние.

Если в системе происходит процесс, после которого можно систему каким-либо способом вернуть в исходное состояние так, что все внешние тела, принимавшие участие в первоначальном процессе и в возвращении системы в исходное состояние, также придут в исходное состояние, то такой процесс называется *обратимым*. Если же невозможно найти способ вернуть и систему, и внешние тела в исходное состояние, то процесс называется *необратимым*. Следовательно, необратимым является процесс, вызывающий такие изменения в природе, устранение которых неизбежно влечет за собой другие неустранимые изменения.

Принципиальная возможность обратимых процессов не вызывает сомнения. Например, обратимы все чисто механические процессы (качание маятника без трения, колебание притягивающихся и отталкивающихся тел и т. п.).

Второе начало термодинамики утверждает, что в природе существуют и необратимые процессы, примером которых может служить расширение газа в пустоту или передача энергии от одного тела к другому при конечной разности температур этих тел.

Обратимые процессы представляют известную идеализацию реально происходящих процессов. Например, процессы теплопередачи могут происходить обратимо лишь тогда, когда разность температур между телом, передающим энергию («нагревателем») и телом, получающим энергию («холодильником») бесконечно мала (в пределе равна нулю). Работа сжатия тела может совершаться обратимо тогда, когда давление внешней

среды на тело и давление тела на внешнюю среду бесконечно мало отличаются друг от друга (в пределе одинаковы). Эти примеры показывают, что процессы тогда протекают обратимо, когда они происходят в условиях равновесия. Следовательно, они идут бесконечно медленно. Тем не менее, в классической термодинамике эти процессы играют очень важную роль, так как они показывают принципиальную возможность перевести систему из одного состояния в другое обратимым путем, а время не входит в число параметров термодинамики (классической). В тех случаях, когда в эксперименте (например, при определении электродвижущей силы гальванического элемента) требуется производить измерения в условиях обратимости протекания процесса, это делается с известным приближением, удовлетворяющим достижению необходимой точности.

I.4.2. Основные понятия

Сформулируем второе начало термодинамики в виде двух следующих утверждений:

для любой закрытой * материальной системы существует некоторая функция состояния, которую назовем энтропией (обозначается буквой S) **. Эта функция обладает тем свойством, что при любом бесконечно малом обратимом процессе

$$dS = q_{\text{обр}}/T, \tag{I.23}$$

а при необратимом:

$$dS > q_{\text{необр}}/T; \tag{I.24}$$

или в общем виде:

$$dS \geqslant q/T. \tag{I.24а}$$

Величина T в уравнениях (I.23)—(I.24а) [3*] представляет собой *универсальную функцию температуры* $T(t)$, одинаковую для любых систем.

Ввиду универсальности этой функции величину T называют *абсолютной термодинамической температурой* и измеряют ее по термодинамической шкале (по шкале Кельвина).

С помощью энтропии можно количественно охарактеризовать ту направленность изменений, происходящих в природе при протекании необратимых процессов, которая следует из второго начала термодинамики. Это видно из следующих рассуждений.

Включим в состав материальной системы все тела, которые принимают участие в протекании какого-либо процесса. Тем

---

* В материальном отношении.

** Термин энтропия введен Р. Клаузиусом. Составлен из древнегреческих слов τροπη — *превращение, перемена*, и приставки εν — *в*. Самого слова εντροπεια, соответствующего русским словосочетаниям — *содержание изменения, количество превращения* — в древнегреческом языке нет.

[3*] Величину $1/T$ называют интегрирующим множителем.

самым мы полностью изолируем систему от внешней среды, в частности, и в тепловом отношении, т. е. сделаем нашу систему адиабатической: $Q = 0$. Тогда, согласно уравнению (I. 24а):

$$dS \geqslant 0. \qquad \text{(I. 25)}$$

Следовательно, в изолированной (адиабатической) системе при протекании обратимых процессов энтропия остается неизменной, а при протекании необратимых — возрастает. Итак:

ни при каких условиях энтропия изолированной системы не может уменьшаться, так как это противоречит второму началу термодинамики.

Таким образом, второе начало позволяет определить направленность протекания процесса: это направление должно соответствовать неравенству (I. 25). В дальнейшем мы придадим критерию возможности какого-либо процесса форму, более удобную для химических приложений.

Если система термически не изолирована ($Q \neq 0$), то в ней могут протекать процессы, во время которых энтропия системы может и возрастать, и убывать. Однако всякое уменьшение энтропии системы (на величину ΔS) должно сопровождаться возрастанием энтропии тел, находящихся во внешней среде и взаимодействующих с системой, на величину, равную или превосходящую уменьшение энтропии системы:

$$\Delta S_{\text{внешн}} \geqslant -\Delta S,$$

где $\Delta S_{\text{внешн}}$ — приращение энтропии внешней среды.

Для любого бесконечно малого процесса как обратимого, так и необратимого, количество теплоты, полученное системой, согласно уравнению (I. 7) равно

$$q = dH - V\,dp + w'.$$

Подставляя это выражение в (I. 24а), получим:

$$TdS \geqslant dH - Vdp + w'. \qquad \text{(I. 26)}$$

Из (I. 6а) получается:

$$TdS \geqslant dU + p\,dV + w'. \qquad \text{(I. 26а)}$$

Уравнения (I. 26) и (I. 26а) можно использовать для количественных расчетов изменения энтропии системы, если применять их только к обратимым изменениям состояния и, следовательно, брать в них знак равенства.

Изложенная выше формулировка постулата второго начала термодинамики непосредственно приводит к количественному выражению этого начала в виде уравнений (I. 25) и (I. 26) и других, которые удобны для применения к решению химических проблем. Однако исторически учение о втором начале термодинамики развивалось иным путем.

В 1824 г. появилась замечательная работа молодого французского инженера Карно, в которой впервые, по существу,

была высказана идея, развитие которой привело к созданию учения о втором начале термодинамики. Исходя из представлений общепринятой в то время теории теплорода, Карно доказал, что максимальное значение *коэффициента полезного действия* (к. п. д.) любой непрерывно действующей тепловой машины зависит только от температуры нагревателя и холодильника и не зависит от того, какое в ней применено «рабочее тело», производящее работу за счет энергии, получаемой рабочим телом в форме теплоты от нагревателя. Клаузиус, а также В. Томсон (Кельвин) показали, что, несмотря на то, что Карно пользовался отвергнутой в дальнейшем наукой теорией теплорода, его основные выводы оказываются правильными, если принять дополнительно следующий постулат:

теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому — *постулат Клаузиуса.*

Этот постулат не вытекает из первого начала термодинамики и является самостоятельным законом природы, который находится в полном соответствии со всем опытом человечества. Однако формулировка постулата, данная Клаузиусом, допускала неоднозначное толкование этого закона. Поэтому в дальнейшем развитии учения о втором начале термодинамики были высказаны другие формулировки постулата второго начала, более строгие. Планку принадлежит, вероятно, наиболее удачная:

невозможно построить периодически действующую машину *, которая производила бы только поднятие груза и охлаждение резервуара тепла — *постулат Планка,*

т. е. такую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение работы за счет энергии, полученной в форме теплоты от некоторого одного внешнего тела («термостата») **.

Постулат Планка может служить основой для учения о втором начале термодинамики. Применим его к круговому процессу, носящему название цикл Карно, который лежит в основе тепловой машины, исследованной им. В этой машине некоторое произвольное «рабочее тело»[3*], имеющее объем V_1 и находящееся под давлением p_1, расширяясь до объема V_2 и давления p_2, производит работу w_1 (рис. I. 2). Температура тела во время этого процесса поддерживается постоянной, равной t_1, за счет *обратимого* поглощения энергии в форме теплоты в количестве Q_1 от некоторого термостата, имеющего температуру t_1,

---

* Под «периодически действующей» понимают такую машину, в которой рабочее тело совершает работу над внешними телами и поглощает энергию от внешних тел в форме теплоты, периодически возвращаясь в исходное состояние, т. е. совершает круговые процессы или циклы.

** Такую невозможную машину называют «перпетуум мобиле» (*perpetuum mobile*) — вечный двигатель — 2-го рода.

[3*] В работе Карно таким рабочим телом служил идеальный газ.

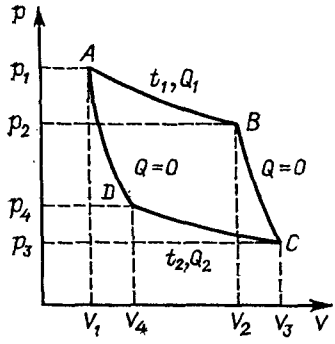


Рис. I. 2. Цикл Карно.

равную температуре тела*. Этот термостат называют «нагревателем». Происходящий здесь процесс изображен на рис. I.2 изотермой AB. Точка A соответствует начальному состоянию тела, точка B — концу *изотермического* расширения. Затем контакт тела с нагревателем прекращается и оно продолжает расширяться *адиабатически* ($Q = 0$), совершая работу w_2, причем объем и давление тела становятся равными V_3 и p_3 (точка C), а температура падает до t_2. Далее тело сжимается *изотермически*, для чего оно приводится в контакт с другим термостатом (холодильником), имеющим температуру $t_2 < t_1$. Сжатие продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто состояние тела, отвечающее точке D, лежащей на той же адиабате, что и точка A, т. е. на адиабате AD. При этом рабочее тело совершит работу w_3 ($w_3 < 0$) и получит от холодильника количество теплоты, равное Q_2, или иначе, холодильник получит от рабочего тела количество теплоты $|Q_2| = -Q_2$ **. Объем и давление в точке D равны V_4 и p_4.

Наконец *адиабатическим* сжатием возвратим рабочее тело в исходное состояние (p_1, V_1, точка A). В этом адиабатическом процессе рабочее тело совершает работу w_4 (отрицательную). Предполагается, что все четыре процесса, составляющие цикл Карно, производятся обратимо.

Общая работа, совершаемая рабочим телом за весь обратимый цикл, равна $W = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$. Для наглядности можно представить себе, что результатом производимой рабочим телом работы W, является подъем (или опускание) некоторых грузов на соответствующую высоту. Таким образом, мы принимаем за систему — рабочее тело, а нагреватель, холодильник и грузы составляют внешний мир по отношению к ней. На рис. I.2 эта работа выражается площадью замкнутой поверхности $ABCDA$, ограниченной двумя изотермами и двумя адиабатами. Общее количество теплоты, полученное рабочим телом от внешних тел (термостатов), равно: $Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$.

Так как в конечном итоге рабочее тело совершило круговой процесс и вернулось в исходное состояние, то по первому на-

---

* Для краткости мы будем в дальнейшем иногда употреблять термин «поглощение (выделение) теплоты» вместо строгого, но слишком длинного выражения «получение телом энергии посредством процессов теплопереноса».

** Количество энергии, полученной рабочим телом в форме теплоты в первом (изотермическом) процессе от нагревателя $Q_1 > 0$, а полученной от холодильника $Q_2 < 0$, т. е. Q_2 величина отрицательная.

чалу термодинамики общее изменение внутренней энергии системы равно нулю: $\Delta U = 0$. Следовательно:

$$Q_1 - |Q_2| - W = Q_1 + Q_2 - W = \Delta U = 0 \quad \text{или}$$
$$Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2 = W,$$

т. е. количество работы, совершенной системой (рабочим телом) на протяжении всего цикла Карно, равно разности теплот, полученной телом от нагревателя и переданной им холодильнику. Величина

$$\eta_{\text{обр}} = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = W/Q_1$$

называется *коэффициентом полезного действия* (к. п. д.) машины Карно. Эта величина показывает долю энергии, полученной рабочим телом в форме теплоты от нагревателя, использованную для получения работы W. Очевидно, что к. п. д. обратимого цикла Карно должен лежать в пределах: $1 \geqslant \eta \geqslant 0$. При одном и том же значении Q_1 к. п. д. увеличивается, если количество теплоты, передаваемой холодильнику, уменьшается.

Существенным обстоятельством является то, что машина Карно, как и всякая другая тепловая машина, может совершать работу (например, подъем грузов) только при наличии по крайней мере двух внешних «тепловых резервуаров»: нагревателя и холодильника.

Так как по нашему условию все процессы, составляющие цикл Карно обратимы, то и весь цикл является обратимым. Это значит, что цикл Карно можно провести в обратном направлении по пути *ADCBA* (см. рис. I. 2) также обратимо. Если сначала провести цикл Карно в прямом направлении, а после этого — в обратном, то все тела, принимавшие участие в этих процессах, вернутся в исходное состояние, и во всем окружающем мире не останется никаких следов происшедших процессов. Нагреватель в обратном цикле получит (в форме теплоты) то же количество энергии Q_1, которую он отдал в прямом цикле рабочему телу (при t_1). Холодильник отдаст рабочему телу то же количество энергии (в форме теплоты), которое он получил в обратном цикле (при t_2) и, таким образом, тоже вернется в исходное состояние. Работа, совершенная рабочим телом (подъем грузов) в каждом из адиабатических и изотермических процессов прямого цикла, равна и противоположна по знаку соответствующей работе прямого цикла, т. е. грузы, поднятые на некоторую высоту в прямом цикле, после завершения обратного цикла вернутся в исходное положение.

Таким образом, в результате действия обратимой машины Карно сначала в прямом, а потом в обратном направлении в мире не останется никаких изменений, что и соответствует условию обратимости цикла Карно.

Представим себе теперь две обратимо работающие машины Карно с общими нагревателем и холодильником, но с разными рабочими телами. Например, рабочим телом одной машины

может быть какой-нибудь газ, а другой — некоторое вещество в жидком состоянии (при температурах холодильника и нагревателя). Пусть эти машины действуют так, что количество энергии, передаваемой холодильнику для обоих циклов одинаково: $-Q_2' = -Q_2''$.

Заставим первую машину работать (т. е. совершать цикл Карно) в прямом направлении, а вторую в обратном. В результате окажется, что:

нагреватель в прямом цикле Карно отдал рабочему телу первой машины количество теплоты Q_1' и получил от рабочего тела второй машины количество теплоты $-Q_1''$, т. е. в конечном счете нагреватель отдал $Q_1' - (-Q_1'') = Q_1' + Q_1''$ (во втором цикле $Q_1'' < 0$);

холодильник по условию получит и отдаст (обратимо) одинаковое количество теплоты Q_2' и, таким образом, вернется в исходное состояние;

будет совершена работа (подъем грузов): $W = Q_1' + Q_1''$.

Если $Q_1' > (-Q_1'')$, то $W > 0$, т. е. в результате действия обеих машин совершается положительная работа (подъем грузов) за счет теплоты, полученной от одного единственного «резервуара теплоты» (от нагревателя). Этот вывод находится в прямом противоречии с постулатом Планка, т. е. со вторым началом термодинамики. Следовательно, неравенство $Q_1' > (-Q_1'')$ невозможно. Невозможно также неравенство $Q_1' < (-Q_1'')$, так как в этом случае, заставив обе машины действовать в противоположном по сравнению с предыдущим случаем направлении, мы также придем к заключению о противоречии со вторым началом термодинамики. Отсюда следует, что единственно возможным является равенство: $Q_1' = -Q_1''$, т. е.

$$\eta' = (Q_1' + Q_2')/Q_1' = (Q_1'' + Q_2'')/Q_1''' = \eta''. \qquad \text{(I. 27)}$$

Таким образом, мы пришли к важному выводу, вытекающему из второго начала термодинамики:

все обратимые машины, совершающие циклы Карно с участием одного и того же нагревателя, имеющего температуру t_1, и одного и того же холодильника, имеющего температуру t_2, имеют одинаковый к. п. д. независимо от природы рабочего тела — *теорема Карно.*

Это значит, к. п. д. обратимой машины Карно может зависеть только от температур нагревателя и холодильника, иными словами он является *универсальной* (не зависящей от природы тела) функцией этих температур:

$$\eta_{\text{обр}} = f(t_1, t_2). \qquad \text{(I. 28)}$$

Здесь f — функция, одинаковая для всех обратимых машин Карно.

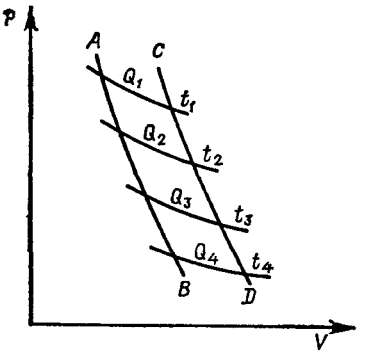


Рис. I. 3. Сопряженные циклы Карно. Обоснование понятия абсолютной или термодинамической температуры.

Уравнения (I. 27) и (I. 28) позволяют записать:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \quad \text{или}$$

$$\frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1 - f(t_1, t_2)} = \varphi(t_1, t_2), \qquad (I.29)$$

где φ — тоже универсальная фуикция температур t_1 и t_2.

До сих пор под температурой, обозначавшейся символом t, мы понимали величину, измеренную любым термометром: ртутным, водяным, спиртовым, газовым, электрическим и т. п. Для нас было важно качественное представление о температуре, как о величине, характеризующей бóльшую или мéньшую степень нагретости тел и определяющей направление процесса теплопередачи. Например, мы считали температуру нагревателя в цикле Карно (t_1) более высокой, чем температура холодильника (t_2). Теперь, пользуясь соотношением (I. 29), мы можем установить строгую количественную *абсолютную* шкалу для измерения температуры, основанную на втором начале термодинамики и не зависящую от устройства термометра.

Представим себе три обратимых цикла Карно, в которых участвуют три термостата, имеющих температуры t_1, t_2 и t_3 (рис. I. 3). Все три цикла ограничены двумя общими адиабатами (*AB* и *CD*). Первый цикл действует между изотермами t_1 и t_2; второй — t_1 и t_3; третий — t_2 и t_3. Количества теплоты, получаемые рабочим телом (общим для всех трех циклов), обозначим через Q_1, Q_2 и Q_3. Термостат t_2 в первом цикле является холодильником (для него $Q_2' < 0$), а в третьем — нагревателем (для него $Q_2''' > 0$). Запишем для каждого цикла соотношение (I. 29):

$$|Q_1|/|Q_2| = \varphi(t_1, t_2); \quad |Q_1|/|Q_3| = \varphi(t_1, t_3); \quad |Q_2|/|Q_3| = \varphi(t_2, t_3). \qquad (I.30)$$

Из уравнений (I. 30), в которых φ одна и та же фуикция, не зависящая от природы рабочего тела (универсальная), следует:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} : \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}. \qquad (I.31)$$

Очевидно, что соотношение (I. 31) возможно только в том случае, если:

$$\varphi(t_1, t_3) = \psi(t_1)\,\zeta(t_3) \quad \text{и} \quad \varphi(t_2, t_3) = \psi(t_2)\,\zeta(t_3),$$

где ψ и ζ — фуикции (также универсальные) от температуры *одной* изотермы.

Отсюда:

$$|Q_1|/|Q_2| = \psi(t_1)/\psi(t_2), \qquad \text{(I. 32)}$$

где ψ — универсальная функция для любых циклов Карно; ее вид зависит от выбора шкалы для измерения температуры.

Соотношение (I. 32) позволяет установить абсолютную шкалу измерения температуры, не зависящую от особенностей прибора, с помощью которого температуру измеряют. Обозначим универсальную функцию $\psi(t)$ через T: $\psi(t) = T$, и назовем эту величину *термодинамической температурой*. Уравнение (I. 32) теперь можно представить в виде:

$$|Q_1|/|Q_2| = T_1/T_2. \qquad \text{(I. 33)}$$

Из (I. 27) и (I. 33) следует:

$$\eta_{\text{обр}} = (T_1 - T_2)/T_1.$$

Отсюда видно, что к. п. д. обратимой машины Карно зависит только от температур нагревателя и холодильника и не зависит от природы рабочего тела машины. Если $T_1 - T_2 = 0$, т. е. нагреватель и холодильник, по существу, представляют собой один и тот же тепловой резервуар, то и к. п. д. $= 0$. Чем больше разность температур нагревателя и холодильника и выше температура нагревателя, тем выше и к. п. д. (ближе к единице).

Само собой разумеется, что термодинамическая температура удовлетворяет качественным требованиям, предъявляемым к понятию температура. Действительно, передача энергии в форме теплоты всегда происходит от тела с более высокой термодинамической температурой к телу с более низкой термодинамической температурой (от нагревателя к холодильнику), а при равенстве температур двух тел теплопередача отсутствует (тепловое равновесие). Очевидно, $T_1 > T_2$, если $t_1 > t_2$.

Введение термодинамической температуры позволяет установить предел, до которого может быть понижена температура любой системы. Если понижать температуру холодильника в цикле Карно (T_2), то согласно уравнению (I. 33) величина Q_2 будет уменьшаться пропорционально T_2 до тех пор, пока не окажется: $Q_2 = 0$. При этом соответственно будет и $T_2 = 0$.

Эта предельно низкая температура носит название абсолютного нуля температуры и обозначается 0 К (*нуль Кельвина*). Она является нижней точкой шкалы термодинамической температуры.

Десятая генеральная конференция по мерам и весам в 1954 г. определила «Термодинамическую температурную шкалу» при помощи тройной точки воды в качестве основной реперной точки, присвоив ей температуру 273,16 К (точно). Таким образом, в настоящее время в Международной системе единиц измерения (СИ) применяется шкала с одной реперной точкой — температурой тройной точки воды, т. е. воды, находящейся в равновесии со льдом под давлением ее собственного пара (в отсутствие воздуха и иных газов). Второй (нижней) границей температурного интервала, равного 273,16 К, является точка абсолютного нуля температуры. Следовательно, единица термодинамической шкалы (*градус Кельвина*) равна 1/273,16 части температурного

интервала, лежащего между температурами абсолютного нуля и тройной точки воды. Температура равновесия между водой и льдом (точка замерзания воды или плавления льда) при давлении, равном 101325 Па (1 атм), превышает температуру тройной точки воды на 0,001 °С.

Температура $T = 273{,}16$ К присвоена тройной точке воды (точно) на том основании, что при этом интервал термодинамической температуры между точками кипения и замерзания воды при давлении 1 атм в пределах современной точности измерения составляет

$$373{,}15\ (\pm\ 0{,}002) - 273{,}15\ (\pm\ 0{,}002) = 100\ \text{К}\ (\pm\ 0{,}002),$$

т. е. соответствует интервалу в шкале Цельсия. Следовательно, мы можем с очень большой точностью считать, что единица измерения температуры по шкале Цельсия (градус Цельсия) совпадает с единицей шкалы Кельвина.

Изложенное здесь представление об абсолютной температуре и нижнем ее пределе относится к обычным состояниям материальных систем. Однако можно себе представить, как это показано в последнее время, другой (статистический) подход к понятию о температуре тела, основанный на анализе заселенности энергетических уровней в твердом теле. При таком подходе возможно представить, что в особых условиях (например, в магнитном поле) тело может достигнуть температуры и ниже 0 К *. В обычных условиях можно пользоваться изложенным в этой книге классическим представлением о термодинамической температуре.

Если хотя бы одна стадия цикла Карно протекает необратимо, то и весь цикл необратим. Необратимым может быть, например, процесс адиабатического или изотермического расширения рабочего тела, если его давление на внешнюю среду превышает то давление, которое внешние тела оказывают на рабочее тело. Такой случай реализуется, в частности, когда газ расширяется в пустое пространство или в пространство, в котором давлению газа противопоставляется меньшее давление. Другим примером может служить движение поршня с трением. Во всех подобного рода необратимых процессах работа, совершаемая рабочим телом при его расширении, меньше, чем тогда, когда этот процесс совершается обратимо: $W_{\text{обр}} > W_{\text{необр}}$.

Соответственно этому и величина $Q_1 + Q_2$ в необратимом процессе меньше, чем в обратимом:

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}} \quad \text{или} \quad (T_1 - T_2)/T_1 = \eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}.$$

В общем случае можно написать:

$$(Q_1 + Q_2)/Q_1 = \eta \leqslant (T_1 - T_2)/T_1.$$

Отсюда:

$$Q_2/Q_1 \leqslant -T_2/T_1 \quad \text{или} \quad Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leqslant 0.$$

Для любой комбинации циклов Карно с произвольным числом n тепловых резервуаров, очевидно, можно написать

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i/T_i \leqslant 0.$$

Так как любой замкнутый процесс можно рассматривать как сумму бесконечного числа бесконечно малых циклов Карно

---

* См., например, *А. И. Ансельм*, Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973 г.

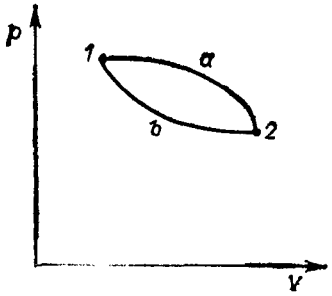


Рис. I. 4. Цикл, образованный необратимым (*a*) и обратимым (*b*) процессами.

(с бесконечно близкими друг к другу температурами тепловых резервуаров), то для произвольного цикла справедливо:

$$\oint q/T \leqslant 0, \tag{I. 34}$$

где $\oint$ — интеграл, взятый по всему коитуру замкнутого процесса; q — бесконечно малое количество теплоты, полученной рабочим телом в бесконечно малом цикле Карио от теплового резервуара при температуре T; в выражении (I. 34) знак равенства отиосится к обратимому процессу, а знак неравенства — к необратимому.

Для обратимого кругового процесса, который представляет некоторый непрерывный ряд равновесных состояний системы, можно записать:

$$\oint q_{\text{обр}}/T = 0. \tag{I. 35}$$

Это равенство означает, что в результате произвольного кругового обратимого процесса, когда система вернулась в исходное состояние, некоторая величина, зависящая от состояния системы, также вернулась к исходному значению. Следовательно, эта величина является функцией состояния системы, а подынтегральное выражение $q_{\text{обр}}/T$ есть полный дифференциал этой функции.

Таким образом, второе начало термодинамики приводит к необходимости признать существование некоторой ранее неизвестной функции состояния, свойства которой определяются соотношением (I. 34). Величина $Q_{\text{обр}} = \int q_{\text{обр}}$ не является фуикцией состояния. Следовательно, бесконечно малая величина $q_{\text{обр}}$ не является дифференциалом какой-либо фуикции состояния, но умноженная на интегрирующий множитель $1/T$ она становится дифференциалом некоторой функции состояния, получившей название *энтропии*; ее дифференциал равен:

$$dS = q_{\text{обр}}/T. \tag{I. 36}$$

Рассмотрим некоторую закрытую (т. е. содержащую постоянное количество вещества) материальную систему, находящуюся в состоянии *1* (рис. I. 4). Пусть эта система переходит необратимо на пути *a* в другое состояние *2*.

Теперь заставим систему вернуться из состояния *2* в состояние *1* другим обратимым путем (*b*). Обозначим энтропию системы в состоянии *1* через S_1, а в состоянии *2* — через S_2. Тогда

для обратимого процесса по уравнению (I.36)

$$\int_{(2)}^{(1)} dS = S_1 - S_2 = \int_{(2)}^{(1)} q_{\text{обр}}/T. \qquad \text{(I. 37)}$$

Здесь пределы интегрирования указаны условно в виде соответствующих состояний системы. Оба процесса в сумме составляют необратимый круговой процесс, к которому можно применить соотношение (I.34) со знаком неравенства. Интеграл по замкнутому контуру *1a2b1* можно для нашего кругового процесса представить в виде суммы двух интегралов:

$$\oint q/T = \int_{(1)}^{(2)} q_{\text{необр}}/T + \int_{(2)}^{(1)} q_{\text{обр}}/T < 0.$$

Учитывая равенство (I.37), получим:

$$\int_{(1)}^{(2)} q_{\text{необр}}/T + S_1 - S_2 < 0 \quad \text{или} \quad S_2 - S_1 > \int_{(1)}^{(2)} q_{\text{необр}}/T.$$

В общем случае (для обратимого и необратимого процесса):

$$S_2 - S_1 \geqslant \int_{(1)}^{(2)} q/T; \quad \text{(I.38а)} \qquad dS \geqslant q/T. \qquad \text{(I. 38б).}$$

Соотношение (I.38б) совпадает с (I.24а), которое раньше было принято нами в качестве постулата второго начала термодинамики.

I.4.3. Условия равновесия системы

Представим себе полностью изолированную от внешней среды систему, в которой могут протекать различные процессы, в том числе и химические реакции. Если эти процессы идут необратимо (с конечной скоростью), то энтропия системы возрастает. В обратном направлении такой процесс идти не может, так как при этом энтропия замкнутой системы должна была бы уменьшаться *. Очевидно, что возможность протекания какого-либо необратимого процесса (т. е. наличие условия $dS > 0$) означает, что система не находится в равновесии относительно этого процесса.

Аналогично, система не будет находиться в равновесии, если в ней мыслим какой-либо процесс, совместимый с условиями изоляции системы, при котором энтропия должна была бы убывать ($dS < 0$), и который, следовательно, невозможен по второму началу термодинамики. Однако в этом случае оказывается

* Правильнее сказать, что протекание процесса в обратном направлении крайне мало вероятно.

возможным прямо противоположный процесс, сопровождающийся увеличением энтропии системы.

Если же какой-нибудь процесс может протекать в изолированной системе так, что энтропия системы при этом не меняется ($dS = 0$), то протекание такого процесса как в прямом, так и в противоположном ему направлении совместимо со вторым началом термодинамики (равновероятно). Такое состояние системы следует рассматривать как состояние равновесия (динамического) по отношению к данному процессу, а равенство $dS = 0$ следует рассматривать как условие этого равновесия. Если такое условие выполнено не только по отношению к данному процессу, но и по отношению к любому в принципе возможному в данной системе процессу, то вся система в целом будет находиться в равновесии. Это условие равновесия можно записать в виде уравнения:

$$\delta S = 0, \qquad (I.39)$$

где оператор δ означает бесконечно малое приращение стоящей справа от него функции S при любом мыслимом в изолированной системе процессе, в отличие от оператора d, который относится к какому-либо одному определенному процессу.

Если выполнено условие (I.39), то в изолированной системе могут происходить только обратимые процессы, а это означает, что система находится в состоянии равновесия. Условие равновесия (I.39) можно рассматривать как условие максимума энтропии системы. Если система не находится в равновесии и в ней идут необратимые процессы, то энтропия системы растет. Эти процессы приближают постепенно систему к состоянию равновесия, которое наступит, когда энтропия системы достигнет максимального значения.

Наиболее существенны в химической практике процессы, когда в систем $T, p = \text{const}$ (*изотермо-изобарные процессы*). Материально замкнутая система, в которой могут протекать такие процессы, очевидно, не может быть адиабатической, так как указанные выше условия (T, $p = \text{const}$) могут сохраняться только в том случае, если во время протекания процесса энергия в форме теплоты будет переходить от системы к внешней среде (или обратно), т. е. $Q \neq 0$. Поэтому мы не можем здесь применить непосредственно критерий равновесия (I.39) и будем пользоваться уравнением (I.26). Приняв $T, p = \text{const}$, из уравнения (I.26) получаем:

$$w' \leqslant d(TS) - dH = -d(H - TS). \qquad (I.40)$$

Соотношение (I.40) показывает, что полезная работа w', совершаемая системой при протекании в ней какого-либо изотермо-изобарного процесса, не может быть больше, чем сопровождающее этот процесс уменьшение некоторой функции состояния $H—TS$. Иными словами, при обратимых изотермо-изобарных процессах полезная работа w' может производиться системой только за счет уменьшения функции $H - TS$. При не-

обратимых процессах полезная работа системы меньше убыли этой функции. Поэтому полезная работа при обратимых изотермо-изобарных процессах называется максимальной полезной работой.

I. 4.4. Энергии Гиббса и Гельмгольца

Функция состояния, равная $H - TS$, представляет большой интерес при рассмотрении изотермо-изобарных изменений состояния системы. Эта функция названа *энергией Гиббса* и обозначается через G *:

$$G = H - TS. \tag{I.41}$$

Следовательно, уравнение (I.40) можно записать в форме:

$$w' \leqslant -dG. \tag{I.42}$$

Таким образом, система, находящаяся в изотермо-изобарных условиях, может совершать полезную работу только за счет уменьшения запаса энергии Гиббса. При обратимых изменениях состояния системы полезная работа равна этому уменьшению, а при необратимых — она меньше.

Если система, находящаяся в изотермо-изобарных условиях, при каком-либо процессе не совершает полезной работы $(w' = 0)$, то:

$$dG \leqslant 0, \tag{I.43}$$

т. е. в таком случае энергия Гиббса системы может только убывать или оставаться постоянной.

Так, если в этой системе протекает необратимый процесс, например, какая-нибудь химическая реакция, то энергия Гиббса в системе уменьшается. Если бы эта реакция потекла в обратном направлении при T, $p = \text{const}$, то энергия Гиббса в системе увеличилась бы, что противоречит неравенству (I.43), а значит, и второму началу термодинамики.

Следовательно, со вторым началом термодинамики совместимо только одно (из двух возможных) направление процесса, протекающего необратимо, а именно то, которое находится в соответствии с уравнением (I.43). Если процесс (реакция) в изотермо-изобарной системе протекает без изменения энергии G, что соответствует знаку равенства в (I.43), то это означает, что процесс идет обратимо и протекания его и в прямом, и в обратном направлении равновероятны. Это значит, что система по отношению к этому процессу находится в равновесии, а уравнение:

$$dG = 0 \tag{I.44}$$

---

* В литературе встречаются также обозначения ζ, F, Z и Φ и названия: свободная энергия при постоянном давлении, изобарный потенциал, термодинамический потенциал, термодинамический потенциал при постоянном давлении, свободная энергия Гиббса, функция Гиббса, свободная энтальпия.

можно рассматривать как условие равновесия системы по отношению к данному процессу. Если система находится в равновесии не только по отношению к этому процессу, но и по отношению ко всякому другому, возможному в этой системе, то мы можем записать общий критерий равновесия системы в виде уравнения:

$$\delta G = 0; \quad T = \text{const}, \quad p = \text{const}; \quad w' = 0. \tag{I. 45}$$

Таким образом, для изотермо-изобарного изменения состояния системы при $w' = 0$ характерны следующие положения:

процесс (реакция) может протекать в данном направлении, если —

$$dG < 0; \tag{I. 45а}$$

процесс не может протекать в данном направлении (но может протекать в обратном направлении), если —

$$dG > 0; \tag{I .45б}$$

система по отношению к данному процессу находится в равновесии, если —

$$dG = 0. \tag{I. 45в}$$

Рассмотрим изменения энергии Гиббса закрытой *однородной* * системы, когда в ней происходят любые изменения состояния, при которых могут меняться также T и p. Для таких изменений на основании (I. 41) получаем:

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT. \tag{I. 46}$$

Из уравнений (I. 46) и (I. 26) имеем:

$$T\,dS = dH - dG - S\,dT \geqslant dH - V\,dp + w' \quad \text{или}$$

$$dG \leqslant -S\,dT + V\,dp - w'. \tag{I. 47}$$

Если по отношению к данному процессу система находится в равновесии, т. е. процесс может протекать в ней обратимо и $w' = 0$, то:

$$dG = -S\,dT + V\,dp. \tag{I. 48}$$

Следовательно, в равновесной закрытой системе мы можем рассматривать энергию Гиббса как функцию двух независимых переменных — T и p. Так как G есть функция состояния, то dG — полный дифференциал этой функции — равен:

$$\partial G = (\partial G/\partial T)_p\,dT + (\partial G/\partial p)_T\,dp.$$

Сопоставляя это выражение с уравнением (I. 48), получим:

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \quad \text{(I. 49)} \quad \text{и} \quad (\partial G/\partial p)_T = V. \tag{I. 50}$$

Таким образом, энтропия и объем системы очень просто выражаются через первые производные энергии Гиббса. Более

* Т. е. такой, в которой вся масса веществ находится в одном агрегатном состоянии, иначе говоря, в виде одной фазы (газовой, жидкой или твердой). Такая система называется еще *гомогенной*.

сложным образом через энергию Гиббса можно выразить и другие свойства системы. Так, дифференцируя уравнение (I. 49) по p при $T = \text{const}$ и уравнение (I. 50) по T при $p = \text{const}$, получим важное соотношение:

$$(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T, \qquad \text{(I. 51)}$$

которое связывает *коэффициент объемного расширения* системы с зависимостью энтропии от давления. Рассматривая объем системы как функцию T и p и пользуясь известным математическим соотношением для функции двух независимых переменных:

$$(\partial V/\partial T)_p (\partial T/\partial p)_V (\partial p/\partial V)_T = -1,$$

мы получим из уравнения (I. 51) второе важное соотношение:

$$(\partial S/\partial p)_T (\partial p/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \quad \text{или} \quad (\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T. \qquad \text{(I. 52)}$$

Это соотношение связывает *термический коэффициент давления* системы с зависимостью ее энтропии от объема *.

Из уравнений (I. 41) и (I. 49) следует:

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_p. \qquad \text{(I. 53)}$$

Это выражение носит название *уравнения Гиббса — Гельмгольца* и является одним из самых важных для химии соотношений термодинамики, так как оно дает зависимость от температуры энергии Гиббса, которая определяет направление химических реакций, и состояния их равновесия.

Уравнению Гиббса — Гельмгольца можно придать другую форму:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2}, \qquad \text{(I. 54)}$$

которая на практике часто оказывается удобнее уравнения (I. 53). В идентичности этих уравнений легко убедиться, произведя дифференцирование в левой части уравнения (I. 54).

Аналогично предыдущему можно рассмотреть *изотермо-изохорные* процессы, протекающие при T, $V = \text{const}$. Для них из уравнения (I. 26а) следует:

$$w' \leqslant d(TS) - d(U) = -d(U - TS). \qquad \text{(I. 55)}$$

Стоящая в скобках уравнения (I. 55) разность $U - TS$ является функцией состояния системы и называется *энергией Гельмгольца* F (прежнее название — свободная энергия):

$$F = U - TS. \qquad \text{(I. 56)}$$

Из уравнений (I. 55) и (I. 56) следует, что полезная работа в изотермо-изохорных условиях может совершаться системой только за счет уменьшения энергии Гельмгольца:

$$w' \leqslant -dF. \qquad \text{(I. 57)}$$

---

* Уравнения (I. 51) и (I. 52) называются *уравнениями Максвелла.*

Из (I. 26а) также следует, что в изотермическом процессе (при переменном объеме):

$$-dF \geqslant w' + p\,dV, \qquad \text{(I. 57а)}$$

т. е. общая работа, включая работу расширения объема системы, может совершаться только за счет уменьшения энергии Гельмгольца системы.

При V и $T = \text{const}$, если $w' = 0$, то при самопроизвольно протекающем процессе (реакции) энергия Гельмгольца уменьшается

$$dF < 0. \qquad \text{(I. 58)}$$

Совершенно аналогично серии уравнений (I. 45)—(I. 54), выведенных для свойств энергии Гиббса, можно вывести серию уравнений (I. 59)—(I. 66), исходя из свойств энергии Гельмгольца.

Условия равновесия системы:

$$\delta F = 0; \quad T = \text{const}; \quad V = \text{const}; \quad w' = 0. \qquad \text{(I. 59)}$$

Для закрытой системы при любых изменениях ее состояния из (I. 56) и (I. 26а) следуют соотношения:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT \qquad \text{(I.60)} \qquad \text{и} \qquad dF \leqslant -S\,dT - p\,dV - w'. \qquad \text{(I. 61)}$$

Если в системе протекает обратимый процесс, т. е. система по отношению к этому процессу находится в равновесии, и $w' = 0$, то:

$$dF = -S\,dT - p\,dV. \qquad \text{(I. 62)}$$

Аналогично уравнениям (I. 49), (I. 50), (I. 53) и (I. 54) для энергии Гельмгольца получаются следующие соотношения:

$$(\partial F/\partial T)_V = -S \qquad \text{(I.63)}; \qquad (\partial F/\partial V)_T = -p \qquad \text{(I.64)};$$

$$F = U + T\,(\partial F/\partial T)_V \qquad \text{(I.65)}; \qquad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V = -\frac{U}{T^2}. \qquad \text{(I. 66)}$$

Эти соотношения широко применяют для решения различных задач физической химии.

I. 4.5. Разность теплоемкостей

Для 1 моль идеального газа [см. уравнение (I. 21)] $\bar{C}_p - \bar{C}_V = R$. Для произвольного тела эта разность зависит от свойств вещества, а именно: от коэффициентов термического расширения и изотермического сжатия, а также от молярного объема и температуры. Эту зависимость можно установить на основании второго начала термодинамики для любого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии.

Представим себе 1 моль произвольного вещества в любом агрегатном состоянии. Изменим обратимо состояние системы так, что энтальпия системы увеличится на dH, внутренняя энергия на dU, объем на dV и энтропия на dS, а полезная ра-

бота при этом производиться не будет ($w' = 0$). Выберем в качестве независимых переменных свойств, с помощью которых определяется состояние системы, T и p. Полный дифференциал функции состояния H, т. е. приращение энтальпии при произвольном бесконечно малом изменении состояния системы с учетом уравнений (I.6а) и (I.12) равняется:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp =$$

$$= C_p\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = dU + p\, dV + V\, dp. \qquad \text{(I.67)}$$

Рассматривая внутреннюю энергию как функцию температуры и объема и учитывая уравнение (I.13), мы можем написать для произвольного бесконечно малого изменения состояния системы соотношения:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$C_p\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_V\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\, dV + V\, dp. \qquad \text{(I.68)}$$

Используем (I.68) для описания процесса, идущего при $V = \text{const}$ ($dV = 0$), а в качестве второй независимой переменной выберем T. Тогда p окажется зависящим от T, т. е.: $dp = (\partial p/\partial T)_V dT$. Теперь из уравнения (I.68) следует:

$$C_p\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = C_V\, dT + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

или

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(I.69)}$$

Согласно уравнению (I.26) для любого обратимого процесса при отсутствии полезной работы ($w' = 0$):

$$dH = T\, dS + V\, dp. \qquad \text{(I.70)}$$

Применим это уравнение к изотермическому процессу, приняв за вторую независимую переменную p:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + V\, dp$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \qquad \text{(I.71)}$$

Из (I.69) и (I.71) получим:

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Отсюда и из уравнения (I.51) следует:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(I.72)}$$

Величину $(\partial p/\partial T)_V$ для твердых и жидких тел непосредственным опытом измерить не удается. Ее можно в уравнении (I.72) заменить другой, доступной прямому измерению величиной, пользуясь известным в математике соотношением для функции двух независимых переменных $f(T, p, V) = 0$, а именно:

$$(\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_p (\partial V/\partial p)_T = -1.$$

Отсюда:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}.$$

Теперь уравнение (I.72) можно представить в виде:

$$C_p - C_V = -\frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}, \qquad \text{(I.73)}$$

где в правой части находятся величины, доступные прямому экспериментальному определению. Заменим производные от объема по температуре и давлению их выражениями через *коэффициенты термического расширения* и *изотермического сжатия*:

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{V}}\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \beta = -\frac{1}{\tilde{V}}\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial p}\right)_T,$$

где $\tilde{V}$ — молярный объем тела при T и p.

Тогда из (I.73):

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = \tilde{V}T\alpha^2/\beta. \qquad \text{(I.74)}$$

Это уравнение для 1 моль вещества позволяет из экспериментально измеренных $\tilde{C}_p$, $\tilde{V}$, α и β вычислить молярную теплоемкость этого вещества $\tilde{C}_V$, очевидно $\tilde{C}_p \geqslant \tilde{C}_V$.

Для идеального газа уравнение (I.73) [или (I.74)] дает ранее выведенное равенство (I.21). Для большинства твердых и жидких тел разность $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V$ при обычных температурах мала. Для металлов она лежит в пределах 0,4—1,0 Дж/моль·К.

I.4.6. Химические реакции

Применим полученные соотношения к материальной системе, рассмотренной ранее, в которой может протекать химическая реакция (I.14). Для бóльшей определенности представим себе, что в данный момент в системе присутствуют все вещества (как исходные, так и конечные) и исчезновение начальных веществ в количестве ν_A, ν_B и т. д. моль (за один *пробег реакции*) и появление ν_L, ν_M и т. д. моль конечных веществ не изменит состояние этих веществ, т. е. их температуру, давление, концентрацию *.

* Несмотря на то, что в системе протекает процесс и *количества* веществ, участвующих в реакции, изменяются, *концентрации* их могут оставаться постоянными, если рассматривается достаточно большая система.

Обозначим энергию Гиббса 1 моль любого конечного или исходного вещества через $\tilde{G}_i$, где i — символ вещества. Энергия Гиббса, так же как и энтальпия, величина экстенсивная, т. е. она тем больше, чем больше масса вещества. Поэтому общая энергия Гиббса при одном пробеге реакции (I. 14) составит:

для всех исчезающих исходных веществ —

$$G_1 = \nu_A \tilde{G}_A + \nu_B \tilde{G}_B + \ldots;$$

для всех возникших конечных веществ —

$$G_2 = \nu_L \tilde{G}_L + \nu_M \tilde{G}_M + \ldots.$$

Приращение энергии Гиббса системы за один пробег реакции (при постоянстве состава системы, $T = \text{const}$, $p = \text{const}$) будет:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (\nu_L \tilde{G}_L + \nu_M \tilde{G}_M + \ldots) - (\nu_A \tilde{G}_A + \nu_B \tilde{G}_B + \ldots) = \sum_i \nu_i \tilde{G}_i, \qquad \text{(I. 75)}$$

где Σ означает сумму стольких слагаемых, сколько имеется всех веществ (конечных и исходных); символ ν_i относится к стехиометрическим коэффициентам как исходных, так и конечных веществ и означает *приращение* числа моль веществ при реакции; следовательно, для конечных веществ $\nu_i > 0$, а для исходных $\nu_i < 0$.

Аналогичным образом при химической реакции приращения составят:

энтропии —

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_i \nu_i \tilde{S}_i; \qquad \text{(I. 76)}$$

энтальпии (теплота реакции) —

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i. \qquad \text{(I. 77)}$$

Применяя уравнения (I. 49), (I. 53), (I. 54) к конечным и исходным веществам и вычитая соответствующие выражения друг из друга, а также учитывая уравнения (I. 75), (I. 76) и (I. 77), получим уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad \text{(I.78)}; \qquad \Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_p; \qquad \text{(I. 79)}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}; \quad \text{(I.80)}; \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S. \qquad \text{(I. 81)}$$

Это — основные уравнения химической термодинамики.

Для расчетов энтропии веществ можно пользоваться соотношениями, вытекающими из уравнения (I. 23) для обратимых процессов. Для обратимого перехода вещества из одного состояния в другое при T и $p = \text{const}$ (испарение, плавление, аллотропные и полиморфные превращения) из уравнения (I. 23) получаем:

$$\Delta \tilde{S} = \lambda/T, \qquad \text{(I. 82)}$$

где ΔS — приращение энтропии при превращении (разность энтропий одного моль вещества в конечном и исходном состояниях при одних и тех же температуре и давлении); $\lambda = H_2 - H_1$ — молярная теплота превращения; H_2, H_1 — молярная энтальпия вещества в двух равновесных состояниях; T — температура равновесия двух состояний вещества при данном давлении (температура превращения).

При обратимом нагревании вещества при $p = \text{const}$ приращение энтропии согласно (I. 12), (I. 23) и равенству $dH = q$ составит:

$$dS = q/T = dH/T = C_p\, dT/T$$

или

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT/T = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, d \ln T. \qquad \text{(I. 83)}$$

С помощью уравнений (I. 82) и (I. 83) можно рассчитать приращение энтропии любого вещества при его нагревании, если известны для этого вещества теплоты всех превращений, которые происходят в изучаемом интервале температур, и известна зависимость теплоемкости вещества в каждом из агрегатных состояний от температуры.

I. 4.7. Химическое сродство

Если в закрытой (в материальном отношении) системе самопроизвольно протекает химическая реакция при T, $p = \text{const}$, причем не совершается полезная работа ($w' = 0$), то по второму началу термодинамики энергия системы согласно уравнению (I. 43) должна уменьшаться: $dG < 0$, поскольку самопроизвольная реакция идет необратимо.

Такая реакция не может сопровождаться возрастанием энергии Гиббса системы. Если исходные и конечные вещества в системе находятся в химическом равновесии, т. е. протекание реакции равновероятно в прямом и обратном направлении, то, согласно (I. 44): $dG = 0$.

Если мы отнесем приращение энергии Гиббса системы не к бесконечно малому протеканию реакции, а к полному пробегу реакции (I. 14), т. е. к образованию ν_L моль вещества L, ν_M моль вещества M и т. д., причем состояние каждого вещества остается неизменным *, то вместо уравнений (I. 43) и (I. 44) можно написать:

$$\Delta G \leqslant 0. \qquad \text{(I. 84)}$$

Таким образом, для изотермо-изобарного протекания реакций без совершения системой полезной работы (T, $p = \text{const}$, $w' = 0$) мы можем сформулировать следующие условия:

* Эта неизменность состояния каждого вещества во время протекания реакции означает, что парциальное давление, концентрация, удельный или парциальный молярный объем и другие свойства всех участвующих в реакции веществ сохраняются неизменными на протяжении всего пробега реакции.

химическая реакция может протекать в прямом направлении (самопроизвольно), если —

$$\Delta G < 0 \text{ — условие возможности реакции,} \qquad (I.85)$$

реакция не может протекать в прямом направлении (но может протекать в обратном направлении), если —

$$\Delta G > 0 \text{ — условие невозможности реакции;} \qquad (I.86)$$

система находится в равновесии по отношению к данной реакции, если —

$$\Delta G = 0 \text{ — условие химического равновесия.} \qquad (I.87)$$

Таким образом, величина ΔG определяет возможность протекания химических реакций в системе и состояние химического равновесия, поэтому ее называют *химическим сродством* *.

Важнейшие законы химического сродства выражаются уравнениями (I.78)—(I.81), (I.85)—(I.87). Уравнения (I.79)—(I.81) выражают зависимость химического сродства от температуры.

Тогда, когда протекание химической реакции сопровождается полезной работой, совершаемой системой, изменение энергии Гиббса системы подчиняется уравнению (I.47). Если в системе при этом T и $p = \text{const}$, то уравнение (I.47) переходит в уравнение (I.42): $dG \leqslant -w'$ или $-dG \geqslant w'$. Применяя уравнение (I.42) к полному пробегу реакции, мы можем представить его в конечном виде:

$$-\Delta G \geqslant W' \quad \text{или} \quad \Delta G \leqslant -W'. \qquad (I.88)$$

Отсюда следует, что при изотермо-изобарных реакциях полезная работа может производиться только за счет химического сродства и не может превышать его. Максимального значения полезная работа достигает при обратимом протекании реакции, когда:

$$\Delta G = -W' \quad \text{или} \quad -\Delta G = W'. \qquad (I.89)$$

При необратимом ходе реакции полезная работа, производимая системой, будет меньше убыли энергии Гиббса.

Уравнением (I.89) можно воспользоваться для измерения химического сродства: для этого нужно заставить химическую реакцию протекать в условиях равновесия (при T, $p = \text{const}$) и измерить совершаемую системой полезную работу. Эта максимальная полезная работа, взятая со знаком минус, согласно уравнению (I.89), равняется химическому сродству ΔG.

Примером такого протекания химических реакций может служить реакция в обратимом гальваническом элементе, работающем за счет некоторого химического процесса. Если электродвижущую силу (э. д. с.) элемента E уравновесить внешней разностью потенциалов, то система будет находиться в равновесии. Ничтожное изменение внешней разности потенциалов (в ту или

* Иногда химическим сродством называют противоположную величину: $-\Delta G$, т. е. не приращение, а убыль энергии Гиббса системы в результате реакции.

другую сторону от уравновешивающего значения) вызовет протекание очень слабого (в пределе бесконечно слабого) тока (в том или другом направлении), который будет производить полезную работу во внешней цепи (против внешней разности потенциалов), причем эта работа будет максимальной, так как процесс будет идти практически (а в пределе и строго) обратимо. Эта работа будет равна Eq, где q — количество электричества, прошедшего через гальванический элемент. В расчете на полный пробег реакции максимальная полезная работа составит EnF, где F — *число Фарадея*, а n — число эквивалентов, соответствующее одному пробегу реакции; следовательно:

$$\Delta G = -nFE. \qquad (I.90)$$

Этим методом с большой точностью измеряют химическое сродство таких реакций, которые можно заставить протекать в обратимом гальваническом элементе (подробней см. гл. IX).

I.4.8. Идеальные газы

Как уже было сказано при обсуждении применения первого начала к идеальным газам, эти газы подчиняются уравнениям (I.17)—(I.19).

Можно доказать, что две абсолютные шкалы температур — газовая (ϑ) и термодинамическая (T) — идентичны. Для этого запишем уравнения (I.17) и (I.18) в виде:

$$(\partial U/\partial V)_T = 0; \quad (I.91) \qquad pV = nf(T). \quad (I.92)$$

Из уравнения (I.6) путем дифференцирования получаем: $dH = dU + pdV + Vdp$. Подставляя это значение dH в уравнение (I.26), которое мы применим к обратимым изменениям состояния системы, находим:

$$dU = T\,dS - p\,dV - w'. \qquad (I.93)$$

Это общее уравнение в случае отсутствия полезной работы принимает вид:

$$dU = T\,dS - p\,dV. \qquad (I.94)$$

Рассматривая энтропию системы S как функцию температуры и объема, можно записать для любого изменения состояния системы:

$$dS = (\partial S/\partial V)_T\,dV + (\partial S/\partial T)_V\,dT. \qquad (I.95)$$

Из уравнений (I.94) и (I.95) следует:

$$dU = T(\partial S/\partial T)_V\,dT + [T(\partial S/\partial V)_T - p]\,dV. \qquad (I.96)$$

Применяя уравнение (I.96) к процессу, идущему при $T = \text{const}$, получаем:

$$dU = (\partial U/\partial V)_T\,dV = T(\partial S/\partial V)_T\,dV - p\,dV$$

или

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T - p. \qquad (I.97)$$

Уравнения (I.93) и (I.97) имеют общее значение для любой системы. Применим их к 1 моль какого-либо идеального

газа. Прежде всего из уравнений (I.97), (I.52) и (I.91) получим:

$$T\,(\partial S/\partial V)_T - p = T\,(\partial p/\partial T)_V - p = 0,$$

откуда $\partial p/p = \partial T/T$ (при $V = \text{const}$) или $p = Tf'(V)$.

Тогда для 1 моль идеального газа:

$$p = Tf'\,(V/n), \tag{I.98}$$

где $V/n = \vartheta$ — молярный объем газа, а $f'(V/n)$ — произвольная функция от этого объема (константа интегрирования).

Из уравнений (I.92) и (I.98) получаем:

$$p = \frac{n}{V} f\,(T) = Tf'\left(\frac{V}{n}\right)$$

или

$$\frac{f\,(T)}{T} = \frac{V}{n} f'\left(\frac{V}{n}\right). \tag{I.99}$$

Левая часть уравнения (I.99) содержит величины, зависящие только от аргумента T, а правая — только от аргумента V/n. Такое равенство возможно только в том случае, если $f(T) \sim T$ или

$$f\,(T) = kT, \tag{I.100}$$

а $f'(V/n) \sim n/V$.

Так как в уравнении (I.100) $f(T)$ — универсальная функция, одинаковая для всех совершенных газов (независимо от их химической природы), то коэффициент пропорциональности в уравнении (I.100) представляет собой универсальную константу, также одинаковую для всех газов, но зависящую от выбора единицы измерения температуры. Из (I.100) и (I.92) имеем:

$$pV = nkT. \tag{I.100a}$$

Сравнение (I.100а) и (I.19) показывает, что произведение pV совершенно одинаково зависит и от газовой температуры ϑ, и от термодинамической T. Следовательно, обе абсолютные шкалы температур — газовая и термодинамическая — должны считаться идентичными, и при одинаковом выборе единицы измерения $k = R$. Теперь предыдущее уравнение можно записать так:

$$pV = nRT. \tag{I.101}$$

Можно в уравнениях (I.20) и (I.22) заменить газовую температуру термодинамической:

$$U = U_0 + C_V T = U_0 + n\tilde{C}_V T; \tag{I.102}$$

$$H = U_0 + C_p T = U_0 + n\tilde{C}_p T. \tag{I.103}$$

Рассматривая любые обратимые изменения состояния идеального газа, идущие без совершения полезной работы ($w'=0$), можем воспользоваться уравнением (I.26), из которого следует: $dS = dH/T - (V/T)\,dp$.

Подставляя сюда значение $dH = n\tilde{C}_p dT$, которое получается из уравнения (I. 103), и значение V/T из уравнения (I. 101) получаем:

$$dS = n\tilde{C}_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$S = S_0 + n\tilde{C}_p \ln T - nR \ln p, \qquad \text{(I. 104)}$$

где S_0 — константа интегрирования.

Из уравнений (I. 104), (I. 21) и (I. 101) легко получается другое уравнение для энтропии газа, вполне эквивалентное предыдущему:

$$S = S_0' + n\tilde{C}_V \ln T + nR \ln (V/n), \qquad \text{(I. 105)}$$

где $S_0' = S_0 - nR \ln R = \text{const}$.

Из этих уравнений следует, что энтропия газа увеличивается при возрастании его T и V и уменьшается с ростом p. Влияние температуры тем сильнее, чем больше молярная теплоемкость газа. Влияние увеличения V (или уменьшения p) не зависит от природы газа: при увеличении объема (уменьшении давления) в 10 раз, при $T = \text{const}$, энтропия 1 моль любого идеального газа увеличивается на 2,3026 $R = 4{,}574$ кал/К = = 19,14 Дж/К.

С помощью уравнений (I. 103), (I. 41) и (I. 104) можно найти зависимость энергии Гиббса идеального газа от температуры и давления:

$$G = U_0 + n\tilde{G}_p T - TS_0 - n\tilde{C}_p T \ln T + nRT \ln p. \qquad \text{(I. 106)}$$

Отсюда следует, что энергия Гиббса идеального газа достаточно сложно зависит от температуры и молярной теплоемкости газа. Изменение давления при $T = \text{const}$ влияет на ΔG идеального газа одинаково, а именно: энергия Гиббса 1 моль любого газа увеличивается на 2,3026RT при возрастании давления в 10 раз. Уравнения (I. 102)—(I. 104) и (I. 105) выражают основные термодинамические свойства совершенных газов.

Константа интегрирования S_0 [см. уравнение (I. 104)], пропорциональная количеству газа ($S_0 = n\tilde{S}_0$), зависит от природы газа.

Запишем уравнения для 1 моль идеального газа:

$$U/n = \tilde{U} = \tilde{U}_0 + \tilde{C}_V T; \qquad \text{(I. 107)} \qquad H/n = \tilde{H} = \tilde{U}_0 + \tilde{C}_p T; \qquad \text{(I. 108)}$$

$$S/n = \tilde{S} = \tilde{S}_0 + \tilde{C}_p \ln T - R \ln p; \qquad \text{(I. 109)}$$

$$\tilde{S} = \tilde{S}_0' + \tilde{G}_V \ln T - R \ln (V/n); \qquad \text{(I. 110)}$$

$$G/n = \tilde{G} = \tilde{U}_0 + \tilde{C}_p T - T\tilde{S}_0 - \tilde{C}_p T \ln T + RT \ln p. \qquad \text{(I. 111)}$$

В правой части уравнения (I. 111) сумма первых четырех слагаемых представляет собой функцию одной только температуры и не зависит от давления. Пятое слагаемое выражает зависимость молярной энергии Гиббса от давления (при $T =$ $=$ const). Обозначив сумму первых четырех слагаемых через $\mu^\circ(T)$:

$$\mu^\circ(T) = \tilde{U}_0 + \tilde{C}_p T - T\tilde{S}_0 - \tilde{C}_p T \ln T,$$

получим чрезвычайно важное для химической термодинамики соотношение

$$\tilde{G} = \mu^\circ(T) + RT \ln p, \qquad \text{(I. 112)}$$

которое выражает зависимость молярной энергии Гиббса идеального газа от концентрации молекул газа (в единице объема) при $T =$ const. Эта концентрация пропорциональна давлению, так как между молекулами идеального газа не существует никакого взаимодействия.

Однако во всех системах (кроме идеального газа) на энергию Гиббса оказывает влияние не только концентрация молекул, но и силы их взаимодействия. По этой причине для таких систем уравнение (I. 112) должно быть усложнено введением дополнительных слагаемых, которые учитывали бы межмолекулярное взаимодействие в системе.

I. 5. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМИ МАССАМИ ВЕЩЕСТВ

I. 5.1. Общие положения

До сих пор мы рассматривали *закрытые* системы, масса которых оставалась неизменной. Все взаимодействие их с внешним миром заключалось только в передаче энергии из системы к внешним телам (или обратно) путем теплообмена или производства работы. Теперь мы обратимся к очень важным для химии *открытым* системам, в которых может меняться количество какого-либо одного вещества или всех веществ путем добавления их к системе (или отнятия от нее). Вначале допустим, что наша система однородна (гомогенна). Это значит, что все вещества, входящие в систему, образуют одну фазу, т. е. однородный раствор (газообразный, жидкий или твердый), причем в любой части этого раствора его свойства одинаковы.

Все свойства такой системы, в том числе и ее энергия Гиббса, будут зависеть, очевидно, не только от давления и температуры, но также и от изменения количества каждого вещества — *компонента* — в системе *.

Предположим, что система находится при T, $p =$ const; она равновесна и содержит n_1 моль вещества 1, n_2 моль вещества 2 и т. д. до n_k моль вещества k (k — общее число всех компонентов в системе). Ее общая энергия Гиббса равна G.

* Изменение количества каждого компонента может происходить и в закрытой системе, если в ней протекают химические реакции.

Если количество каждого вещества (величина n_i) неизменно, то согласно уравнению (I. 44) $dG = 0$. Если же мы добавим к системе малое количество dn_i одного из компонентов, а именно: i, то энергия Гиббса системы должна увеличиться на dG. Если бы система состояла из одного компонента i, то, очевидно, энергия Гиббса системы увеличивалась бы на величину, равную энергии Гиббса dn_i моль вещества i при данных T и p:

$$dG = \tilde{G}_i\, dn_i,$$

где $\tilde{G}_i$ — энергия Гиббса 1 моль чистого вещества i.

В сложной системе свойства каждого вещества изменены по сравнению со свойствами чистого вещества вследствие межмолекулярного взаимодействия. Поэтому и энергия Гиббса 1 моль i-го вещества в системе будет не $\tilde{G}_i$, а иная. Тем не менее, если количество добавляемого в систему вещества dn_i очень мало по сравнению с количеством веществ, уже имеющихся в системе, то мы можем считать, что происходящее при этом возрастание энергии Гиббса пропорционально количеству добавленного вещества:

$$dG = \mu_i\, dn_i, \qquad \text{(I. 113)}$$

где μ_i — коэффициент пропорциональности.

Если к системе добавляются очень малые (бесконечно малые) количества всех компонентов (при T, $p = \text{const}$), то:

$$dG = \mu_1\, dn_1 + \mu_2\, dn_2 + \mu_3\, dn_3 + \ \ldots\ + \mu_k\, dn_k$$

или

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i\, dn_i. \qquad \text{(I. 114)}$$

Если при этом меняются также температура и давление, то общее приращение энергии Гиббса составит (I. 48)

$$dG = -S\, dT + V\, dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\, dn_i. \qquad \text{(I. 115)}$$

Уравнение (I. 115) относится к изменению состояния системы обратимым путем, когда это изменение представляет собой непрерывный ряд равновесных состояний. Если процесс изменения состояния системы протекает необратимо (в отсутствие равновесия), то взамен (I. 115) следует написать в соответствии с (I. 47):

$$dG < -S\, dT + V\, dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\, dn_i$$

или в общем случае изменения состояния (обратимого или необратимого):

$$dG \leqslant -S\, dT + V\, dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\, dn_i. \qquad \text{(I. 115а)}$$

Так как переменные T, p и все n_i можно менять произвольно, то их следует рассматривать как независимые аргументы функции состояния G, а величину dG — как полный дифференциал этой функции. Поэтому взамен уравнений (I. 49) и (I. 50), выведенных для закрытой системы, мы можем написать:

$$(\partial G/\partial T)_{p,\,n} = -S, \quad \text{(I. 116)}; \qquad (\partial G/\partial p)_{T,\,n} = V, \qquad \text{(I. 117)}$$

где индекс n означает постоянство количества всех веществ в системе.

Кроме того, из уравнения (I. 115) следует для каждого из k компонентов системы:

$$(\partial G/\partial n_i)_{T,\,p,\,n_1,\,n_2,\,\ldots,\,n_{i-1},\,n_{i+1},\,\ldots\,n_k} = (\partial G/\partial n_i)_{T,\,p,\,n-n_i} = \mu_i, \qquad \text{(I. 118)}$$

где индекс $n - n_i$ означает постоянство в системе количества каждого вещества, кроме i.

Это важное уравнение показывает, что коэффициент пропорциональности μ_i представляет собой так называемую *парциальную молярную* величину, а именно, парциальную молярную энергию Гиббса i-го компонента. Из уравнения (I. 118) следует, что μ_i можно рассматривать как пересчитанное на 1 моль i-го вещества приращение энергии Гиббса, происходящее при добавлении к гомогенной системе малого количества этого компонента.

Иными словами, мы можем считать, что μ_i представляет собой энергию Гиббса 1 моль i-го вещества, но не в свободном состоянии, а в том состоянии, в котором оно находится в системе (растворе) *. В отличие от величины G, которая является общим свойством всей системы, парциальная молярная величина μ_i — это энергия Гиббса только i-го компонента в данной системе и относится она к 1 моль этого компонента. Из уравнения (I. 118) видно, что величина μ_i, так же, как и энергия Гиббса, является функцией температуры, давления и состава фазы, но не экстенсивной, а интенсивной.

Величина μ_i — одна из важнейших характеристик химического поведения вещества в сложных (и простых) системах. Поэтому следует подробнее остановиться на ее свойствах.

I. 5.2. Химические потенциалы

Представим себе произвольную закрытую систему, содержащую k различных компонентов. Пусть система, которая может быть гетерогенной или гомогенной, находится при T, $p = \text{const}$. Разделим мысленно систему на две произвольные части, имеющие энергии Гиббса $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$: $G = G^{(1)} + G^{(2)}$.

Переведем из первой части системы dn_i моль i-го компонента во вторую часть, сохраняя все остальные компоненты, а также температуру и давление постоянными. При этом энергия

* Отсюда название «парциальная молярная» величина от лат. *partio* — делить, получать (свою часть).

Гиббса системы изменится на:

$$dG = dG^{(2)} + dG^{(1)} = \left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial n_i}\right)_{T,\ p,\ n-n_i} dn_i - \left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial n_i}\right)_{T,\ p,\ n-n_i} dn_i$$

или

$$dG = \left(\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}\right) dn_i. \qquad (I.119)$$

Здесь $\mu_i^{(2)}$ и $\mu_i^{(1)}$ — значения парциальных молярных энергий Гиббса i-го компонента во второй и первой частях системы; знак минус появился оттого, что мы принимаем dn_i за существенно положительную величину; ко второй части системы добавлено $+dn_i$ моль вещества, а к первой добавлено $-dn_i$ (отнято $+dn_i$).

Рассмотрим теперь два различных случая.

I. Компонент i в первой и второй частях системы не находится в равновесии, причем мы переместили dn_i моль его в направлении, которое соответствует направлению самопроизвольного неравновесного процесса. В этом случае согласно условию (I. 45а) и уравнению (I. 119):

$$dG = \left(\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}\right) dn_i < 0,$$

откуда:

$$\mu_i^{(2)} < \mu_i^{(1)}, \qquad (I.120)$$

так как $dn_i > 0$.

Уравнение (I. 120) показывает, что:

в неравновесной системе самопроизвольное перемещение любого вещества происходит в направлении от мест, где μ_i имеет более высокое значение $(\mu_i^{(1)})$, к местам с меньшим значением $(\mu_i^{(2)})$.

II. Компонент i в обеих частях системы находится в равновесии. В этом случае согласно условию (I. 45в) и уравнению (I. 119) при перемещении dn_i моль i-го вещества должно быть:

$$dG = \left(\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}\right) dn_i = 0,$$

откуда:

$$\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}. \qquad (I.121)$$

Уравнение (I. 121) показывает, что:

в равновесной системе величина μ_i должна во всех частях ее иметь одинаковое значение.

Таким образом, величина μ_i обладает свойствами потенциала. Это особенно ясно из следующего сопоставления ее свойств со свойствами электрического потенциала:

движение электричества всегда происходит от более высокого значения электрического потенциала к более низкому;	движение какого-либо i-го химического вещества в системе всегда происходит от более высокого значения μ_i к более низкому;
равновесие характеризуется равенством электрического потенциала во всех частях проводящей системы.	равновесие i-го химического вещества характеризуется равенством значений μ_i во всех частях системы.

Поэтому Гиббс и назвал эту парциальную молярную величину i-го вещества, т. е. величину μ_i, *химическим потенциалом* этого вещества. Как видно из предыдущего, основные свойства химического потенциала какого-либо вещества в системе заключаются в том, что при $T, p = \text{const}$:

всякое вещество стремится перемещаться из мест, где его химический потенциал больше, в места, где он меньше;

химическое вещество находится в равновесии, если во всех частях системы его химический потенциал одинаков.

Эти положения позволяют рассматривать — по *Льюису* — химический потенциал как меру стремления вещества к рассеянию из занимаемого им пространства. Стремление это обусловлено тепловым движением молекул, а равновесие в этом отношении представляет собой равенство чисел перемещающихся за единицу времени молекул вещества в двух противоположных направлениях.

Стремление вещества рассеиваться из системы, а значит, и его химический потенциал должны зависеть от двух факторов (при $T, p = \text{const}$):

от числа молекул вещества в единице объема (его концентрации), так как чем больше это число, тем больше число молекул может, при прочих равных условиях, покинуть этот объем за единицу времени вследствие теплового движения;

от взаимодействия молекул данного вещества с окружающей средой, т. е. со всеми молекулами, находящимися в данной фазе, в том числе и с другими молекулами этого же вещества: чем более сильно это взаимодействие, т. е. чем прочнее связаны молекулы вещества со средой, тем менее они способны рассеиваться из данной среды и тем меньше будет химический потенциал этого вещества.

В идеальных газах стремление к рассеянию зависит только от первого фактора, так как в них нет межмолекулярного взаимодействия.

Для чистого вещества, очевидно, химический потенциал равен просто его молярной энергии Гиббса; для i-го идеального газа (отмечен *) мы можем воспользоваться уравнением (I. 112)

$$\mu_i^* = \tilde{G}_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i. \qquad \text{(I. 122)}$$

Это же уравнение может быть применено к i-у газу в смеси идеальных газов, причем p_i будет тогда обозначать парциальное давление газа в смеси. Слагаемое $RT \ln p_i$ в уравнении (I. 122) выражает влияние первого фактора на химический потенциал вещества, когда оно не имеет свойств идеального газа.

Уравнению (I. 122) можно придать другой вид, введя в него объемную молярную концентрацию $c_i = n_i/V$ и воспользовавшись уравнением (I. 101), которое в данном случае имеет вид:

$p_i V = n_i RT$. Тогда:

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ(T) + RT \ln c_i + RT \ln RT = \mu_i^{\circ\prime}(T) + RT \ln c_i. \qquad \text{(I. 123)}$$

В уравнениях (I. 122) и (I. 123) постоянные $\mu_i^\circ(T)$ и $\mu_i^{\circ\prime}(T)$ — функции температуры, независящие от общего давления в системе. Эти изотермические постоянные * представляют собой то значение, которое будет иметь при данной температуре химический потенциал i-го идеального газа, когда его парциальное давление станет равным единице (или когда его объемная концентрация $c_i = 1$). Величину μ_i° (или $\mu_i^{\circ\prime}$) называют *стандартным химическим потенциалом* вещества.

Выше было показано [см. уравнение (I. 118)], что химический потенциал i-го компонента любой фазы есть частная производная от энергии Гиббса этой фазы по количеству в ней i-го компонента при постоянстве температуры, давления и количества каждого из компонентов, кроме i-го: $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,\, p,\, n-n_i}$.

Нетрудно показать, что эту величину можно выразить также через производные от других функций при условии постоянства соответствующих параметров:

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,\, P,\, n-n_i} = (\partial F/\partial n_i)_{T,\, V,\, n-n_i} = (\partial U/\partial n_i)_{S,\, V,\, n-n_i} = (\partial H/\partial n_i)_{S,\, p,\, n-n_i}. \qquad \text{(I. 123a)}$$

Это следует из уравнений (I. 115), (I. 116), (I. 41) и (I. 56), которые приводят к равенствам:

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i; \qquad dF = -S\,dT - p\,dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i;$$
$$dH = T\,dS + V\,dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i; \qquad dU = T\,dS - p\,dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i. \qquad \text{(I. 124)}$$

Функции U, H, F и G называют *характеристическими* функциями состояния. Под ними подразумеваются такие функции, через которые и через производные которых можно выразить в явном виде все термодинамические свойства системы (давление, температуру, энтропию, химические потенциалы и др.). Эти функции являются характеристическими только при правильном выборе независимых переменных для каждой из них, т. е. $U(V, S)$; $H(p, S)$; $F(T, V)$ и $G(T, p)$:

$$(\partial U/\partial S)_{V,\, n} = (\partial H/\partial S)_{p,\, n} = T; \qquad (\partial U/\partial V)_{S,\, n} = (\partial F/\partial V)_{T,\, n} = -p;$$
$$(\partial G/\partial T)_{p,\, n} = (\partial F/\partial T)_{V,\, n} = -S; \qquad (\partial G/dp)_{T,\, n} = (\partial H/\partial p)_{S,\, n} = V. \qquad \text{(I. 124a)}$$

---

* В дальнейшем для простоты будем, как правило, писать μ_i° вместо $\mu_i^\circ(T)$.

I. 6. ПРАВИЛО ФАЗ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Рассмотрим прежде всего такую равновесную систему, в которой жидкий раствор находится в равновесии с различными другими фазами (газообразной, твердыми и жидкими). Последние могут, в свою очередь, быть растворами, но могут состоять и из чистых веществ.

Примеры таких систем: насыщенный раствор соли в равновесии с твердой солью; раствор в равновесии с его паром; насыщенный раствор в равновесии с твердой солью и паром; насыщенный водный раствор в равновесии с твердой солью и льдом (эвтектическая система); та же система + пар; равновесная система: водный раствор этилового эфира + раствор воды в этиловом эфире + пар и т. п. Условием равновесия любых двух фаз в таких системах при T, $p = \text{const}$ является равенство химических потенциалов всех компонентов в них:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}; \quad \ldots \quad \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)},$$

где индексы (1) и (2) относятся к соответствующим фазам.

Число таких уравнений равно числу компонентов системы k. Это утверждение нуждается в следующих пояснениях.

I. Если две равновесные фазы состоят из веществ, практически нерастворимых друг в друге, например бензол и вода, то трудно говорить о свойствах (в частности, о химическом потенциале) вещества, которого в данной фазе практически нет (например, о свойствах бензола в воде). Однако надо иметь в виду, что принципиально нерастворимых веществ нет, и всегда можно представить себе, что при равновесии двух фаз молекулы каждого вещества имеют конечную вероятность нахождения в каждой фазе, хотя во многих случаях эта вероятность может быть крайне малой. В частности, Коновалов экспериментально доказал, что при равновесии бензол в фазе воды имеет тот же химический потенциал (парциальное давление пара), что и в фазе бензола.

II. В системе может быть много различных родов молекул, не все из которых следует принимать за компоненты. Например, в воде, кроме молекул H_2O, присутствуют в различной степени ассоциированные молекулы, ионы водорода и гидроокисла, в различной степени гидратированные, а также молекулы, содержащие изотопы водорода и кислорода. Тем не менее все эти молекулы в сумме составляют один компонент — воду, которая входит в состав сложных фаз в виде одного компонента. Примем, что:

число компонентов системы есть *наименьшее* число веществ, через массы которых можно выразить количественно состав каждой фазы.

Примеры. 1. Твердый хлорид аммония в равновесии с его паром (при повышенной температуре). Несмотря на то, что пар хлорида аммония

диссоциирован и состоит из аммиака и хлороводорода, эту систему следует считать однокомпонентной, так как брутто-состав той и другой фазы соответствует 100 % NH_4Cl.

2. Карбонат кальция, частично разложившийся при высокой температуре на оксиды кальция и углерода(IV). В этой системе три вещества ($CaCO_3$, CaO и CO_2) образуют три фазы: две твердых ($CaCO_3$ и CaO) и одну газовую (CO_2). Здесь мы должны принять два компонента, так как достаточно двух веществ (CO_2 и CaO), чтобы выразить состав каждой фазы: газовая фаза — 100 % CO_2; твердая фаза — оксид кальция — 100 % CaO; твердая фаза — карбонат кальция — 50 % CO_2 и 50 % CaO.

Уравнения типа $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$; ...; $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}$ могут быть составлены для каждой пары фаз, а именно: для фаз 1—2, 2—3, 3—4, ..., $(r-1)-r$, где r — число различных фаз в системе. Всего таких пар будет $r-1$, а число уравнений указанного типа для системы будет $(r-1)k$. Так как химические потенциалы всех компонентов являются в каждой фазе функцией состава фазы, т. е. концентраций компонентов в фазе, а также температуры и давления, то эти $(r-1)k$ уравнений связывают между собой концентрации компонентов во всех фазах, а также температуру и давление. Число концентраций в каждой фазе следует считать на единицу меньшим числа компонентов $(k-1)$, так как нас интересуют сейчас лишь относительные концентрации компонентов. По этой причине можно концентрацию одного из компонентов или сумму концентраций всех компонентов в каждой фазе принять за единицу. Обычно принимают второе условие, т. е. выражают концентрацию в виде молярных долей (мол. доли) x_i:

$$x_i = \frac{c_i}{c_1 + c_2 + \ldots + c_k} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k}. \qquad (I.\,125)$$

Следовательно, общее число переменных концентраций (мол. долей) во всех фазах системы будет $(k-1)r$.

Найдем теперь число *независимых переменных*, определяющих состояние системы. Переменными, характеризующими состояние системы, кроме температуры и давления, мы можем считать концентрации компонентов во всех фазах. Таким образом, всего переменных будет $(k-1)r+2$. Не все эти переменные являются независимыми, так как их связывают, как мы видели, $(r-1)k$ уравнений типа $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}$. Число независимых переменных, или *вариантность системы* f, получится, если мы из общего числа переменных вычтем число связывающих их уравнений:

$$f = (k-1)r + 2 - (r-1)k$$

или

$$f = k + 2 - r. \qquad (I.\,126)$$

Это уравнение, введенное Гиббсом, есть уравнение *правила фаз* Гиббса. Оно имеет большое значение в химии, так как является систематизирующим принципом при рассмотрении равновесий в сложных системах, значительно облегчающим изучение свойств таких систем. Например, оно позволяет сразу дать

однозначный ответ на долгое время остававшийся спорным вопрос: зависит ли растворимость твердых веществ в жидкостях только от температуры или также и от давления? В этой системе две фазы (жидкий раствор и твердое вещество) и два компонента (растворитель и растворяемое вещество). Следовательно: $f = 2 + 2 - 2 = 2$, т. е. система дивариантна, и, следовательно, концентрация насыщенного раствора (растворимость) зависит от двух независимых переменных — температуры и давления.

Из правила фаз следует, что равновесная система, содержащая k компонентов, не может состоять более чем из $(k + 2)$ фаз. Если система простая (однокомпонентная), то максимальное число равновесных фаз может быть три (например, жидкость — пар — твердое тело или жидкая фаза — две твердые полиморфные модификации).

На основании правила фаз различают следующие типы равновесных систем:

нонвариантные ($f = 0$; $r = k + 2$);
моновариантные ($f = 1$; $r = k + 1$);
дивариантные ($f = 2$; $r = k$);
тривариантные ($f = 3$; $r = k - 1$) и т. д.

Свойства нонвариантных систем могут быть графически изображены точкой на координатной плоскости (в качестве координат можно взять любые два свойства системы). Свойства моновариантных систем можно изобразить кривой на координатной плоскости, дивариантных — поверхностью в трехмерном пространстве.

I. 7. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

I. 7.1. Общие положения

Особый интерес представляют равновесия гомогенных, т. е. однофазных систем. По аналогии с механикой обычно различают устойчивое и неустойчивое равновесие. Если равновесие устойчиво, то система, выведенная из него путем некоторого внешнего воздействия на нее, вновь возвращается в исходное состояние, как только это воздействие будет прекращено. Если равновесие неустойчиво, то система, выведенная из него, продолжает все дальше самопроизвольно отклоняться от этого состояния до тех пор, пока она не придет в новое, теперь уже устойчивое, равновесие.

Равновесие может быть трех типов.

Система, устойчива относительно сколь угодно больших изменений состояния, называется *стабильной* (абсолютно устойчивой).

Система возвращается в исходное состояние, если нарушение ее состояния было небольшим, но необратимо изменяет свое состояние при более значительном смещении; такое состояние системы называют *метастабильным*. Примерами метастабильных

однородных систем являются переохлажденный пар, перегретая жидкость, пересыщенный раствор. При внесении «затравки» в такую фазу, она разделяется на две фазы. Образовавшаяся двухфазная система является стабильной, в отличие от метастабильной однофазной системы.

Система переходит в новое состояние (гетерогенное) при любом сколь угодно малом нарушении ее состояния. Такая система называется *лабильной* или абсолютно неустойчивой. Лабильное состояние может осуществляться лишь как мгновенное переходное состояние в непрерывном процессе, который протекает в системе.

I.7.2. Закрытые системы

Под закрытыми системами понимаются такие, в которых отсутствует обмен материальными частицами с внешней средой (системы с постоянными массами). Такая система может обратимо или необратимо взаимодействовать с внешней средой посредством процессов теплопереноса, или совершая работу того или иного вида против внешних сил. Кроме того, внутри такой системы возможно перераспределение вещества между ее частями, например, однородная система может разделиться на две (или больше) сосуществующие фазы. При этом в системе в целом общая масса вещества не изменится. Отдельные фазы такой системы можно рассматривать как системы открытые. К закрытым системам можно применять общие уравнения термодинамики типа (I. 115) или (I. 115а), но в них нужно считать все величины $n(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ постоянными, а величины $dn_i = 0$.

Рассматривая состояние какой-либо материальной системы, мы считаем, как уже упоминалось, что в системе имеется равновесие между любыми ее частями, а также с внешней средой при заданных условиях. Уравнение (I. 39) представляет собой одну из формулировок *принципа равновесия Гиббса* закрытой материальной системы, находящейся в адиабатической изоляции от внешней среды, а уравнение (I. 45) — другую его формулировку (для других условий). Равноценные условия равновесия можно сформулировать и с помощью других характеристических функций.

Рассмотрим детально условия устойчивости однородной закрытой материальной системы, т. е. условия, при которых состояние системы в виде одной фазы является более устойчивым, чем состояние ее в виде двух сосуществующих фаз. К любому бесконечно малому процессу, происходящему в такой системе можно применить соотношение (I. 26а), в котором примем $w' = 0$. Напишем это уравнение в форме:

$$dU \leqslant T\,dS - p\,dV.$$

Если закрытая материальная система не находится в состоянии равновесия (например, в разных частях ее темпера-

тура, плотность вещества или химические потенциалы компонентов не одинаковы), то в ней будут протекать некоторые самопроизвольные (следовательно, необратимые) процессы, при которых внутренняя энергия системы будет изменяться в соответствии с приведенным неравенством: $dU < TdS - pdV$.

Отсюда следует, что если система находится в условиях S, $V = \text{const}$, то любой самопроизвольный процесс, совместимый с указанными условиями, приводит к уменьшению внутренней энергии системы. Это уменьшение будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет состояния равновесия, при котором для любых изменений состояния системы, совместимых с заданными условиями:

$$\delta U = 0. \qquad (I.127)$$

Это уравнение можно рассматривать как условие достижения внутренней энергией системы минимального значения при заданных условиях. Равновесие системы в этом случае является вполне устойчивым, так как любое нарушение состояния системы (при S, $V = \text{const}$) приведет к увеличению фактора, вызвавшего нарушение состояния, система вернется в исходное состояние минимума внутренней энергии.

Однако, условие (I.127) в принципе можно рассматривать и как условие максимума внутренней энергии системы. Тогда любое нарушение состояния системы (с соблюдением заданных условий) поведет к уменьшению ее внутренней энергии, т. е. к самопроизвольному процессу, который в соответствии со вторым началом термодинамики будет уводить систему все дальше от начального состояния до тех пор, пока не будет достигнуто стабильное состояние.

Таким образом, состояние, соответствующее максимуму внутренней энергии, является лабильным состоянием, в котором однофазная система существовать не может. В ней должен произойти необратимый процесс разделения на две фазы, причем внутренняя энергия всей новой двухфазной системы будет меньше внутренней энергии исходной однофазной системы (при тех же общих значениях энтропии и объема системы).

Из сказанного следует, что состояние системы будет устойчивым, если условие равновесия (механического) (I.127) будет соответствовать наименьшему, а не наибольшему значению внутренней энергии системы. Аналогичным образом, из рассмотрения кривой $U(S)$ при $V = \text{const}$ можно показать, что условию термической устойчивости равновесия соответствует минимальное значение внутренней энергии при сохранении $V = \text{const}$.

Следовательно, условия устойчивости равновесия закрытой системы можно записать в виде неравенств:

$$(\partial^2 U/\partial V^2)_S > 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 U/\partial S^2)_V > 0 \qquad (I.128)$$

Таким образом, если в однофазной системе выполняются условия (I.127) и (I.128), то она стабильна. Если же в ней

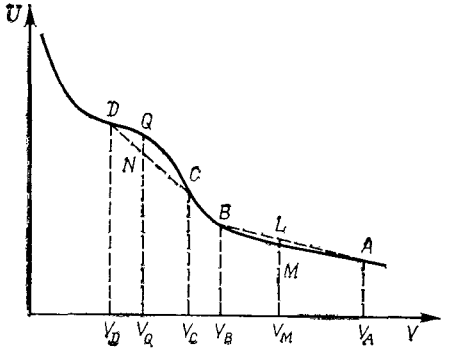


Рис. I. 5. Зависимость внутренней энергии от молярного объема гомогенной системы, находящейся в устойчивом (*BA*) и неустойчивом (*CD*) состояниях.

выполняются противоположные условия: $(\partial^2 U/\partial V^2)_S < 0$ и $(\partial^2 U/\partial S^2)_V < 0$, то эта система самопроизвольно разделится на две равновесные фазы, так как рассматриваемый процесс соответствует уменьшению внутренней энергии при постоянстве суммарного состава системы.

Рассмотренные соотношения можно наглядно иллюстрировать графически. На рис. I. 5 сплошной кривой представлена зависимость внутренней энергии от объема при $S = \text{const}$ для некоторой закрытой однофазной системы. Предполагается, что функция $U(V)$ непрерывна и можно взять первую и вторую производные во всем рассматриваемом интервале значений аргумента V. Подобная непрерывная зависимость существует, например, для газа, который может быть (в принципе) переведен непрерывным адиабатическим сжатием в состояние жидкости без разделения на две фазы.

Пусть кривая *AMBCD* на рис. I. 5 относится к 1 моль вещества. Эта кривая должна быть монотонно убывающей с увеличением объема, так как по уравнению (I. 124а): $(\partial U/\partial V)_S = -p < 0$. Остановимся сначала на участке *AB* кривой $U(V)$. Этот участок является выпуклым к оси абсцисс. Следовательно, на нем $(\partial^2 U/\partial V^2)_S > 0$.

Пусть фигуративные точки *A*, *B*, *M* соответствуют значениям внутренней энергии 1 моль однофазных систем U_A, U_B и U_M. Сравним внутреннюю энергию однофазной системы в точке $M(U_M)$ с внутренней энергией такой двухфазной системы, которая имеет тот же объем V_M и то же общее количество вещества (1 моль), но составлена из соответствующих количеств двух фаз, отвечающих по составу точкам *A* и *B*. Иначе говоря, сравним внутреннюю энергию однофазной системы U_M с внутренней энергией двухфазной системы (U_L), которую мы мысленно можем образовать из однофазной системы. Очевидно, $U_L > U_M$.

Таким образом, двухфазная система в той области значений объема системы, в которой функция $U(V)$ выпукла к оси абсцисс, будет неустойчива, а устойчивым состоянием системы является ее состояние в виде одной фазы.

Если же мы рассмотрим область объемов, в которой кривая $U(V)$ вогнута к оси абсцисс, например, отрезок кривой *CD*, то, рассуждая аналогично предыдущему, мы увидим, что внутренняя энергия однофазной системы U_Q больше, чем внутренняя

энергия образовавшейся из нее двухфазной системы U_N: $U_Q > U_N$.

В этой области объемов однофазная закрытая система будет самопроизвольно разделяться на две фазы.

Условиям устойчивости равновесия системы можно придать иные формы. Так, из уравнений (I. 124а), взяв вторую производную от U по V при n_i, $S = \text{const}$, получим условия, так называемой, механической устойчивости систем:

$$(\partial^2 U/\partial V^2)_S = -(\partial p/\partial V)_S > 0 \quad \text{или} \quad (\partial V/\partial p)_S < 0. \qquad \text{(I. 129)}$$

Это условие означает, что при адиабатическом изменении состояния замкнутой системы ее объем и давление изменяются антибатно (в противоположных направлениях). Из уравнений (I. 124а), (I. 13) и (I. 128) получается:

$$T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial U/\partial T)_V (\partial T/\partial S)_V = C_V (\partial T/\partial S)_V;$$
$$(\partial^2 U/\partial S^2)_V = (\partial T/\partial S)_V = T/C_V > 0$$

или

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T > 0. \qquad \text{(I. 130)}$$

Это — так называемое *условие термической устойчивости* систем, которое означает, что при изохорных процессах в замкнутой системе ее энтропия S и температура T изменяются всегда симбатно (в одинаковых направлениях).

Можно вывести также ряд других положений относительно условий устойчивости систем. Одно из таких положений — *принцип антибатности* изменений давления и объема системы при изотермическом изменении состояния системы — был использован Коноваловым для вывода закона, связывающего изменение состава пара раствора с изменением общего давления пара и носящего название *закона Коновалова* (см. гл. V).

Термические и механические критерии устойчивости гомогенной системы могут быть получены также для условий, легко реализуемых в опыте.

Энтальпия и энергия Гельмгольца при соответствующих закрепленных параметрах, также как и внутренняя энергия при S, $V = \text{const}$, имеют в равновесном состоянии минимальные значения. Применив к этим функциям состояния рассуждения, приведенные выше для внутренней энергии, можно получить условия устойчивости в следующих формах:

$$(\partial^2 H/\partial S^2)_p > 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 F/\partial V^2)_T > 0. \qquad \text{(I. 131)}$$

Из неравенств (I. 131) с учетом (I. 124а) следует:

$$(\partial T/\partial S)_p > 0 \quad \text{или} \quad (\partial S/\partial T)_p > 0; \qquad \text{(I. 132)}$$

или с учетом (I. 83):

$$C_p > 0 \qquad \text{(I. 133)}$$
$$-(\partial p/\partial V)_T > 0 \quad \text{или} \quad (\partial p/\partial V)_T < 0. \qquad \text{(I. 134)}$$

Таким образом, для стабильной фазы теплоемкость при $p = \text{const}$ всегда положительна, а коэффициент изотермического сжатия — отрицателен.

I.7.3. Условия устойчивости материальных систем относительно изменения состава

Открытая материальная система (или система с переменными количествами компонентов) может взаимодействовать с окружающей средой не только посредством рабочих или тепловых «откликов», но также получая от нее (или отдавая ей) те или иные количества веществ, входящих в состав системы. Пусть некоторая закрытая материальная система содержит k различных веществ и находится в условиях T, $p = \text{const}$. Обозначим через G энергию Гиббса всей системы. Выделим в этой системе мысленно некоторую часть (1), которую будем рассматривать как открытую систему с энергией Гиббса G_1, а остальную часть закрытой системы (2) будем считать внешней средой, имеющей энергию Гиббса G_2: $G = G_1 + G_2$.

Пусть обе системы находятся при T, $p = \text{const}$ между собой в равновесии, условием которого является уравнение (I.44): $dG = 0$. Нарушим равновесие, переместив небольшое количество dn_i моль i-го вещества из открытой системы (1) во внешнюю среду (2) (сохраняя T, $p = \text{const}$). Тогда нарушается равенство химических потенциалов i-го компонента в обеих фазах, и между ними возникнет очень малая разность: $\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)} \leqq 0$.

Если первоначальное равновесие в системе было устойчивым, то после устранения причины, вызвавшей перемещение i-го вещества, система должна вернуться в исходное состояние. Рассмотрим два случая.

I. Свойства открытой системы таковы, что при удалении из нее dn_i моль i-го компонента (т. е. при соответствующем уменьшении его концентрации в открытой системе) его химический потенциал в системе увеличивается:

$$(\partial \mu_i / \partial n_i)_{T,\, p,\, n-n_i} < 0. \qquad \text{(I.135)}$$

Тогда химический потенциал этого компонента в открытой системе (1) после нарушения равновесия увеличится, а в окружающей среде (2), наоборот, уменьшится. В результате окажется $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$*. Согласно (I.120) при этом будет развиваться самопроизвольный процесс дальнейшего перехода i-го компонента во внешнюю среду. И открытая система, и внешняя среда будут все больше удаляться от начального состояния в противоположных направлениях. В результате система разделится на два сосуществующих слоя (фазы), между которыми установится новое состояние равновесия, теперь уже устойчивого. Таким образом, условие (I.135) означает лабильность системы. Такая система в виде одной фазы существовать не может.

II. Свойства открытой системы таковы, что при удалении из нее dn_i моль i-го компонента химический потенциал его в си-

* Разность $\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}$ будет, очевидно, очень малой.

стеме уменьшается:

$$(\partial\mu_i/\partial n_i)_{T,\ p,\ n-n_i} > 0. \qquad \text{(I. 136)}$$

В этом случае перемещение компонента во внешнюю среду создает условие $\mu_i^{(2)} > \mu_i^{(1)}$ и после устранения причины перемещения i-го компонента, он, двигаясь в сторону меньшего значения его потенциала, вернет систему в исходное состояние. Следовательно, неравенство (I. 136) представляет собой критерий *устойчивости* состояния однофазной системы по отношению к ее составу. Принимая во внимание уравнение (I. 118), этот критерий можно записать в форме неравенства:

$$(\partial^2 G/\partial n_i^2)_{T,\ p,\ n-n_i} > 0. \qquad \text{(I. 137)}$$

Если принять, что суммарное число моль всех веществ в растворе постоянно, например, равно 1 моль, то $n_i = x_i$; следовательно, в этом случае, одна из концентрационных переменных станет зависимой величиной. Тогда при закреплении T и p и всех независимо меняющихся мол. долей, кроме одной:

$$(\partial\mu_i/\partial x_i)_{T,\ p,\ x_j \neq i} > 0 \quad \text{(I.138)} \quad \text{и} \quad (\partial^2 G/\partial x_i^2)_{T,\ p,\ x_j \neq i} > 0. \qquad \text{(I. 139)}$$

В случае бинарной системы задание значения одной из мол. долей равносильно полному определению состава раствора. Поэтому закрепление в качестве постоянных T и p вполне достаточно для формулировки условий устойчивости в форме:

$$(\partial\mu/\partial x)_{T,\ p} > 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 G/\partial x^2)_{T,\ p} > 0. \qquad \text{(I. 140)}$$

Таким образом, химический потенциал компонента с увеличением его мол. доли в области устойчивости гомогенного бинарного раствора должен увеличиваться.

Кривая зависимости энергии Гиббса от мол. доли для устойчивых гомогенных растворов при T, $p = \text{const}$ должна иметь положительную кривизну. Наличие на кривой участков с отрицательной кривизной означает, что в этой области должно происходить расслаивание однородного раствора на две фазы, различающиеся по составу.

I. 8. СВОДКА ОСНОВНЫХ СООТНОШЕНИЙ, ВЫТЕКАЮЩИХ ИЗ ПЕРВОГО И ВТОРОГО НАЧАЛ ТЕРМОДИНАМИКИ

I. 8.1. Закрытые системы

Характеристическими функциями являются

внутренняя энергия	$U(S, V)$
энтальпия	$H(S, p) = U + pV$
энергия Гельмгольца	$F(T, V) = U - TS$
энергия Гиббса	$G(T, p) = H - TS$

Приращения характеристических функций при бесконечно малых изменениях состояния закрытой материальной системы являются полными

дифференциалами этих функций:

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV; \quad & dH &= T\,dS + V\,dp; \\ dF &= -S\,dT - p\,dV; \quad & dG &= -S\,dT + V\,dp. \end{aligned} \tag{I. 141}$$

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} T &= (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_p; \quad & p &= -(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T; \\ V &= (\partial H/\partial p)_S = (\partial G/\partial p)_T; \quad & S &= -(\partial F/\partial T)_V = -(\partial G/\partial T)_p. \end{aligned} \tag{I. 142}$$

Накрест взятые производные в уравнениях (I. 141) *

$$\begin{aligned} (\partial T/\partial V)_T &= -(\partial p/\partial S)_V; \quad & (\partial T/\partial p)_S &= (\partial V/\partial S)_p; \\ (\partial S/\partial V)_T &= (\partial p/\partial T)_V; \quad & -(\partial S/\partial p)_T &= (\partial V/\partial T)_p. \end{aligned} \tag{I. 143}$$

В разделе I. 1.3 показано [уравнения (I. 12) и (I. 13)]: $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ и $(\partial H/\partial T)_p = C_p$.

Отсюда и из (I. 142) получается

$$T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial U/\partial T)_V\,(\partial T/\partial S)_V \quad \text{или} \quad (\partial S/\partial T)_V = C_V/T \tag{I. 144}$$

и, соответственно:

$$(\partial S/\partial T)_p = C_p/T. \tag{I. 145}$$

Для любых процессов — обратимых и необратимых — по уравнениям (I. 24а) и (I. 5) при $w' = 0$:

$$dS \geqslant q/T = (dU + p\,dV)/T.$$

Соответственно:

$$\begin{aligned} dU &\leqslant T\,dS - p\,dV; \quad & dH &\leqslant T\,dS + V\,dp; \\ dF &\leqslant -S\,dT - p\,dV; \quad & dG &\leqslant -S\,dT + V\,dp. \end{aligned} \tag{I. 146}$$

I. 8.2. Открытые системы

Для любых процессов обратимых или необратимых:

$$\begin{aligned} dU &\leqslant T\,dS - p\,dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i; \quad & dH &\leqslant T\,dS + V\,dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i; \\ dF &\leqslant -S\,dT - p\,dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i; \quad & dG &\leqslant -S\,dt + V\,dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i. \end{aligned} \tag{I. 147}$$

Химический потенциал i-го вещества в любой из равновесных фаз равен:

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,\,V,\,n-n_i} = (\partial H/\partial n_i)_{S,\,p,\,n-n_i} = (\partial F/\partial n_i)_{T,\,V,\,n-n_i} = (\partial G/\partial n_i)_{T,\,p,\,n-n_i}. \tag{I. 148}$$

Здесь индекс $n - n_i$ означает постоянство количеств всех веществ в фазе, кроме i-го вещества, т. е.: $n - n_i = n_1, n_2, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_k$.

---

* Согласно известному математическому правилу, если $dZ = X dx + Y dy$ есть полный дифференциал некоторой функции от переменных x и y, а $X = X(x, y)$ и $Y = Y(x, y)$ то накрест взятые производные $(\partial X/\partial y)_x$ и $(\partial Y/\partial x)_y$ равны друг другу.

I. 9. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Учение о растворах — одно из важнейших в физической химии. Хотя общее понятие о растворах включает в себя сложные системы, находящиеся в любых агрегатных состояниях, мы будем рассматривать преимущественно жидкие растворы, которые имеют особенно большое значение.

Как было показано раньше, к каждому компоненту смеси идеальных газов (идеальному газовому раствору) можно применить уравнения (I. 122) и (I. 123). Для всякой другой однофазной системы, в том числе и для растворов, в правую часть уравнения необходимо добавить слагаемое, которое выражает влияние на его химический потенциал взаимодействия молекул i-го компонента со средой. Обозначив это слагаемое символом Δ_i, мы получим:

$$\mu_i = \mu_i^{0\prime} + RT \ln c_i + \Delta_i. \qquad \text{(I. 149)}$$

Рассмотрим при T, $p = \text{const}$ равновесие произвольного жидкого раствора с его паром, который мы примем за идеальный газ. Тогда к пару можно применить уравнения (I. 123), а к раствору (I. 149). В силу равновесия химический потенциал i-го компонента в паре и растворе должен быть одинаков. Следовательно,

$$\mu_i = \mu_i^{0\prime} + RT \ln c_i^{\text{г}} = \mu_i^{0\prime} + RT \ln c_i + \Delta_i \qquad \text{(I. 150)}$$

или

$$\Delta_i = RT \ln \left(c_i^{\text{г}}/c_i\right), \qquad \text{(I. 151)}$$

где $c_i^{\text{г}}$ и c_i — концентрации i-го компонента в паре (газе) и растворе.

Уравнение (I. 151) можно интерпретировать следующим образом: при изотермическом переходе i-го компонента из равновесного пара в раствор его химический потенциал возрастает на величину $-RT \ln \left(c_i^{\text{г}}/c_i\right) = -\Delta_i$ вследствие увеличения концентрации молекул этого вещества от $c_i^{\text{г}}$ до c_i и ровно на столько же уменьшается вследствие взаимодействия молекул вещества со средой в фазе раствора.

Величина Δ_i в уравнении (I. 149) появляется как общий результат всех взаимодействий молекул i-го вещества со всеми молекулами, составляющими раствор. В случае очень разбавленных растворов это взаимодействие обусловливается, во-первых, возникающими связями между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя и, во-вторых, разрывающимися связями между молекулами растворителя, что необходимо для вхождения молекул i-го компонента в среду растворителя. В более концентрированных растворах это взаимодействие усложняется за счет возникновения взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом и за счет изменений во взаимодействии молекул растворителя друг с другом и с растворенным веществом по сравнению с очень разбавленным раствором.

Представление о подобного рода взаимодействии в целом составляет основу учения Менделеева о растворах. Поэтому мы будем называть это взаимодействие *менделеевским*. На основании сказанного выше мы можем полное менделеевское взаимодействие, отражаемое в уравнении (I. 149) слагаемым Δ_i, разделить на две части: на взаимодействие в очень разбавленных растворах и на изменении этого взаимодействия при переходе от разбавленных растворов к раствору данной концентрации c_i. Соответственно этому величину Δ_i можно разбить на два слагаемых:

$$\Delta_i = \Delta_i^0 + \Delta_i^c. \qquad \text{(I. 152)}$$

Первое слагаемое Δ_i^0 выражает влияние на химический потенциал i-го компонента менделеевского взаимодействия в очень разбавленных растворах, а второе Δ_i^c — влияние изменения этого взаимодействия при переходе к данной концентрации c_i. В случае очень разбавленного раствора $\Delta_i^c = 0$ и, согласно (I. 151):

$$\Delta_i = \Delta_i^0 = RT \ln \left(c_i^{\text{г}}/c_i^{\text{разб}}\right), \qquad \text{(I. 153)}$$

где $c_i^{\text{разб}}$ — концентрация i-го компонента в очень разбавленном растворе.

К равновесию разбавленных растворов с паром применим *закон Генри*:

при $T = \text{const}$ коэффициент распределения вещества между жидкой и газовой фазами $\alpha_i = \left(c_i/c_i^{\text{г}}\right)$ является величиной постоянной, не зависящей от концентрации раствора, но зависящей от температуры системы.

Введя коэффициент распределения в уравнение (I. 153), получим:

$$\Delta_i^0 = -RT \ln \alpha_i = \text{const}. \qquad \text{(I. 154)}$$

Отсюда видно, что коэффициент распределения Генри, так же как и величина Δ_i^0, является мерой менделеевского взаимодействия в очень разбавленных растворах, которое остается постоянным при повышении концентрации раствора до тех пор, пока сохраняется приложимость закона Генри к раствору. Чем больше значение константы Генри, т. е. чем больше растворимость газа, тем сильнее менделеевское взаимодействие в разбавленном растворе и тем сильнее понижен в этом растворе химический потенциал растворенного вещества по сравнению с тем его значением, которое он имел бы, если бы при той же концентрации $c_i^{\text{разб}}$ вещество было бы идеальным газом.

Из уравнений (I. 149), (I. 152) и (I. 154) следует выражение

$$\mu_i = \mu_i^{0\prime} - RT \ln a_i + RT \ln c_i + \Delta_i^c, \qquad \text{(I. 155)}$$

которое можно применить к растворам любой концентрации. Первые два слагаемые в правой части (I. 155) в сумме пред-

ставляют изотермическую константу, которая в отличие от $\mu_i^{\circ\prime}$ зависит не только от температуры, но и от давления, под которым находится раствор. Из уравнения (I. 155) следует, что в очень разбавленных растворах, когда $\Delta_i^c = 0$ (область закона Генри), зависимость химического потенциала растворенного вещества от его концентрации вполне аналогична соответствующей зависимости в идеальных газах [см. уравнение (I. 123)]. Такие растворы называются *идеальными разбавленными* растворами или просто *разбавленными*. Из уравнения (I. 155) легко выводятся законы, которым подчиняются разбавленные растворы. Эти законы, естественно, являются гораздо более простыми, чем законы для концентрированных растворов.

Уравнению (I. 155) можно придать другую форму, которая более удобна для исследования свойств концентрированных растворов, если положить:

$$\Delta_i^c = RT \ln \gamma_i + F_i. \qquad \text{(I. 156)}$$

Тем самым мы заменяем переменную величину Δ_i^c другой функцией состава раствора γ_i, которая, следовательно, также является характеристикой изменения менделеевского взаимодействия при переходе от разбавленного раствора к данному. Величина F_i — некоторая произвольная константа (не зависящая от концентрации раствора), служащая для нормирования величины y_i. Новая функция γ_i, введенная Льюисом, носит название *коэффициента активности* i-го вещества в растворе *.

Меняя значение произвольной нормирующей константы F_i мы меняем масштаб для измерения функции γ_i. Например, если положить $F_i = 0$, то согласно уравнению (I. 156) для разбавленных растворов с $\Delta_i^c = 0$, получается, что $\gamma_i = 1$. Можно сказать, что в этом случае для коэффициента y_i мы выбрали в качестве *стандартного* состояния (т. е. такого, с которым сравнивается состояние i-го вещества в растворах любой концентрации) состояние i-го вещества в разбавленных растворах. Такой выбор стандартного состояния для коэффициента активности чаще всего и принимается, хотя он совершенно не обязателен. Мы вправе придать константе F_i любое другое значение, но тогда уже коэффициент активности i-го вещества в его разбавленном растворе не будет равен единице, а примет некоторое иное значение, постоянное для всей области действительности закона Генри.

Из (I. 155) и (I. 156) получаем:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ\prime} - RT \ln a_i + F_i + RT \ln (\gamma_i c_i).$$

Заменим три константы в правой части этого уравнения одной:

$$M_i(T, p) = \mu_i^{\circ\prime} - RT \ln a_i + F_i;$$

* См. подробней: *Льюис Дж. Н., Рендалл М.* Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ, Химтеорет. 1936, 532 с.

тогда оно примет вид:

$$\mu_i = M_i(T, p) + RT \ln(\gamma_i c_i). \qquad \text{(I.157)}$$

В этом уравнении константе $M_i(T, p)$* мы можем придавать любое значение с целью нормирования коэффициента активности (выбора стандартного состояния).

Произведение $\gamma_i c_i$ называется *активностью* i-го вещества в растворе и обозначается через a_i:

$$\gamma_i c_i = a_i. \qquad \text{(I.158)}$$

Активность вещества в растворе, как и коэффициент активности, — это сложная функция от состава раствора, и ее значение зависит от выбора стандартного состояния, т. е. выбора значения нормирующего слагаемого M_i. При указанном выше способе выражения концентрации активность вещества в растворе, конечно, существенным образом зависит от изменения менделеевского взаимодействия, но не характеризует его так непосредственно, как функции γ_i или Δ_i^c. Из уравнений (I. 157) и (I. 158) следует:

$$\mu_i = M_i + RT \ln a_i. \qquad \text{(I.159)}$$

В уравнениях (I. 157) и (I. 158) по смыслу всего изложенного выше должна стоять объемная молярная концентрация c. Однако на практике часто пользуются и другими видами концентрации, например, моляльностью m (в моль на 1 кг растворителя) или моль. долями. От этого термодинамическая строгость этих уравнений не пропадает, но коэффициент активности приобретает несколько иной химический смысл, и характер связи его с менделеевским взаимодействием становится более сложным, особенно в концентрированных растворах **.

Иногда бывает полезно в качестве стандартного состояния для активности выбрать состояние чистого i-го вещества, приняв для этого состояния $a_i = 1$. В этом состоянии коэффициент активности вещества не равен единице, если концентрацию выражать в моль на 1 дм^3 раствора или на 1 кг растворителя. Однако, если концентрацию вещества выражать в мол. долях, то в таком стандартном состоянии (состоянии чистого вещества) и концентрация, и активность, и коэффициент активности этого вещества равны единице.

Энергия Гиббса многокомпонентной однофазной системы, т. е. раствора, при произвольных бесконечно малых изменениях

---

* В дальнейшем указание на зависимость M_i от T и p мы для краткости будем опускать.

** В зависимости от способа выражения концентрации численное значение коэффициента активности различно. Обычно используют коэффициент активности: γ — рациональный (при выражении концентрации в мол. долях) и стехиометрические: γ_c — молярный (если концентрация молярно-объемная — c_i) γ_m — моляльный (если концентрация молярно-массовая — m_i).

состояния получает приращение [см. (I. 124)]:

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i.$$

Если T, $p = \text{const}$, то:

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i. \qquad \text{(I. 160)}$$

т. е. энергия Гиббса системы может меняться только за счет изменения количества содержащегося в ней того или иного компонента.

Уравнение (I. 160) применимо к любому изотермо-изобарному изменению состава раствора. Применим это уравнение к такому частному случаю, когда мы добавляем к раствору (при T, $p = \text{const}$) бесконечно малые количества всех компонентов в такой же пропорции, в какой они содержатся в растворе. Если в растворе имеется k компонентов в количествах $n_1, n_2, \ldots, n_k$ моль, а добавляем мы $dn_1, dn_2, \ldots, dn_k$ моль, то $n_1 : n_2 : n_3 : \ldots : n_k = dn_1 : dn_2 : dn_3 : \ldots : dn_k$. При таком способе добавления относительное содержание компонентов в растворе (т. е. их концентрации) не меняются, сколько бы мы ни добавляли их к раствору одновременно. Поэтому все свойства растворов, отнесенные к определенному количеству раствора или его компонентов, остаются неизменными. Не меняются и химические потенциалы компонентов. Интегрируя уравнение (I. 160) в этих условиях ($\mu_i = \text{const}$), мы получим, имея в виду добавление всех компонентов до тех пор, пока количество раствора не удвоится, соотношение:

$$\int_{G}^{2G} dG = \sum_{i=1}^{k} \int_{n_i}^{2n_i} \mu_i\,dn_i; \quad G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i. \qquad \text{(I. 161)}$$

Из уравнения (I. 161) следует, что энергия Гиббса раствора может рассматриваться как аддитивная величина, складывающаяся из парциальных энергий Гиббса компонентов раствора (G_i), причем последние равны парциальным молярным энергиям Гиббса (химическим потенциалам) компонентов, умноженным на числа моль их в растворе: $G_i = \mu_i n_i$.

Уравнение (I. 161) приложимо к любому раствору.

Если теперь к взятому раствору прибавлять все компоненты в произвольной пропорции, то относительный состав раствора будет меняться, следовательно, будут меняться и химические потенциалы μ_i, и мы получим из (I. 161):

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i\,dn_i + \sum_{i=1}^{k} n_i\,d\mu_i. \qquad \text{(I. 162)}$$

это уравнение справедливо при любых условиях изменения состава (в том числе и при переменных T и p).

Если уравнение (I. 162) применяют к изотермо-изобарному изменению состава раствора, то из уравнений (I. 160) и (I. 162) следует

$$\sum_{i=1}^{k} n_i \, d\mu_i = 0. \qquad \text{(I. 163)}$$

Уравнение (I. 163) называется *уравнением Гиббса-Дюгема* и является одним из основных соотношений химической термодинамики растворов. Ниже приводятся некоторые другие формы этого уравнения [см. уравнения (I. 163а) и (I. 163б)].

Так как нас в большинстве случаев интересует не общее содержание компонентов в растворе, а относительное, то в уравнение (I. 161) полезно вместо n_i ввести относительные концентрации, а именно: мол. доли компонентов [см. уравнение (I. 125)]. Разделив далее уравнение (I. 163) на $n_1 + n_2 + \ldots + n_k$, получаем:

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} d\mu_i = 0, \quad \sum_{i=1}^{k} x_i \, d\mu_i = 0. \qquad \text{(I. 163а)}$$

Подставляя сюда значение μ_i из (I. 159), находим:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i \, d \ln a_i = 0 \quad (T, \; p = \text{const}). \qquad \text{(I. 163б)}$$

Для процессов с изменяющимися температурой или давлением из уравнения (I. 124) следует:

$$(\partial G/\partial T)_{p, n} = -S \quad \text{(I.164а)} \quad \text{и} \quad (\partial G/\partial p)_{T, n} = V. \qquad \text{(I. 164б)}$$

Дифференцируя уравнения (I. 164) по n_i получим:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n}\right]_{T, p, n-n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n-n_i}\right]_{p, n} =$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n-n_i};$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n}\right]_{T, p, n-n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n-n_i}\right]_{T, n} =$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n-n_i}.$$

Производные $(\partial S/\partial n_i)_{T, p, n-n_i}$ и $(\partial V/\partial n_i)_{T, p, n-n_i}$ можно рассматривать как парциальные молярные: энтропию $\bar{S}_i$ (т. е. энтропию 1 моль i-го компонента в *растворе*) и объем $\bar{V}_i$ (т. е. объем, приходящийся на долю 1 моль i-го компонента в растворе), совершенно аналогично тому, как мы ранее интерпретировали химический потенциал i-го компонента, как его пар-

циальную молярную энергию Гиббса в растворе. Следовательно:

$$(\partial \mu_i/\partial T)_{p,\,n} = -\tilde{S}_i; \quad \text{(I.165а)} \qquad (\partial \mu_i/\partial p)_{T,\,n} = \tilde{V}_i. \quad \text{(I.165б)}$$

В уравнениях (I. 124) под знаком дифференциала стоят как экстенсивные, так и интенсивные величины. В некоторых случаях бывает необходимо знать соотношение между бесконечно малыми изменениями интенсивных величин, характеризующих состояние системы (T, p, μ_i). Это соотношение можно найти следующим образом.

Представим себе систему любой сложности. Энергия Гиббса системы определяется уравнением (I. 161), а ее приращение при любом бесконечно малом изменении состояния системы, в том числе состава, выражается уравнением (I. 162)

$$dG = \sum_{i=1}^{k} n_i\, d\mu_i + \sum_{i=1}^{k} \mu_i\, dn_i.$$

С другой стороны, изменение энергии Гиббса определяется уравнением (I. 124). Из этих двух уравнений получается:

$$S\,dT - V\,dp + \sum_{i=1}^{k} n_i\, d\mu_i = 0. \quad \text{(I. 166)}$$

Это — одно из фундаментальных уравнений термодинамики, выведенных Гиббсом. Оно устанавливает связь между изменениями (дифференциалами) $k+2$-переменных интенсивных величин, из которых $k+1$ свойств фазы являются независимыми в соответствии с правилом фаз Гиббса.

Наиболее простые соотношения получаются для двухкомпонентных систем ($k=2$), т. е. бинарных растворов. В этом случае

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{(I.167)} \quad \text{и} \quad dx_1 = -dx_2, \quad \text{(I.168)}$$

а уравнения (I. 163) принимают вид:

$$x_1\, d\mu_1 = -x_2\, d\mu_2; \quad x_1\, d \ln a_1 = -x_2\, d \ln a_2. \quad \text{(I. 169)}$$

Из уравнений (I. 169), (I. 167), (I. 168) получаем:

$$x_1 (\partial \mu_1/\partial x_1)_{T,\,p} = x_2 (\partial \mu_2/\partial x_2)_{T,\,p}, \quad \text{(I. 170а)}$$

$$(\partial \ln a_1/\partial \ln x_1)_{T,\,p} = (\partial \ln a_2/\partial \ln x_2)_{T,\,p}. \quad \text{(I. 170б)}$$

Эти уравнения являются строгими термодинамическими законами, которые связывают друг с другом поведение обоих компонентов бинарного раствора при изменении его концентрации при T, $p = \text{const}$.

Для теории растворов очень важны сведения о равновесии бинарного раствора с его паром, который мы будем рассматривать как идеальный газ. В этом случае жидкий раствор находится в равновесии с газовой фазой, и химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков в обеих фазах. Так как в газовой фазе химический потенциал выражается

уравнением (I. 122), а жидкий — уравнением (I. 159), то:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i = M_i + RT \ln a_i, \qquad \text{(I. 171)}$$

где p_i — парциальное давление насыщенного пара i-го компонента над раствором.

Отсюда следует, что при T, $p = \text{const}$

$$\ln (a_i/p_i) = (\mu_i^\circ - M_i)/RT = \text{const}$$

или

$$a_i = \alpha_i p_i, \qquad \text{(I. 172)}$$

т. е. активность вещества в растворе пропорциональна парциальному давлению его пара.

Коэффициент пропорциональности α_i зависит от выбора стандартного состояния для этого вещества в растворе. На уравнении (I. 172) основан один из методов определения активности (и химических потенциалов) веществ в растворах.

I. 10. ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА И ПОСТУЛАТ ПЛАНКА (ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ)

В 1905 г. Нернст в работе «О вычислении равновесия по термическим данным» ввел в термодинамику новые положения — постулаты, не вытекающие из первого и второго начал. При этом Нернст использовал известные к тому времени данные о химических равновесиях в реакциях, идущих в гальванических элементах при очень низких температурах, и сведения о теплоемкости тел вблизи абсолютного нуля.

Постулаты Нернста сводятся к следующему:

I. Производная $(\partial \Delta G/\partial T)_p$ не может быть бесконечно большой. Следовательно, при очень низких температурах значения ΔG и ΔH химической реакции становятся равными — см. (I. 79):

$$\lim_{T \to 0} \Delta G = \lim_{T \to 0} \Delta H. \qquad \text{(I. 173)}$$

II. Равенство (I. 173) соблюдается не только при 0 K, но и вблизи этой температуры, т. е. кривые $\Delta G(T)$ и $\Delta H(T)$ имеют при $T = 0$ общую касательную. Следовательно, вблизи 0 K равны друг другу не только сами ΔG и ΔH, но и их производные по температуре:

$$\lim_{T \to 0} (\partial \Delta G/\partial T) = \lim_{T \to 0} (\partial \Delta H/\partial T). \qquad \text{(I. 174)}^*$$

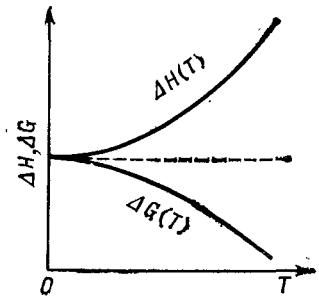
Уравнения (I. 79) и (I. 174) совместимы лишь в том случае, когда

$$\lim_{T \to 0} (\partial \Delta G/\partial T) = \lim_{T \to 0} (\partial \Delta H/\partial T) = 0, \qquad \text{(I. 175)}$$

---

* Указание на $p = \text{const}$ в производных (I. 174) не является обязательным, так как при 0 K все вещества считаются твердыми и влияние давления на их состояние незначительно.

Рис. I. 6. Третий закон термодинамики.



так как с одной стороны по правилу Лопиталя:

$$\lim_{T\to 0}\frac{\Delta G-\Delta H}{T}=$$

$$=\lim_{T\to 0}\frac{(\partial\Delta G/\partial T)-(\partial\Delta H/\partial T)}{(\partial T/\partial T)}=$$

$$=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)-\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right), \qquad (I.176)$$

а с другой стороны, согласно I постулату Нернста:

$$\lim_{T\to 0}\frac{\Delta G-\Delta H}{T}=\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right) \qquad (I.177)$$

и, следовательно, $\lim_{T\to 0}(\partial\Delta H/\partial T)=0$.

Ход кривых $\Delta G=\Delta G(T)$ и $\Delta H=\Delta H(T)$ вблизи абсолютного нуля представлен на рис. I. 6.

Из выражения (I. 174) получаются весьма важные следствия:

$$\lim_{T\to 0}(\partial\Delta H/\partial T)=\Delta C_{p_0}=0 \qquad (I.178);$$

$$\lim(\partial\Delta G/\partial T)=-\Delta S_0=0. \qquad (I.179)$$

Первоначально Нернст предполагал, что ΔC_{p_0} и $\Delta S_0=0$ при 0 К потому, что значения всех энтропий и теплоемкостей чистых веществ, участвующих в реакции, при очень низких температурах становятся одинаковыми. Однако в 1907 г. Эйнштейн квантово-статистическим методом показал, что теплоемкости всех веществ при 0 К и в непосредственной близости равны нулю.

С целью объяснения следствия (I.179) из постулатов Нернста Планк высказал предположение, названное *постулатом Планка*:

энтропия чистого кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю.

Ниже будет показано, что постулат Планка может быть обоснован с помощью статистической термодинамики (см. разд. II. 1).

Основное значение постулатов Нернста и Планка состоит в том, что для одной из функций состояния — энтропии — может быть найдено ее абсолютное значение, а не только приращение в каком-либо процессе.

Как показывают квантово-статистические расчеты энтропий на основе спектральных данных, далеко не всегда энтропия твердых веществ в непосредственной близости от 0 К равна нулю. Это прежде всего относится к так называемым «замороженным» неравновесным состояниям полиморфных тел,

стеклообразным системам. Во многих случаях небольшие отступления от постулата Планка наблюдаются и для чистых кристаллических тел, что однако несильно влияет на результаты расчетов, так как при химической реакции приращение энтропии $\Delta S = \sum S_{\text{продукты}} - \sum S_{\text{реагенты}}$.

Вещества, энтропия которых при 0 К строго равна нулю, называют иногда «*телами Нернста*». Метод расчета энтропий индивидуальных веществ подробно излагается в разд. VI.3.2.

Правомерность постулатов Нернста была проверена с помощью реакций между чистыми твердыми кристаллическими веществами (например, $Pb + 2AgI \rightarrow PbI_2 + 2Ag$), а также по данным о температурах фазового перехода некоторых твердых веществ из одной модификации в другую.

Вычисления ΔG для реакций в твердой фазе могут быть проведены следующим образом. С учетом (I.78): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Но, согласно (I.16а) и (I.83):

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT; \quad \text{(I.180а)} \qquad \Delta S = \Delta S_0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad \text{(I.180б)}$$

и, следовательно:

$$\Delta G = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT - T\,\Delta S_0 \quad \text{(I.181а)}$$

или

$$\Delta G = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{\int_0^T \Delta C_p \, dT}{T^2} \, dT - T\,\Delta S_0. \quad \text{(I.181б)}$$

Полагая последнее слагаемое в уравнении (I.181б) равным нулю, можно рассчитать ΔG с учетом постулатов Нернста. Совпадение этого значения со значением ΔG, определенным каким-либо другим независимым методом, например, с помощью проведения реакции в гальваническом элементе, (см. I.90), свидетельствует о справедливости постулатов Нернста.

Если учесть, что $\Delta G = 0$ при равновесном переходе одной твердой модификации какого-либо вещества, в другую (например, $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{монокл}}$ или $Sn_{\text{серое}} \rightarrow Sn_{\text{белое}}$) и приравнять нулю ΔS согласно (I.179) по (I.181б), то можно вычислить температуру сосуществования двух твердых фаз и сравнить ее с равновесной температурой, определенной экспериментально.

Вышеприведенные вычисления и сопоставление их результатов с экспериментальными данными показали, что расхождения между последними не превышают ошибок опыта, т. е. постулатами Нернста можно пользоваться для расчета химического сродства.

Иногда результаты работ Нернста трактуют как открытие им особого закона природы — третьего начала термодинамики; его можно сформулировать в виде постулата о *недостижимости температуры* 0 К («абсолютный нуль недостижим»). Это утверждение правильно, так как теплоемкость, согласно выводам Нернста и Эйнштейна, равна нулю не только при 0 К, но и вблизи нулевой температуры, а, следовательно, теплоту от тела можно отнимать только до какого-то температурного предела, лежащего выше абсолютного нуля, хотя и очень близко к нему.

Поскольку роль третьего закона в термодинамике несравнима с ролью I и II начал, чаще принято говорить о *тепловом законе Нернста.*

Глава II

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Статистическая термодинамика устанавливает связь между макроскопическими свойствами системы и свойствами образующих систему частиц, основываясь на законах механики и теории вероятностей. Макроскопическая система рассматривается как совокупность частиц, движение которых описывается уравнениями механики. Специфика подхода здесь по сравнению с чисто механическим состоит в том, что механические переменные выступают как случайные величины, которым присущи определенные вероятности появления при испытаниях. Термодинамические величины интерпретируются либо как средние значения случайных величин (внутренняя энергия системы, находящейся в тепловом контакте с окружением, число частиц в открытой системе и т. д.), либо как характеристики распределения вероятностей (температура, энтропия, химический потенциал).

II. 1. КЛАССИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Применяя представления классической механики к молекулярным системам, атом уподобляют материальной точке и приписывают ему три степени свободы (здесь *число степеней свободы* — число независимых переменных, определяющих положение механической системы в пространстве). Предполагается при этом, что атомы как классические механические объекты различимы и могут быть «пронумерованы». Положение i-го атома можно задать радиусом-вектором $\vec{r}_i$ с декартовыми составляющими x_i, y_i, z_i. Число степеней свободы системы из N атомов составляет $3N$. Число степеней свободы уменьшается, если на систему наложены связи; при наличии k связей число степеней свободы становится равным $3N-k$ (например, для модельной жесткой двухатомной молекулы предполагается постоянным расстояние между атомами, т. е. $k=1$, число степеней свободы составляет 5, тогда как в общем случае нежесткой молекулы оно равно 6 и т. д.).

Число степеней свободы молекулы обозначим через f (для одноатомной молекулы $f=3$). Для системы из N молекул

число степеней свободы составит $F = Nf$, если все молекулы одинаковые, и $F = \sum_{i=1}^{k} N_i f_i$, если имеются молекулы k сортов (f_i — число степеней свободы, N_i — число молекул сорта i).

Обобщенные координаты — любые переменные, совокупность которых достаточна для определения положения механической системы в пространстве, т. е. задания координат всех образующих систему частиц. Обобщенные координаты выберем с учетом наложенных на систему механических связей так, чтобы число обобщенных координат равнялось числу степеней свободы. Набор обобщенных координат запишем как $q_1, \ldots, q_f$ для молекулы и $q_1, \ldots, q_{Nf}$ для совокупности N молекул [в этом случае первые f координат относятся к 1-й молекуле, следующие f, от $(f+1)$-й до $2f$ — ко 2-й и т. д.]. Сокращенно этот набор обозначим одной буквой q.

Скорость изменения переменной q_i при изменении механического состояния представляется переменной $\dot{q}_i = dq_i/dt$, называемой i-й обобщенной скоростью (t — время); $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{Nf}$ (сокращенно $\dot{q}$) — набор обобщенных скоростей.

В статистической термодинамике для описания механического состояния системы предпочитают пользоваться не переменными q_i, $\dot{q}_i$, а переменными q_i, p_i; где p_i — i-й обобщенный импульс; связь его с i-й обобщенной скоростью записывается через кинетическую энергию системы T: $p_i = \partial T(q, \dot{q})/\partial \dot{q}_i$. Для материальной точки с массой m в декартовой системе координат $T = (m\dot{x}^2 + m\dot{y}^2 + m\dot{z}^2)/2$ и $p_x = m\dot{x}$, $p_y = m\dot{y}$; $p_z = m\dot{z}$.

Набор обобщенных импульсов для системы из N молекул включает переменные $p_1, \ldots, p_F$ (сокращенно p). Для полного описания механического состояния системы требуется задать всего $2F$ переменных (F обобщенных координат и F обобщенных импульсов; $2F = 2Nf$; в случае системы из N атомов $2F = 6N$). Переменные p, q называют *каноническими переменными* или переменными Гамильтона.

Изменение переменных p и q со временем описывается *уравнениями движения Гамильтона*:

$$\partial H/\partial p_i = \dot{q}_i; \quad \partial H/\partial q_i = -\dot{p}_i; \quad i = 1, \ldots, F, \qquad \text{(II.1)}$$

где $H(p, q) = T(p, q) + U(q)$ — функция Гамильтона (*гамильтониан*), равная полной энергии системы, т. е. сумме кинетической энергии $T(p, q)$ и потенциальной $U(q)$ *; энергия при этом выражается как функция переменных p и q.

Если внешние поля отсутствуют или постоянны, то функция Гамильтона системы явно от времени не зависит (*консервативная* система). Энергия такой системы при движении не изменяется, т. е. является интегралом движения. Уравнения движе-

* Предполагается, что в молекулярных системах все силы потенциальны, т. е. могут быть представлены как пронзводные — $\partial U/\partial q_i$ от некоторой функции U, называемой потенциальной энергией.

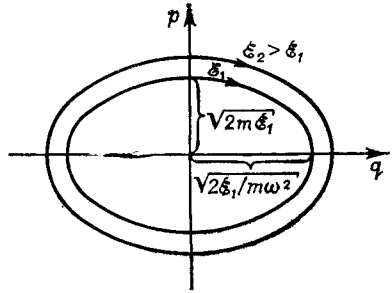


Рис. II. 1. Фазовая траектория гармонического осциллятора.

ния (II. 1) при заданных начальных условиях (заданных значениях p_0 и q_0 для $t=0$) имеют единственное решение, т. е. начальным состоянием консервативной системы однозначно определяются все последующие ее состояния.

Механическое состояние системы представляется точкой в так называемом *фазовом пространстве* — эвклидовом пространстве обобщенных координат и импульсов, мерность которого равна удвоенному числу степеней свободы системы. μ-Пространство — фазовое пространство одной молекулы; мерность его составляет $2f$ (для атома, движущегося в трехмерном пространстве $2f=6$, для двухатомной молекулы $2f=12$ и т. д.). μ-Пространство атома представляет наложение двух подпространств: координатного с осями x, y, z и импульсного — с осями p_x, p_y, p_z.

Механическое состояние молекулы (ее координаты и импульсы) представляется точкой в фазовом пространстве; состояние N молекул описывается роем из N точек. Г-Пространство — фазовое пространство совокупности N молекул; мерность его равна $2fN$ (в случае одноатомных молекул $6N$). Задание точки в фазовом Г-пространстве означает определение обобщенных координат и импульсов всех частиц, образующих систему.

При изменении механического состояния системы фазовая точка движется в фазовом пространстве, описывая фазовую траекторию. В случае одномерного движения частицы фазовая траектория ее является кривой на плоскости. Примером может служить линейный гармонический осциллятор, фазовая траектория которого представляет эллипс (рис. II. 1). Уравнение этой траектории: $p^2/2m\mathcal{E}+q^2/(2\mathcal{E}/m\omega^2)=1$, где m — масса; $\mathcal{E}$ — энергия осциллятора; $\omega=2\pi\nu$ — циклическая частота; ν — частота; полуоси эллипса: $a=(2m\mathcal{E})^{1/2}$ и $b=(2\mathcal{E}/m\omega^2)^{1/2}$; площадь, ограниченная эллипсом, составляет $S=\pi ab=\mathcal{E}/\nu$.

Элемент объема фазового пространства есть $d\Gamma=dp\,dq=dp_1\ldots dp_f dq_1\ldots dq_f$ для Г-пространства и $d\gamma=dp_1\ldots dp_f dq_1\ldots dq_f$ для μ-пространства.

Таким образом, при классическом описании состояния системы задаются координаты и импульсы всех образующих систему частиц, причем эти частицы рассматриваются как различимые объекты, которые можно пронумеровать. Предполагается, что переменные p и q в каждый момент времени имеют вполне определенные значения; с течением времени эти переменные меняются для консервативной системы однозначным и

непрерывным образом в соответствии с уравнениями движения (II. 1).

В отличие от классического, квантово-механическое описание состояния системы носит вероятностный характер, отражающий волновые свойства частиц. Квантово-механический *принцип неопределенности Гейзенберга* говорит:

координаты и импульсы частиц не могут быть определены одновременно сколь угодно точно.

Неопределенности в сопряженных координате Δq_i и импульсе Δp_i подчинены неравенству: $\Delta p_i \Delta q_i \geqslant \hbar$, где $\hbar = h/2\pi$; $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — *постоянная Планка.*

Состояние системы с заданным числом частиц определяется *волновой функцией* $\Psi(q, t)$ (q, как и ранее, набор обобщенных координат $q_1, \ldots, q_F$). Функция может быть комплексной. Если система заключена в конечном объеме (значения координат ограничены), то функция Ψ может быть нормирована так, что $\int |\Psi|^2 dq = 1$, где $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. Величина $|\Psi|^2$ имеет смысл плотности вероятности; $|\Psi(q, t)|^2 dq$ есть вероятность того, что координаты в момент времени t имеют значения в интервале от q до $q + dq$.

Задание функции $\Psi(q, t)$ — наиболее полное описание системы, возможное в рамках квантовой механики. Среднее значение произвольной механической величины $M(p, q)$ в момент времени t определяется соотношением:

$$\overline{M}(t) = \int \Psi^*(q, t)\, \hat{M} \Psi(q, t)\, dq,$$

где $\hat{M}$ — квантово-механический оператор, сопоставляемый функции $M(p, q)$; его находят, заменяя в функции переменную p_i на дифференциальный оператор $(\hbar/i)\partial/\partial q_i$; для p_i^2 операция повторяется два раза:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}.$$

Так, классическому гамильтониану частицы

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) + u(x, y, z) \qquad \text{(II. 2)}$$

отвечает оператор:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + u(x, y, z). \qquad \text{(II. 3)}$$

Зависимость волновой функции от времени описывается *уравнением Шредингера*:

$$i\hbar\, \partial \Psi(q, t)/\partial t = \hat{H} \Psi.$$

Если гамильтониан явно от времени не зависит, то энергия системы постоянна; такое состояние называют *стационарным.*

В стационарном состоянии, как можно показать:

$$\Psi(q, t) = \psi(q) A(t),$$

где $|A(t)| = 1$.

Следовательно, $|\Psi(q, t)| = |\psi(q)|$ и вероятность заданного значения q от времени не зависит; не зависят от времени и средние значения механических величин $\bar{M}$ для рассматриваемого квантового состояния. Функция $\psi(q)$ является решением стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \qquad (II.4)$$

Физический смысл функции $\psi(q)$ налагает на нее требования однозначности, конечности и непрерывности. Для системы в конечном объеме подобные решения получаются не при любой энергии, а лишь для определенных дискретных значений. Совокупность этих значений E_i (собственных значений оператора Гамильтона) образует энергетический спектр системы. Функции $\psi_i(q)$, являющиеся решениями уравнения (II.4), называют *собственными функциями* оператора Гамильтона.

Собственная функция $\psi_i(q)$ определяет квантовое состояние; значение E_i — соответствующий уровень энергии. Если заданному значению энергии E_k отвечает несколько (k) независимых функций $\psi(q)$, т. е. несколько различных квантовых состояний, то энергетический уровень называют *вырожденным*; *кратностью вырождения* g_k называют число квантовых состояний с одной и той же энергией. При решении задач статистической термодинамики достаточно знать энергии различных квантовых состояний (энергетические уровни и их вырождение); знания самих волновых функций не требуется.

Запишем выражения, определяющие энергетический спектр некоторых простейших систем; эти выражения понадобятся далее при расчетах статистических сумм молекул.

1. *Частица, свободно движущаяся в объеме V.* Предполагаем, что частица движется в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками; внутри ящика поле отсутствует. Гамильтониан имеет форму (II.2), причем $u = 0$ внутри ящика и $u = \infty$ на стенках. Вероятность для частицы преодолеть потенциальный барьер и оказаться вне ящика нулевая, так что вне ящика и на его стенках $\psi = 0$.

Решение уравнения (II.4) для заданного гамильтониана и заданных граничных условий дает волновую функцию частицы внутри ящика. Эта волновая функция определяется тремя целыми положительными числами n_x, n_y, n_z (в соответствии с тем, что частица имеет три степени свободы).

Таким образом, квантовое состояние частицы задается некоторым вектором $\vec{n}$ с целочисленными составляющими. Энергия частицы (энергия поступательного движения) зависит лишь от модуля этого вектора n:

$$\mathscr{E}_{\text{пост}} = (h^2/8mV^{2/3})n^2, \qquad (II.5)$$

где $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

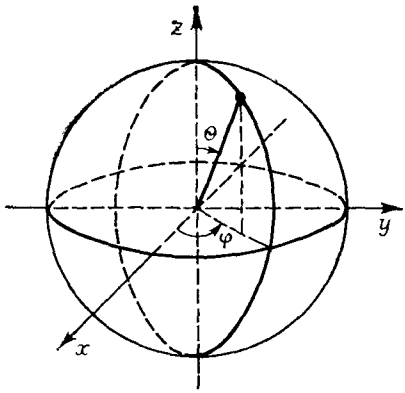


Рис. II. 2. Координаты ротатора.

Выражение (II.5) определяет энергетический спектр поступательного движения. Легко убедиться, что большинство состояний вырождено (например, одинаковая энергия отвечает состояниям с квантовыми числами n_x, n_y, n_z, равными 2,1,1; 1,2,1; 1,1,2).

II. *Ротатор.* Ротатором называют систему, положенне которой полностью определяется двумя углами (θ и φ в сферической системе координат — рис. II.2). Такой системой является материальная точка, движущаяся по поверхности сферы (материальная точка, соединенная с неподвижным центром невесомым жестким стержнем). Момент инерции ротатора — величина $I = mr^2$, где m — масса материальной точки; r — расстояние до центра.

Ротатор может представлять также систему из двух или более расположенных на одной прямой материальных точек, если система вращается вокруг неподвижной точки на этой прямой. В данном случае $I = \sum_i m_i r_i^2$, где r_i — расстояние материальной точки с массой m_i от неподвижного центра вращеиия. Для системы из двух жестко связанных материальных точек, вращающейся вокруг центра масс, $I = \mu r^2$, где $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ — приведенная масса, r — расстояние между материальиыми точками.

В классической механике энергия вращения ротатора определяется выражением $\mathscr{E}_{вр} = I\omega^2/2 = M^2/2I$ (ω — угловая скорость, $M = I\omega$ — угловой момент, момент количества движения). Если угловой момент классического ротатора может принимать любые значения, то для квантового ротатора состояния дискретны. Определены величина углового момента: $M = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar$, где $j = 0, 1, 2 \ldots$, а также составляющая вектора относительно одной оси (обычно проекция на ось z). Эта составляющая при заданном j может иметь значения $m\hbar$, где $m = -j, -j+1, \ldots, j$ — всего $2j+1$ значений.

Таким образом, квантовое состояние ротатора определяется двумя квантовыми числами j и m — соответственно двум степеням свободы, причем энергия зависит только от числа j:

$$\mathscr{E}_{вр} = M^2/2I = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1). \qquad \text{(II. 6)}$$

Поскольку каждому значению j отвечает $2j+1$ значений m, кратность вырождения состояний равна: $g_j = 2j + 1$.

III. *Одномерный гармонический осциллятор.* Квантовое состояние одномерного гармонического осциллятора, который имеет одну степень свободы, определяется одним квантовым числом $v = 0, 1, 2, \ldots$. Уровни энергии заданы соотношением:

$$\mathscr{E}_{\text{кол}} = h\nu\,(v + {}^1/_2) \qquad \text{(II.7)}$$

Расстояние между любыми двумя соседними уровнями равно $h\nu$; все состояния невырожденные.

Особенность квантовых частиц состоит в том, что им присуще собственное внутреннее движение, представляемое как вращение частицы вокруг собственной оси. Связанный с этим вращением собственный момент количества движения называют *спином* частицы. Величина момента равна $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$, где s — спиновое число, определяемое природой частицы и имеющее целое или полуцелое значение. Так, для электрона, протона и нейтрона $s = {}^1/_2$, для фотона $s = 1$. Ориентация спинового момента количества движения квантована и задается значением спинового магнитного числа m_s, которое может принимать значения: $-s$, $-s+1$, ..., s (всего $2s+1$ возможных значений); для электрона, например, это два значения: $-{}^1/_2$ и ${}^1/_2$. Величина $m_s\hbar$ определяет проекцию момента на произвольную ось в пространстве.

Полное определение квантового состояния частицы требует, таким образом, задания пространственной волновой функции $\psi(q)$ и спинового состояния (числа m_s). Квантовая частица, в отличие от классической материальной точки, имеет не три, а четыре степени свободы и состояние ее задается четырьмя квантовыми числами. Если частица движется в потенциальном ящике, это — квантовые числа n_x, n_y, n_z, m_s.

В зависимости от того, является ли спин частицы целым или полуцелым, совокупность частиц обладает различными свойствами, что связано с различной симметрией волновых функций систем. Для тождественных частиц с полуцелым спином (*фермионов*) выполняется принцип *запрета Паули*:

в заданном квантовом одночастичном состоянии может находиться не более одной частицы.

Для частиц с нулевым или целым спином (*бозонов*) ограничения на способы заполнения состояний отсутствуют; в одном и том же квантовом состоянии может находиться несколько частиц.

Различие в характере распределения фермионов и бозонов по одночастичным квантовым состояниям приводит к тому, что ансамбли этих частиц подчиняются различным статистикам; для фермионов это *статистика Ферми — Дирака*, для бозонов — *статистика Бозе — Эйнштейна* (рис. II.3). Таким образом, квантовая природа частиц сказывается и в том, что возможные состояния системы дискретны, и в способе распределения частиц (фермионов или бозонов) по микросостояниям. Однако

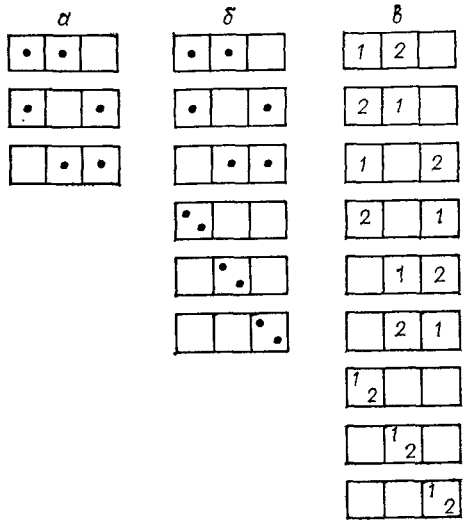


Рис. II. 3. Распределение частиц по ячейкам, представляющим одночастичные состояния:
а — фермионы; *б* — бозоны; *в* — классические пронумерованные частицы (1 и 2).

специфические черты статистик фермионов и бозонов являются важными лишь для некоторых особых систем (электронный газ в металле, фотонный газ — излучение, жидкий гелий).

Молекулярные системы вдали от абсолютного нуля ведут себя практически одинаковым образом, составлены ли они из бозонов или фермионов. Число доступных частицам квантовых состояний («ячеек») для таких систем огромно, во много раз больше числа частиц, так что для бозонов реализуются лишь числа заполнения 0 и 1, как и для фермионов; особенности фермионов и бозонов в распределении по квантовым состояниям не проявляются.

В этом случае при подсчете числа квантовых состояний формально допустимо описывать систему как образованную пронумерованными частицами, рассматривать различные возможные способы распределения пронумерованных частиц по ячейкам (как это делается для классических частиц), а затем в формулы для числа способов ввести поправку на неразличимость тождественных частиц с помощью множителя $1/N!$, чтобы учесть лишь физически различные состояния. Если система образована частицами k сортов, то это — множитель $1\Big/\prod_{i=1}^{k} N_i!$, где N_i — число частиц i-го сорта. Такой способ описания определим как *классическую статистику* с поправкой на неразличимость частиц.

Особый случай — система так называемых *локализованных частиц*, в которой каждая из частиц связана с определенным пространственным участком (например, кристаллической решетки). Локализованные частицы выступают как различимые, и квантовый подсчет числа состояний совпадает полностью с подсчетом числа состояний для классических объектов.

Квантовая механика не отменяет классических методов описания молекулярных систем, но позволяет понять место этих методов и границы их применимости. Уравнения классической механики получают из квантовой механики как предельные за-

кономерности, справедливые для объектов и явлений, в масштабе которых постоянная h — пренебрежимо малая величина.

Переход к классическому описанию предполагает, что энергетический спектр системы можно считать квазинепрерывным, т. е. дискретность спектра для рассматриваемых процессов несущественна. Для систем, которые могут быть описаны на языке и классической, и квантовой механики, важно установить количественное соответствие между двумя способами описания.

С позиций статистической термодинамики особый интерес представляет соотношение между фазовым объемом, занимаемым изображающими точками системы, и числом возможных для нее квантовых состояний. Рассмотрим вначале соотношения для частицы. Пусть $\Delta\Omega(\mathscr{E})$ — число квантовых состояний частицы в интервале значений энергии от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E}+\Delta\mathscr{E}$ ($\mathscr{E} \leqslant \mathscr{E}_i \leqslant \mathscr{E}+\Delta\mathscr{E}$, где $\mathscr{E}_i$ — энергия частицы в i-м квантовом состоянии); $\Delta\gamma(\mathscr{E})$ — объем энергетического слоя в фазовом μ-пространстве, т. е. объем, внутри которого находятся изображающие точки частицы с рассматриваемой энергией.

Подсчитав $\Delta\Omega$ и $\Delta\gamma$ для различных систем (частица в потенциальном ящике, осциллятор, ротатор), найдем, что:

$$\Delta\Omega(\mathscr{E}) = \Delta\gamma(\mathscr{E})/h^f.$$

Число степеней свободы f для частицы, движущейся в трехмерном потенциальном ящике, 3, для ротатора 2, для линейного осциллятора 1. Таким образом, каждому квантовому состоянию можно сопоставить ячейку объема h^f в μ-пространстве; величина $\Delta\Omega$ дает число таких ячеек в объеме $\Delta\gamma$. Если для описания квантового осциллятора пользоваться классическим фазовым пространством, то эллипсы, изображенные на рис. II. 1, надо располагать дискретным образом, так чтобы площадь кольца между соседними эллипсами равнялась h. Это кольцо и есть элементарная ячейка в фазовом пространстве одномерного гармонического осциллятора.

Для совокупности N частиц переход от квантового описания к классическому с представлением состояний системы с помощью Г-пространства возможен при выполнении двух условий:

спектр системы квазинепрерывен;

особенности распределения по квантовым состояниям, определяемые принадлежностью частиц к классам фермионов или бозонов, не проявляются.

Если в μ-пространстве одному квантовому состоянию отвечает ячейка объема h^f, то объем ячейки в Г-пространстве составит h^{Nf}, поскольку $\Delta\Gamma = \prod_{i=1}^{N} \Delta\gamma_i$, где $\Delta\gamma_i$ — элемент объема в фазовом μ-пространстве для i-й частицы. Но, как отмечалось, фазовое Г-пространство строится для пронумерованных частиц. Если частицы не локализованы, то каждая из них может иметь любые значения координат внутри рассматриваемого общего объема системы V (перегородок в системе нет). В фазовом

объеме окажется $N!$ ячеек, отличающихся лишь номерами частиц, которые имеют заданные значения координат и импульсов. Однако в силу неразличимости тождественных частиц, все эти ячейки следует отнести к одному и тому же физическому (квантовому) состоянию.

Таким образом, в Г-пространстве N тождественных частиц одному квантовому состоянию отвечает объем $N!h^{Nf}$. Следовательно:

$$\Delta\Omega = \Delta\Gamma/N!\,h^{Nf}. \qquad \text{(II. 8)}$$

Для системы, содержащей частицы нескольких (k) сортов:

$$\Delta\Omega = \Delta\Gamma \Big/ \prod_i \left(N_i!\,h^{N_i f_i}\right) \qquad \text{(II. 9)}$$

Величину $\Delta\Omega$ в соотношениях (II. 8) и (II. 9) можно назвать *нормированным фазовым объемом*. Это — безразмерная величина, поскольку:

$$[h] = [\Delta p_i\,\Delta q_i] = [\text{Энергия}\times\text{Время}] = [\text{Действие}];$$

$$[\Delta\gamma] = [\text{Действие}]^f; \quad [\Delta\Gamma] = [\text{Действие}]^{Nf}.$$

Факториальный множитель — поправка на неразличимость частиц.

Использование нормированного фазового объема при классическом по существу описании состояний системы отвечает так называемому *квазиклассическому* приближению. При этом строится фазовое пространство для пронумерованных частиц, изменение состояния системы описывается классическими уравнениями движения; предполагается, что переменные меняются непрерывным образом, но интервал состояний определяется нормированной величиной $\Delta\Omega$.

II. 2. ВЕРОЯТНОСТИ МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИЙ

Специфика описания системы в статистической термодинамике состоит в том, что механические переменные рассматриваются как случайные величины, которым присущи определенные вероятности появления при испытаниях. Если переменная не закреплена жестко условиями изоляции, то при наблюдении над системой она принимает различные значения, изменяясь под влиянием внешних воздействий. Так, скорости частиц изменяются вследствие взаимодействий между частицами (для модельной системы из жестких непритягивающихся шаров это наблюдается при соударениях). Каждая молекула испытывает множество воздействий со стороны окружающих молекул, и эти воздействия носят неупорядоченный характер. Система молекул «размешивается»; очень быстрые молекулы чаще теряют свою скорость при соударениях, очень медленные молекулы увеличивают ее. В системе, находящейся в заданных внешних условиях (допустим, в изолированной системе) устанавливается неко-

торая стационарная ситуация, при которой число частиц, имеющих заданное значение скорости (допустим, значение модуля от v до $v+dv$), с течением времени не изменяется, хотя постоянно изменяются скорости отдельных молекул. Можно говорить о вероятности для наугад выбранной молекулы иметь заданную скорость, т. е. рассматривать величину v как вероятностно-случайную. Вследствие взаимодействия между молекулами системы и внешних воздействий случайным образом изменяется каждая из составляющих скорости (импульса) молекул, случайно изменяются координаты. Таким образом, все переменные совокупности p и q могут рассматриваться как случайные.

Мы отказываемся от однозначного определения переменных p и q для данного момента времени путем решения уравнений движения как вследствие сложности задачи (требуется решить систему очень большого числа уравнений), так и в силу того, что начальные условия задачи неизвестны. Постановка задачи, диктуемая опытом, состоит в том, чтобы определить свойства системы, для которой задано небольшое число макроскопических параметров (в термодинамике достаточно задать $k+2$ переменных, чтобы определить состояние равновесной k-компонентной системы и ее массу). При этом точное поведение частиц не представляет интереса, но требуется найти некоторые усредненные характеристики системы.

Таким образом, и условия задачи (неполнота сведений о начальном состоянии системы и взаимодействии с окружением), и требования к ответу (получение макроскопических характеристик) обусловливают появление вероятностного элемента в описании. То обстоятельство, что макроскопическая система состоит из очень большого числа частиц, делает естественным обращение к статистическим методам описания.

Рассмотрим вначале классические системы, микросостояние которых определяется переменными p и q, изменяющимися непрерывным образом. При статистическом описании эти переменные выступают как непрерывные случайные величины и говорят о вероятности $dw(p, q)$ того, что они имеют значения в определенном интервале: от p до $p+dp$ для импульсов и от q до $q+dq$ для координат; $dw(p, q)$ — вероятность того, что изображающая точка системы попадет в элемент фазового объема $dpdq$ около точки с координатами p и q.

В зависимости от того, рассматривается ли частица или вся совокупность N частиц, $dpdq$ — элемент объема в фазовом μ- или Γ-пространстве. Допустим, $dw(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$ — вероятность обнаружить изображающую точку частицы в элементе объема $dV = dxdydz$ подпространства координат (это подпространство отвечает реальному физическому объему) и в элементе объема $dp_x dp_y dp_z$ подпространства импульсов (рис. II.4).

Зависимость рассматриваемой вероятности от переменных p и q выражается через *функцию распределения* (*плотность*

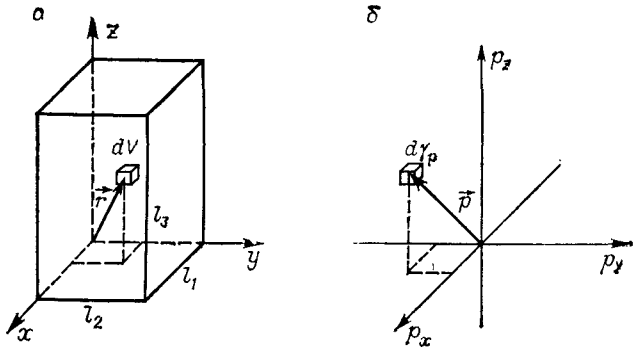


Рис. II. 4. Подпространства координат $\gamma_V = V$ (*а*) и импульсов γ_p (*б*) для частицы ($l_1 l_2 l_3 = V$).

распределения) *вероятностей* в фазовом пространстве $\rho(p, q)$:

$$dw(p, q) = \rho(p, q)\, dpdq; \qquad \text{(II. 10)}$$

$$dw(p, q) = \frac{1}{N!\, h^{Nf}}\, \tilde{\rho}(p, q)\, dpdq, \qquad \text{(II. 11)}$$

где $dpdq/N!h^{Nf} = d\Omega$ — нормированный элемент фазового объема; $\tilde{\rho}(p, q) = N!h^{Nf}\rho(p, q)$ — нормированная плотность распределения вероятностей.

По условию нормировки:

$$\int\int \rho(p, q)\, dpdq = 1; \quad \frac{1}{N!\, h^{Nf}} \int\int \tilde{\rho}(p, q)\, dp\, dq = 1 \qquad \text{(II. 12)}$$

Среднее значение некоторой механической величины M для системы определяется соотношением:

$$\overline{M} = \int\int M(p, q)\, \rho(p, q)\, dpdq = \frac{1}{N!\, h^{Nf}} \int\int M(p, q)\, \tilde{\rho}(p, q)\, dpdq. \qquad \text{(II. 13)}$$

Функция распределения $\rho(p, q)$ различна в зависимости от того, в каких условиях находится система, какие макроскопические параметры для нее закреплены. Так, для изолированной системы постоянны параметры E, V, N_1, ..., N_k. Для системы в термостате, заключенной в жесткую, непроницаемую для частиц оболочку, заданы T, V, N_1, ..., N_k.

Помимо закрытых систем, в которых число частиц каждого сорта постоянно, имеются открытые системы, обменивающиеся с окружением не только энергией, но и частицами. В зависимости от условий изоляции системы получаем для нее различные функции $\rho(p, q)$, различные статистические распределения. В дальнейшем рассматриваются функции распределения только для закрытых систем.

Существенно подчеркнуть, что состояние окружения учитывается в функции ρ, если система не изолирована, но только через макроскопические параметры; микроскопические переменные p и q, от которых зависит ρ, относятся только к рассматри-

ваемой системе; функция ρ не зависит от микросостояния окружения. Это означает, что система статистически независима от окружения, пренебрежимо мало взаимодействует с ним. Энергия системы определяется только импульсами и координатами входящих в систему частиц (хотя на изменение этих переменных оказывают влияние внешние воздействия).

Такой статистически независимой системой является, например, молекула идеального газа, которая подавляющую часть времени движется свободно, не взаимодействуя с другими молекулами. Соударения молекул чрезвычайно редки и дают пренебрежимо малый вклад в энергию газа (правда, эти соударения существенны в том смысле, что из-за них изменяются импульсы молекул, динамические переменные ведут себя как случайные величины, в системе устанавливается статистическое распределение).

В реальных системах молекула не является статистически независимым объектом, так как ее энергия зависит не только от своих координат и импульсов, но также от координат других молекул. Статистически независимой можно, однако, считать любую реальную систему очень большого размера, в которой поверхностными эффектами допустимо пренебречь.

Дело в том, что зависимость энергии системы от координат частиц окружения обязана лишь молекулам, находящимся вблизи поверхности. Поскольку радиус действия межмолекулярных сил мал, речь идет лишь о молекулах в очень тонком поверхностном слое, составляющих только ничтожно малую долю от всех молекул системы. Очевидно, зависимостью энергии этих частиц от микросостояния окружения можно пренебречь. Однако, строго говоря, следовало бы изучать свойства системы бесконечно большого размера ($N \to \infty$, $V \to \infty$), что отвечало бы так называемому *термодинамическому пределу*.

Будем рассматривать только равновесные системы. Состояние таких систем при заданных условиях изоляции во времени не изменяется, т. е. не зависят от времени все макроскопические характеристики системы. Для того, чтобы некоторая величина $\overline{M}$, определяемая выражением (II. 13), не зависела от времени, требуется выполнение следующего условия: функция ρ не должна явно зависеть от времени, т. е.:

$$(\partial\rho/\partial t)_{p,\,q} = 0. \qquad \text{(II. 14)}$$

Это — так называемое *условие статистического равновесия*. Такие функции распределения и являются предметом дальнейшего обсуждения.

Для обоснования формы зависимости $\rho(p, q)$ важное значение имеет *теорема Лиувилля*, которая, основываясь на уравнениях движения Гамильтона, устанавливает, что величина ρ должна зависеть только от интегралов движения, т. е. от величин, сохраняющих свое значение при изменении механического состояния изолированной системы. Из интегралов

движения выделяется один — энергия системы, — и предполагается, что:

$$\rho(p, q) = \rho[H(p, q)]. \qquad \text{(II. 15)}$$

Функция ρ зависит от обобщенных координат и импульсов через функцию Гамильтона; для всех состояний с одинаковой энергией значения ρ одинаковы. В тонком энергетическом слое $\rho = \text{const}$; вероятность для изображающей точки попасть в элемент объема этого слоя $\Delta\Gamma$ есть $\Delta w = \rho\Delta\Gamma$; вероятности попадания изображающей точки в элементы объма $\Delta\Gamma_1$ и $\Delta\Gamma_2$ одинаковы, если $\Delta\Gamma_1 = \Delta\Gamma_2$.

Данное положение называют *принципом равной вероятности равных элементов фазового объема с одинаковой энергией.* Этот принцип относится к основным в классической статистической термодинамике. Он согласуется с закономерностями, вытекающими из классических уравнений движения, но не сводится к ним. В нем содержатся дополнительные, не доказанные в общем виде допущения, и этот принцип следует отнести к постулату статистической термодинамики.

Заметим, что принцип равной вероятности элементов фазового объема с заданной энергией выполняется лишь для пространства обобщенных координат и импульсов (канонических переменных), чем и объясняется рассмотрение в статистической термодинамике именно этого пространства, а не пространства обобщенных координат и скоростей.

Если классическая механика позволяет в принципе однозначно описать состояние системы (определить переменные p, q) в зависимости от времени и обращение к вероятностному подходу связано с неполным знанием о системе и ее взаимодействиях с окружением, то в квантовой механике, как отмечалось, даже самое полное описание, состоящее в задании волновой функции $\psi(q)$, носит вероятностный характер. Волновая функция описывает систему в стационарном состоянии, которое может быть реализовано при строгой изоляции в течение бесконечно долгого промежутка времени.

Любая реальная система под влиянием внешних воздействий переходит из одного квантового состояния в другое и можно говорить о вероятности различных квантовых состояний системы при заданных внешних условиях. Здесь вероятностный характер описания аналогичен тому, который для классических систем отражается величиной $dw(p, q)$ — с той разницей, что для квантовых систем речь идет о дискретных состояниях, а задание состояния осуществляется не через координаты и импульсы, а через волновую функцию $\psi(q)$.

Говорят о вероятности w_i для системы находиться в i-м квантовом состоянии. По условию нормировки $\sum w_i = 1$. Среднее значение некоторой механической величины M определяется соотношением:

$$\overline{M} = \sum_i M_i w_i, \qquad \text{(II. 16)}$$

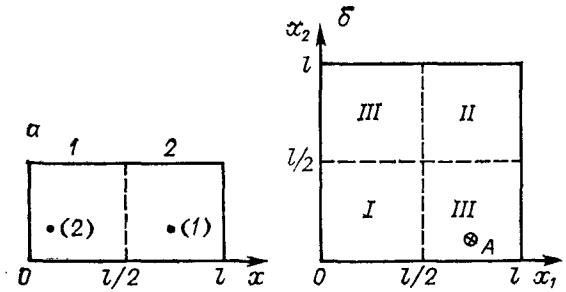


Рис. II. 5. Области в подпространстве координат x_1 и x_2 двух частиц, отвечающие следующим числам заполнения N_1 и N_2 двух частей сосуда: 2; 0(I); 0; 2(II); 1; 1(III).

Точка A обозначает конфигурацию, представленную на левом рисунке.

где M_i — значение для i-го квантового состояния; суммирование проводится по всем квантовым состояниям.

Для квантовых систем формулируется *принцип равной вероятности состояний с одинаковой энергией*, аналогичный принципу (II. 15) для классических систем.

Макроскопическое описание состояния системы — это сокращенное, менее подробное по сравнению с микроскопическим, описание, использующее заметно меньшее число переменных. Так, если при микроскопическом описании задаются координаты всех частиц, то макроскопическое описание может состоять, например, в том, что определяется число частиц в каждой из двух половинок сосуда, N_1 и N_2.

Для случая $N = 2$, иллюстрируемого рисунком II. 5, возможны три набора чисел заполнения N_1 и N_2, т. е. три макросостояния: I — *2*: *0* (обе частицы в половине 1); II — *0*, *2* (обе частицы в половине 2); III — *1*; *1* (по одной частице в каждой из частей сосуда). Изображенной на рис. II. 5, *а* конфигурации (частица 1 во второй половине сосуда, где $l/2 < x < l$; частица 2 в первой, где $0 < x < l/2$) соответствует точка A в фазовом подпространстве координат x (рис. II. 5, *б*). Макросостояниям I, II, III отвечают определенные области в этом подпространстве, некоторые совокупности микросостояний.

Охарактеризуем макроскопическое состояние в общем виде параметром X; символ X, в частности, может обозначать и совокупность макропараметров. Вероятность того, что макропараметр имеет заданное значение, в интервале от X до $X + \Delta X$, представляется как:

в классическом случае —

$$w(X) = f(X)\,\Delta X = \iint\limits_{(X,\ X+\Delta X)} \rho\, dp\, dq; \qquad \text{(II. 17)}$$

для квантовой системы —

$$w(X) = f(X)\,\Delta X = \sum_{(X,\ X+\Delta X)} w_i. \qquad \text{(II. 18)}$$

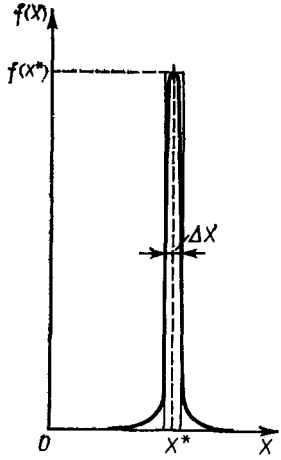


Рис. II. 6. Функция распределения вероятностей по макроскопическому параметру X.
X^* — наиболее вероятное значение параметра.

Интегрирование в выражении (II. 17) или суммирование в выражении (II. 18) проводится по всем состояниям, для которых значение макропараметра X попадает в заданный интервал. Функция распределения $f(X)$ для параметров макроскопических систем ($N \gg 1$) имеет следующую особенность: при некотором значении $X = X^*$ (наиболее вероятное значение) она имеет резкий максимум (рис. II. 6), так что:

$$f(X^*)\,\Delta X \approx 1 \qquad \text{(II. 19)}$$

В этом случае $\bar{X} \approx X^*$, относительная флуктуация параметра X очень мала:

$$\delta_X = [\overline{(X - \bar{X})^2}]^{1/2}/\bar{X} \ll 1.$$

Значительные относительные отклонения от средних практически не наблюдаются. Системы, ведущие себя подобным образом, называют *нормальными* в статистико-термодинамическом смысле.

II. 3. МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ И КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Макроканоническое распределение — статистическое распределение для системы с заданными значениями энергии E, объема V и чисел частиц каждого сорта $N_1, \ldots, N_k$ (изолированная система). Закрепление энергии не является абсолютно жестким (что отвечает реальным условиям эксперимента), и допускаются некоторые изменения ее в очень узком интервале от E до $E + \Delta E$; рассматриваются состояния системы в тонком энергетическом слое.

В соответствии с принципом равной вероятности состояний с одинаковой энергией для классической системы имеем:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \rho_0 = \text{const} & \text{при } E \leqslant H(p, q) \leqslant E + \Delta E; \\ 0 & \text{при } H(p, q) < E;\ H(p, q) > E + \Delta E. \end{cases} \qquad \text{(II. 20)}$$

Аналогичные соотношения справедливы для нормированной плотности $\tilde{\rho}(p, q)$. По условию нормировки:

$$\rho_0\,\Delta\Gamma(E) = \tilde{\rho}_0\,\Delta\Omega(E) = 1, \qquad \text{(II. 21)}$$

где $\Delta\Gamma(E)$ — объем энергетического слоя в фазовом пространстве; $\Delta\Omega(E)$ — соответствующая нормированная величина.

Для квантовой системы

$$w_i = \begin{cases} w_0 & \text{при } E \leqslant E_i \leqslant E + \Delta E; \\ 0 & \text{при } E_i < E \text{ и } E_i > E + \Delta E. \end{cases} \qquad \text{(II. 22)}$$

Условие нормировки имеет вид:

$$w_0 \, \Delta\Omega(E) = 1,$$

где $\Delta\Omega(E)$ — число квантовых состояний для заданного интервала значений энергии.

Заметим при этом, что для макроскопической системы плотность состояний чрезвычайно велика, и даже при очень малом значении ΔE $\Delta\Omega(E) \gg 1$.

Задание параметров E, V, N_1, ..., N_k полностью определяет равновесное состояние системы, все ее макроскопические параметры. Но неравновесные состояния отличаются по некоторым макроскопическим характеристикам (при сохранении значений E, V, N_1, ..., N_k для системы в целом). Неравновесная система может быть неоднородной термически, механически (неоднородности давления) или в отношении распределения вещества (неоднородности концентрации). Пусть X — макроскопический параметр или набор параметров, который может изменяться для изолированной системы (допустим, это число частиц в двух частях сосуда); $\Delta\Omega(X)$ — нормированный фазовый объем, отвечающий заданному, с точностью ΔX, значению параметра X. Поскольку все элементы объема равновероятны, то

$$w(X) = \tilde{\rho}_0 \, \Delta\Omega(X) = \Delta\Omega(X)/\Delta\Omega(E) \qquad \text{(II. 23)}$$

вероятность заданного макросостояния изолированной системы пропорциональна отвечающему этому состоянию фазовому объему. Величину $\Delta\Omega(X)$ называют *статистическим весом* макросостояния.

Равновесное состояние, характеризуемое значением X^*, является наиболее вероятным, т. е. ему отвечает наибольший статистический вес $\Delta\Omega(X^*)$. При этом, как отмечалось, для макроскопических систем максимум вероятности оказывается очень резким (см. соотношение (II. 19) и рис. II. 6]:

$$w(X^*) = \Delta\Omega(X^*)/\Delta\Omega(E) \approx 1. \qquad \text{(II 24)}$$

Соотношения (II. 23) и (II. 24) сохраняются и для квантовых систем, если под $\Delta\Omega(X)$ понимать число квантовых состояний, которыми реализуется данное макросостояние. Равновесное состояние наиболее вероятно, так как осуществляется наибольшим числом способов (микросостояний, квантовых состояний).

Статистическая термодинамика связывает величину $\Delta\Omega(X)$ для макросостояния изолированной системы с энтропией этого состояния:

$$S(X) = k \ln \Delta\Omega(X), \qquad \text{(II. 25)}$$

где $k = 1{,}380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Выражение (II.25) представляет статистическое определение энтропии, запись *принципа Больцмана*:

энтропия — величина, пропорциональная логарифму статистического веса макросостояния; она связана с вероятностью состояния, числом способов (микросостояний), которым реализуется макросостояния.

Безразмерная величина $\Delta\Omega$ под знаком логарифма в формуле (II.25) мультипликативна, так что функция S является аддитивной: значение ее для системы в целом равно сумме значений функции для подсистем, если последние пренебрежимо мало взаимодействуют друг с другом. Поскольку равновесному состоянию изолированной системы отвечает максимальная величина $\Delta\Omega(X^*)$ (максимальная вероятность), то энтропия системы в состоянии равновесия максимальна.

Таким образом, формула (II.25) дает вероятностную интерпретацию закона возрастания энтропии при неравновесных процессах в изолированной системе. При равновесии:

$$S = k \ln \Delta\Omega(X^*) \approx k \ln \Delta\Omega(E) = -k \ln \tilde{\rho}_0, \qquad \text{(II. 26)}$$

[см. соотношения (II.21) и (II.24)].

Статистическое определение энтропии равновесной системы (II.26) позволяет найти эту величину как функцию переменных E, V, N_1, ..., N_k, а отсюда — вывести и другие термодинамические свойства. Однако такой путь, основанный на микроканоническом распределении, в статистической термодинамике практически не используется. Но на основе микроканонического могут быть получены другие, более удобные для расчетов, статистические распределения, относящиеся к системам в других условиях изоляции.

Каноническое распределение описывает систему, заключенную в жесткую, непроницаемую для частиц, но проводящую теплоту оболочку, так что система обменивается с окружением энергией. Окружение является для системы резервуаром энергии с постоянной температурой (термостатом). Таким образом, для системы заданы параметры T, V, N_1, ..., N_k, а энергия может изменяться.

Остановимся вначале на классическом описании. Каноническое распределение раскрывает форму зависимости плотности распределения вероятностей от энергии системы (функции Гамильтона). Эта зависимость является экспоненциальной и может быть представлена в следующем виде:

$$\tilde{\rho}(p, q) = (1/Z) \exp[-H(p, q)/kT], \qquad \text{(II. 27)}$$

где Z — макроскопическая, т. е. не зависящая от p и q, величина, которая может быть определена из условия нормировки вероятностей.

Поскольку функция Гамильтона аддитивна (для совокупности невзаимодействующих систем $H = \sum_i H_i$), то функция $\tilde{\rho}$

оказывается мультипликативной: для невзаимодействующих или практически невзаимодействующих систем $\tilde{\rho} = \prod_i \tilde{\rho}_i$, как и требуется для плотности распределения вероятностей.

Из условия нормировки функции $\tilde{\rho}$ [см. (II. 12)] следует:

$$Z = \frac{1}{\prod_i (N_i!\, h^{N_i f_i})} \iint \exp\left[-H(p, q)/kT\right] dp\, dq. \qquad \text{(II. 28)}$$

Для системы из N одинаковых частиц:

$$Z = \frac{1}{N!\, h^{Nf}} \iint \exp\left[-H(p, q)/kT\right] dp\, dq. \qquad \text{(II. 29)}$$

Величину Z называют *статистическим интегралом*. Это определенный интеграл кратности $2F$ (для системы из N атомов $6N$). Выражение (II. 28) определяет статистический интеграл как функцию переменных T, V, N_1, ..., N_k. Зависимость Z от T и N_1, ..., N_k очевидна. Зависимость от объема проявляется через пределы интегрирования по координатам, но можно сказать, что она заключена в функции Гамильтона. Действительно, непроницаемая для частиц оболочка представляет бесконечно высокий потенциальный барьер, где функция Гамильтона обращается в бесконечность. Следовательно, интегрирование функции $\exp[-H(p, q)/kT]$ по координатам достаточно провести в пределах объема сосуда.

Таким образом,

$$Z = Z(T, V, N_1, \ldots, N_k).$$

Среднее каноническое некоторой механической величины M для системы определяется формулами:

$$\overline{M} = \frac{1}{Z \prod_i (N_i!\, h^{N_i f_i})} \iint M(p, q) \exp\left[-H(p, q)/kT\right] dp\, dq =$$

$$= \frac{\iint M(p, q) \exp\left[-H(p, q)/kT\right] dp\, dq}{\iint \exp\left[-H(p, q)/kT\right] dp\, dq}. \qquad \text{(II. 30)}$$

Средняя энергия совпадает с функцией, называемой в термодинамике внутренней энергией U: $\bar{E} \equiv U$.

Энтропия системы представляется выражением:

$$S = -k\,\overline{\ln \tilde{\rho}} = -k \int \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}\, d\Omega.$$

Можно показать, что энергия Гельмгольца $F = \bar{E} - TS$ связана со статистическим интегралом соотношением:

$$F = -kT \ln Z, \qquad \text{(II. 31)}$$

которое в сочетании с формулой (II. 28) позволяет, исходя из функции Гамильтона, найти зависимость $F(T, V, N_1, \ldots, N_k)$.

Изменение энергии Гельмгольца при изменении переменных T, V, N_1, ..., N_k описывается следующим уравнением, которое получим, раскрыв с учетом формул (II.28)—(II.31) полный дифференциал:

$$dF = (\partial F/\partial T)_{V,\, N_i}\, dT + (\partial F/\partial V)_{T,\, N_i}\, dV + \sum_{i=1}^{k} (\partial F/\partial N_i)_{T,\, V,\, N_{j\neq i}}\, dN_i;$$

$$dF = -S\, dT - p\, dV + \sum_{i=1}^{k} \tilde{\mu}_i\, dN_i \qquad \text{(II.32)}$$

Это уравнение совпадает с фундаментальным уравнением (I.147), отличаясь от него лишь тем, что включает не числа моль компонентов (n_i), а числа частиц (N_i); к одной частице отнесен химический потенциал компонента $\tilde{\mu}_i$:

$$\tilde{\mu}_i = (\partial F/\partial N_i)_{T,\, V,\, N_{j\neq i}} = \mu_i/N_{\text{Ав}},$$

где μ_i — молярное значение химического потенциала; $N_{\text{Ав}}$ — постоянная Авогадро.

Энергия Гельмгольца характеристична относительно переменных T, V, N_1, ..., N_k (т. е. тех переменных, дифференциалы которых входят в фундаментальное уравнение для функции F). Это означает, что все термодинамические величины могут быть выражены через функцию F, переменные T, V, N_1, ..., N_k и производные от функции по этим переменным, без обращения к интегрированию. Пользуясь свойством характеристичности функции $F(T, V, N_1, \ldots, N_k)$ и соотношением (II.31), можем все термодинамические функции выразить через статистический интеграл и производные от него. Так:

$$\begin{gathered}
S = -(\partial F/\partial T)_{V,\, N_1,\, \ldots,\, N_k} = k \ln Z + kT\, (\partial \ln Z/\partial T)_{V,\, N_1,\, \ldots,\, N_k};\\
p = -(\partial F/\partial V)_{T,\, N_1,\, \ldots,\, N_k} = kT\, (\partial \ln Z/\partial V)_{T,\, N_1,\, \ldots,\, N_k};\\
\tilde{\mu}_i = (\partial F/\partial N_i)_{T,\, V,\, N_{j\neq i}} = -kT\, (\partial \ln Z/\partial N_i)_{T,\, V,\, N_{j\neq i}}; \qquad \text{(II.33)}\\
\bar{E} = F + TS = kT^2\, (\partial \ln Z/\partial T)_{V,\, N_1,\, \ldots,\, N_k};\\
H = \bar{E} + pV = kT \left[T\, (\partial \ln Z/\partial T)_{V,\, N_1,\, \ldots,\, N_k} + V\, (\partial \ln Z/\partial V)_{T,\, N_1,\, \ldots,\, N_k}\right];\\
G = F + pV = -kT \ln Z + kTV\, (\partial \ln Z/\partial V)_{T,\, N_1,\, \ldots,\, N_k}.
\end{gathered}$$

Здесь средняя энергия $\bar{E}$ — это термодинамическая внутренняя энергия U ($\bar{E} = U$).

Таким образом, путь расчета термодинамических функций на основе канонического распределения состоит в следующем:

по формуле (II.28) находят статистический интеграл;

по соотношению (II.31) определяют энергию Гельмгольца $F(T, V, N_1, \ldots, N_k)$;

далее, пользуясь общими термодинамическими зависимостями, т. е. формулами (II.33), находят другие термодинамические функции.

Наиболее важный шаг на этом пути — вычисление статистического интеграла, и именно в нем заключена специфика молекулярно-статистического рассмотрения. При вычислении статистического интеграла учитываются (через функцию Гамильтона) индивидуальные молекулярные свойства системы.

Каноническое распределение для квантовой системы принимает во внимание дискретность состояний. Вероятность для системы находиться в i-м квантовом состоянии записывается в следующем виде:

$$w_i = (1/Z) \exp(-E_i/kT), \tag{II.34}$$

где E_i — энергия системы в i-м квантовом состоянии, Z — статистическая сумма, равная

$$Z = \sum_{\substack{i \\ \text{Квантовые состояния}}} \exp(-E_i/kT) = \sum_{\substack{j \\ \text{Уровни энергии}}} g_j \exp(-E_j/kT). \tag{II.35}$$

Здесь g_j — вырождение j-го уровня, т. е. число различных квантовых состояний с одинаковой энергией E_j.

В квазиклассическом приближении статистическая сумма (II.35) переходит в статистический интеграл (II.28). Связь термодинамических функций со статистической суммой определяется формулами (II.31) и (II.33).

Исходная молекулярная информация, требующаяся для расчета статистической суммы, заключена для квантовой системы, так же как и для классической, в гамильтониане системы. Однако расчет статистической суммы, вообще говоря, более сложная задача, чем расчет статистического интеграла, так как речь идет о суммировании, которое далеко не всегда может быть выполнено аналитически; предварительно требуется определение энергетического спектра системы и вырождения состояний.

Заметим, однако, что определение гамильтониана системы, энергетического спектра составляет задачу не статистической термодинамики, а классической и квантовой механики. Статистическая термодинамика исходит, вообще говоря, из того, что гамильтониан системы известен (хотя в то же время она нередко помогает исследованию гамильтониана, определению некоторых его характеристик).

Неполнота исходных сведений о гамильтониане системы — одна из основных трудностей при молекулярно-статистическом исследовании реальных систем. Вторая трудность — сама математическая задача расчета многократного интеграла (II.28) для классической системы или статистической суммы (II.35) для квантовой (что, как отмечалось, оказывается еще более трудным).

Сформулированная чрезвычайно сложная задача расчета интеграла или суммы по очень большому числу переменных может быть сведена к более простой благодаря следующему обстоятельству: если гамильтониан разделяется на сумму независимых слагаемых, каждое из которых зависит лишь от одной

группы динамических переменных, не встречающихся в других слагаемых, то статистическое распределение по указанным переменным является независимым, интегрирование по этим переменным в выражении (II.28) можно провести раздельно, так что статистический интеграл сведется к произведению интегралов меньшей кратности. Выделяемая группа переменных может относиться к отдельным частям системы или к отдельным видам движения. Аналогичные преобразования возможны и для статистической суммы (II.35) в случае независимости каких-либо подсистем или видов движения.

Наибольшее упрощение достигается в случае идеального газа, системы практически невзаимодействующих частиц, статистическая сумма которого может быть представлена как произведение статистических сумм молекул (см. разд. II.4).

Заметим, что некоторые виды движения при определенных условиях можно рассматривать классически (допустим, поступательное и вращательное движения), тогда как другие виды движения (например, колебательное, электронное) требуется описывать квантовым образом:

$$H = H_{1\,\text{кв}} + H_{2\,\text{кл}},$$

где $H_{1\,\text{кв}}$ и $H_{2\,\text{кл}}$ — квантовый и классический гамильтониан для соответствующих видов движения. Тогда:

$$Z = Z_{1\,\text{кв}} Z_{2\,\text{кл}},$$

где $Z_{1\,\text{кв}}$ и $Z_{2\,\text{кл}}$ — статистическая сумма вида (II.35) и статистический интеграл.

II.4. КЛАССИЧЕСКИЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ИМПУЛЬСАМ И СКОРОСТЯМ. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Идеальный газ — система, в которой взаимодействие между частицами пренебрежимо мало, так что гамильтониан имеет вид:

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_{(i)}, \qquad \text{(II. 36)}$$

где $H_{(i)}$ — гамильтониан i-й частицы, определяемый только отиосящимися к этой частице переменными.

Заметим, однако, что модель идеального газа не исключает полностью взаимодействий между частицами, такие взаимодействия при сближении частиц (соударениях) необходимо возникают и приводят к изменению скоростей частиц. Именно вследствие этих кратковременных взаимодействий система перемешивается, скорости и координаты частиц изменяются случайным образом, и может быть введено статистическое распределение по названным переменным. Однако энергия упомянутых взаимодействий слишком мала по сравнению с полной энергией газа и их не требуется учнтывать в функции Гамильтона.

Таким образом, молекула идеального газа — *квазинезависимая* система, для которой может быть записано статистическое

распределение. Молекула обменивается энергией с окружением (другими частицами), и это окружение является для молекулы резервуаром энергии, термостатом. Поэтому поведение молекулы описывается каноническим распределением, которое относится к системе с заданными значениями T, V, N (в данном случае $N = 1$; V — объем, в котором движется частица, т. е. весь объем газа). Вероятность для i-й частицы иметь заданные значения импульсов представится выражением:

$$dw\,[p_{(i)},\ q_{(i)}] = A \exp\left[-H_i\left(p_{(i)}q_{(i)}\right)/kT\right] dp_{(i)}\,dq_{(i)}, \qquad \text{(II.37)}$$

где $p_{(i)}$ — набор f обобщенных импульсов; $q_{(i)}$ — набор f обобщенных координат для i-й частицы.

Подразумевается, что координаты и импульсы других частиц при этом могут быть любыми.

Выражение (II.37) отвечает статистическому распределению в μ-пространстве, т. е. фазовом пространстве молекулы, которая рассматривается как объект классической механики.

Распределение (II.37) называют *распределением Больцмана* для молекул идеального газа. Далее в настоящем разделе индекс частицы будем опускать, подразумевая, что p и q — совокупности переменных, относящихся к одной наугад выбранной молекуле. Учтя условие нормировки вероятности, запишем:

$$dw\,(p,\ q) = \frac{\exp\left[-H\,(p,\ q)/kT\right] dp\,dq}{\iint \exp\left[-H\,(p,\ q)/kT\right] dp\,dq}. \qquad \text{(II.38)}$$

Величину $dw(p, q)$ можно приравнять доле молекул $dN(p, q)/N$, имеющих в некоторый произвольный момент времени заданные значения импульсов (в интервале от p до $p + dp$) и координат (в интервале от q до $q + dq$). Для равновесного газа при постоянных T, V, N эта доля с течением времени не изменяется.

Возможности и границы применимости классического описания движения молекул ограничены. На классической основе нельзя учитывать различные электронные состояния молекул; предположение о непрерывном изменении состояния далеко не всегда применимо к описанию вращательного и в особенности колебательного движений. Наиболее оправдано классическое описание поступательного движения и именно на распределении молекул по скоростям поступательного движения мы остановимся в настоящем разделе.

При записи классического гамильтониана за нуль расчета примем энергию покоящейся молекулы в отсутствие поля. Рассмотрим вначале наиболее простой случай одноатомной молекулы ($f = 3$). Если внешнее поле отсутствует, то для нее

$$H = H_{\text{пост}} = \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2m;$$

при наличии внешнего поля

$$H = \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2m + u\,(x,\ y,\ z) \qquad \text{(II.39)}$$

где $u(x, y, z)$ — энергия молекулы во внешнем поле.

В этом случае распределение (II.38) принимает следующий вид:

$$dw\,(p_x,\ p_y,\ p_z,\ x,\ y,\ z) =$$

$$= A \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mkT\right] \exp\left[-u\,(x,\ y,\ z)/kT\right] dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz.$$

Распределения по импульсам и координатам независимы, причем:

$$dw\,(p_x,\ p_y,\ p_z) = B \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mkT\right] dp_x\, dp_y\, dp_z; \qquad \text{(II.40)}$$

$$dw\,(x,\ y,\ z) = C \exp\left[-u\,(x,\ y,\ z)/kT\right] dx\, dy\, dz \qquad \text{(II.41)}$$

Постоянную B определим из условия нормировки *:

$$B \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mkT\right] dp_x\, dp_y\, dp_z = 1;$$

$$\frac{1}{B} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-p_x^2/2mkT\right) dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-p_y^2/2mkT\right) dp_y \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-p_z^2/2mkT\right) dp_z = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Таким образом, вероятность того, что составляющие импульса вдоль осей x, y, z для наугад выбранной молекулы имеют значения в интервалах от p_x до $p_x + dp_x$; от p_y до $p_y + dp_y$ и от p_z до $p_z + dp_z$, представляется выражением:

$$dw\,(p_x,\ p_y,\ p_z) =$$

$$= (2\pi mkT)^{-3/2} \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mkT\right] dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad \text{(II.42)}$$

При этом не имеет значения, каковы координаты рассматриваемой молекулы, а также координаты и импульсы у других молекул. Из формулы (II.42) следует, что независимо распределение по каждой из составляющих импульса: вероятность заданного значения составляющей вдоль оси x не зависит от того, каковы составляющие вдоль осей y и z и т. д., причем:

$$dw\,(p_\alpha) = (2\pi mkT)^{-1/2} \exp\left(-p_\alpha^2/2mkT\right) dp_\alpha; \quad \alpha = x,\ y,\ z. \qquad \text{(II.43)}$$

Учитывая, что $p_\alpha = mv_\alpha$, из формулы (II.42) получим распределение по составляющим скорости поступательного движе-

---

* При вычислении постоянной B применим формулу для интеграла Пуассона:

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\alpha x^2\right) dx = (\pi/\alpha)^{1/2}.$$

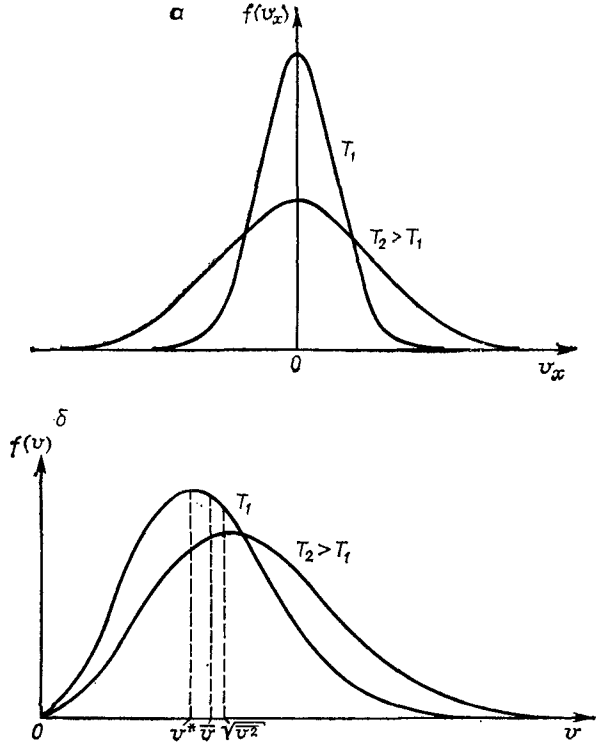


Рис. II. 7. Распределения по составляющей скорости v_x (*а*) и по модулю скорости (*б*):

v^*, $\bar{v}$, $\sqrt{\overline{v^2}}$ — наиболее вероятное, среднее и среднее квадратичное значения при температуре T_1.

ния молекулы — *распределение Максвелла — Больцмана*

$$dw(v_x, v_y, v_z) = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp\left[-m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)/2kT\right] dv_x\, dv_y\, dv_z; \quad \text{(II. 44)}$$

$$dw(v_\alpha) = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp\left(-mv_\alpha^2/2kT\right) dv_\alpha. \quad \text{(II. 45)}$$

Выражения (II. 43) и (II. 44) имеют форму *нормального (гауссова)* распределения (рис. II. 7, *а*).

Энергия поступательного движения зависит лишь от модуля скорости $v = \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)^{1/2}$, и все состояния с одинаковым значением v равновероятны. Учитывая, что в пространстве переменных v_x, v_y, v_z состояниям со значением модуля скорости от v до $v + dv$ отвечает объем $4\pi v^2 dv$ (объем сферического слоя), найдем:

$$dw(v) = 4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)\, v^2\, dv. \quad \text{(II. 46)}$$

Функция распределения по модулю скорости (рис. II. 7, *б*) определена выражением:

$$f(v) = 4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)\, v^2.$$

Выражение (II.41) описывает распределение молекул по координатам в реальном физическом пространстве. Очевидно, при отсутствии поля (для $u = 0$) это распределение является равномерным, молекула с одинаковой вероятностью может находиться в любом элементе $dV = dxdydz$ объема внутри сосуда. С учетом нормировки вероятности запишем:

$$dw(x, y, z) = \frac{1}{V} dx\, dy\, dz.$$

Число молекул $dN(x, y, z)$ в элементе объема $dxdydz$ составляет

$$dN(x, y, z) = N dw(x, y, z) = \frac{N}{V} dx\, dy\, dz;$$

плотность частиц в данной точке $\rho(x, y, z) = dN(x, y, z)/dV$ не зависит от координат и равна N/V. В общем случае $u \neq 0$, т. е. при наличии внешнего поля:

$$dN(x, y, z) = NC \exp[-u(x, y, z)/kT]\, dx\, dy\, dz$$
$$\rho(x, y, z) = \rho_0 \exp[-u(x, y, z)/kT], \qquad (II.47)$$

где ρ_0 — плотность молекул в отсутствие поля, т. е. при $u = 0$.

Формула (II.47) дает *распределение Больцмана* для идеального газа во внешнем поле.

В поле земного тяготения потенциальная энергия молекулы, отсчитываемая от ее энергии на уровне моря, составляет $u = mgz$, где g — ускорение свободного падения, z — высота над уровнем моря. Для равновесного газа при $T = \text{const}$ изменение плотности частиц данного сорта с высотой передается выражением:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp(-mgz/kT), \qquad (II.48)$$

где $\rho_0 = \rho(z = 0)$ — плотность на уровне моря.

Так как для идеального газа $p = \rho kT$, то:

$$p(z) = p_0 \exp(-mgz/kT). \qquad (II.49)$$

Уравнение (II.49) — *барометрическая формула Лапласа.*

Соотношение (II.48) приближенно описывает характер изменения с высотой плотности атмосферного газа и относительных концентраций его отдельных составляющих. В соответствии с ним для легких газов (H_2, He) убывание плотности с высотой происходит менее резко, чем для тяжелых (O_2, CO_2, N_2), так что на большой высоте относительная концентрация первых должна быть выше, что действительно и наблюдается. Однако следует помнить, что (II.48) относится к равновесной системе, а атмосфера таковой не является.

Распределения (II.40) и (II.41) были получены для идеального одноатомного газа. Однако они справедливы и в случае идеального газа из двух- и многоатомных молекул, если переменные x, y, z обозначают координаты центра масс молекулы, а p_x, p_y, p_z — импульсы поступательного движения центра

масс*. Действительно, функция Гамильтона n-атомной молекулы при $n \geqslant 2$ может быть представлена как сумма нескольких независимых вкладов:

$$H = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m + H_{\text{кол.-вр}}(p' \; q') + u(x, y, z), \qquad (\text{II.50})$$

где первое слагаемое — энергия поступательного движения центра масс $H_{\text{пост}}$; $H_{\text{кол.-вр.}}$ — вклад, обусловленный колебаниями ядер и вращением молекулы (p' и q' — набор обобщенных импульсов и координат, не содержащий переменных p_x, p_y, p_z, x, y, z); $u(x, y, z)$ — потенциальная энергия молекулы во внешнем поле (ограничиваемся рассмотрением поля, в котором потенциальная энергия молекулы зависит от координат центра масс, — как в случае гравитационного поля; возможен, однако, случай, когда энергия молекулы во внешнем поле зависит от ее ориентации — например, энергия дипольной молекулы в электрическом поле).

Если внешнее поле отсутствует, последнее слагаемое исчезает. Подстановка функции Гамильтона (II.50) в общую формулу (II.37) дает выражение для вероятности заданного механического состояния молекулы, в котором выделяются независимые сомножители (II.40) и (II.41).

Таким образом, вероятность для двух- или многоатомной молекулы иметь заданные составляющие импульса поступательного движения центра масс не зависит от того, каковы значения других обобщенных импульсов и каковы координаты молекулы. Вероятность заданного положения центра масс не зависит от ориентации молекулы и значений импульсов.

Относительно распределений (II.40) и (II.41) сделаем следующее важное замечание. Распределение (II.40) оказывается справедливым не только для идеального газа, но и для любой реальной системы нелокализованных частиц (реальный газ, жидкость), в которой движение центра масс молекул может быть описано классическим образом. Из механики строго следует, что энергия поступательного движения центра масс молекул даже при наличии межмолекулярных взаимодействий может быть выделена в виде независимой составляющей. Для системы из N взаимодействующих молекул:

$$H = \sum_{i=1}^{N} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)/2m_i + H'(p', q), \qquad (\text{II.51})$$

где p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} — составляющие импульса поступательного движения центра масс i-й молекулы ($i = 1, \ldots, N$), p' — совокупность других обобщенных импульсов; q — совокупность всех обобщенных координат; m_i — масса i-й молекулы; слагаемое $H'(p', q)$ учитывает вращательную и колебательную энергию молекул, а также потенциальную энергию межмолекулярных взаимодействий и энергию молекул во внешнем поле, если последнее имеется.

Подставив функцию Гамильтона (II.51) в общую формулу канонического распределения для макроскопической системы

* Положение центра масс n-атомной молекулы определяется вектором $\vec{r} = \sum_i m_i \vec{r}_i / \sum_i m_i$, где m_i — масса i-го атома, $\vec{r}_i$ — его радиус-вектор ($i = 1, \ldots, n$)

(II.27), найдем, что

$$\rho = A \exp(-H/kT) =$$

$$= A \exp\left[-\sum_{i=1}^{N} \left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right)/2m_i kT\right] \exp\left[-H'(p', q)/kT\right] =$$

$$= A \prod_{i=1}^{N} \exp\left[-\left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right)/2m_i kT\right] \exp\left[-H'(p', q)/kT\right] =$$

$$= \prod_{i=1}^{N} \rho_i (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})\, \rho'(p', q).$$

Здесь: $\rho_i(p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}) = B \exp\left[-(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)/2m_i kT\right]$.

Таким образом, распределение (II.40) справедливо и для классической системы взаимодействующих частиц. В то же время распределение по координатам (II.41) относится исключительно к идеальному газу. Потенциальная энергия реальной системы во внешнем поле определяется не только этим полем, но также межмолекулярными взаимодействиями. Она не может быть представлена как сумма независимых слагаемых, каждое из которых включает координаты только одной частицы (энергия молекулы зависит не только от ее координат, но и от координат окружающих молекул, с которыми данная молекула взаимодействует).

На основании полученных распределений вычислим средние значения составляющих скорости молекулы, модуля скорости и некоторых других величин. Для модуля скорости найдем:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)\, dv = 4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp(-mv^2/2kT)\, dv = 2(2kT/\pi m)^{1/2}.$$

Среднее значение составляющей скорости вдоль заданного направления (например, оси x) оказывается нулевым:

$$v_x = (m/2\pi kT)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-mv_x^2/2kT\right) dv_x = 0.$$

Молекула за единицу времени проходит в среднем одинаковые расстояния в положительном и отрицательном направлениях оси x. Среднее абсолютное значение $|v_x|$ определится следующим образом:

$$|\bar{v}_x| = \int_{-\infty}^{\infty} |v_x| f(v_x)\, dv_x =$$

$$= 2(m/2\pi kT)^{1/2} \int_0^\infty v_x \exp\left(-mv_x^2/2kT\right) dv_x = (2kT/\pi m)^{1/2}.$$

Величина $|\overline{v_x}|$ совпадает со средним значением $\bar{v}_x$ в потоке молекул, движущихся в положительном направлении оси x.

Для среднего значения квадрата составляющей скорости вдоль данной оси получим:

$$\overline{v_x^2} = (m/2\pi kT)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-mv_x^2/2kT\right) dv_x = kT/m;$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = kT/m.$$

Следовательно:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3kT/m;$$

$$\mathscr{E}_{\text{пост}} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = {}^3/_2 kT.$$

Каждая степень свободы поступательного движения дает вклад в среднюю энергию, равный $kT/2$ на 1 молекулу или $RT/2$ на 1 моль, где $R = N_{\text{Ав}}k$ — *универсальная газовая постоянная*. В соответствии с общим термодинамическим соотношением $C_V = (\partial \bar{E}/\partial T)_V$ вклад одной степени свободы поступательного движения в молярную теплоемкость составляет $R/2$. Полный вклад поступательного движения в теплоемкость равен ${}^3/_2 R$.

Подчеркнем, что приведенные выше распределения по скорости и значения средних справедливы для любой системы, в которой поступательное движение можно описать классически. Это не только идеальный газ, но также реальный газ и жидкость (за исключением особого случая квантовой жидкости).

Энергия классического идеального одноатомного газа, отсчитываемая от его энергии при абсолютном нуле, определяется исключительно поступательным движением частиц. Следовательно, для 1 моль газа:

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{пост}} = {}^3/_2 RT; \quad C_V = {}^3/_2 R; \quad C_p = {}^5/_2 R.$$

Движение n-атомной молекулы ($n \geqslant 2$) может быть представлено как наложение трех видов движения:

поступательного движения центра масс (три степени свободы);

вращения молекулы как целого (две степени свободы для линейной молекулы и три — для нелинейной);

колебания ядер около положений равновесия ($3n - 5$ степеней свободы для линейной молекулы и $3n - 6$ — для нелинейной) *.

---

* Речь идет о так называемых квазитвердых молекулах, имеющих единственное устойчивое расположение ядер. Ядра колеблются около своих равновесных положений. Для молекул с внутренними движениями большой амплитуды (внутренними вращениями, перегруппировками) степени свободы распределяются иным образом; соотношения (II. 52) особенности этих молекул не отражают.

Если эти движения описывать классически, то:

каждая поступательная и вращательная степень свободы дает вклад в среднюю энергию молекулы $kT/2$ ($RT/2$ на 1 моль), каждая колебательная степень свободы — вклад kT (RT на 1 моль) — закон *равнораспределения энергии*.

Оценив вклад различных видов движения в молярную теплоемкость, запишем для классического идеального газа из n-атомных молекул:

$$C_{V_{\text{клас}}} = C_{V_{\text{пост}}} + C_{V_{\text{вр}}} + C_{V_{\text{кол}}} = \begin{cases} {}^3/_2R + R + (3n-5)\,R & \text{— линейные молекулы, } n \geqslant 2 \\ {}^3/_2R + {}^3/_2R + (3n-6)\,R & \text{— нелинейные молекулы, } n \geqslant 3 \end{cases} \quad \text{(II. 52)}$$

Если для идеального газа выражение (II.52) определяет полное значение теплоемкостн C_V, то в случае неидеальной классической системы (реальный газ, жидкость) — это вклад в теплоемкость, обусловленный поступательным, вращательным и колебательным движениями молекул и рассматриваемый обычно независимо от конфигурационного вклада, связанного с межмолекулярными взаимодействиями.

Опыт, однако, свидетельствует, что закон равнораспределения энергии имеет ограниченную применимость и пользоваться выражениями (II.52) для оценки теплоемкостн газа при средних и низких температурах нельзя. Эти выражения не отражают наблюдаемую на опыте температурную зависимость теплоемкости и стремление теплоемкости к нулю при $T \to 0$, как того требует третий закон термоднпамики (см. разд. I. 10).

При средних температурах закон равнораспределения справедлив лишь для поступательного и вращательного движения, а значение колебательного вклада в теплоемкость заметно ниже классического. При средних температурах для идеального газа:

линейные молекулы — $C_V \approx {}^5/_2R$;

нелинейные молекулы — $C_V \approx 3R$.

При низких температурах и вращательный вклад в теплоемкость отличается от классического: с понижением температуры он уменьшается, обращаясь в ноль при $T \to 0$. Причина отклоненнй от закона равнораспределения энергии — ограниченная применимость классической механикн к описанию молекулярных движений; для ряда систем играют роль также особенности квантовой статистики (Ферми — Днрака или Бозе — Эйнштейна).

II. 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДАННЫМ

II. 5.1. Связь термодинамических функций со статистической суммой молекулы

При выводе выражений для термодинамических функций учтем квантово-механические закономерности движения на молеку-

лярном уровне и введем квантовые статистические суммы молекул. Но особенности квантовой статистики, связанные с принадлежностью частиц к классу фермионов или бозонов, принимать во внимание не будем, что, как отмечалось, допустимо для молекулярных газов. Будем пользоваться классической статистикой Больцмана для дискретного ряда состояний с поправкой на неразличимость частиц в виде множителя $1/N!$.

Определим статистическую сумму идеального газа, образованного N одинаковыми частицами, которые находятся в объеме V при температуре T. В статистической сумме (II.35) энергию газа E представим в виде $E = \sum_{i=1}^{N} \mathscr{E}_{(i)}$, где $\mathscr{E}_{(i)}$ — энергия i-й частицы.

Учтем все возможные способы распределения пронумерованных частиц по одночастичным квантовым состояниям, но приняв во внимание, что частицы в действительности неразличимы, введем поправочный множитель $1/N!$. Таким образом:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{i, j, \ldots, t} \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\mathscr{E}_{i(1)} + \mathscr{E}_{j(2)} + \ldots + \mathscr{E}_{t(N)}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{i} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_{i(1)}}{kT}\right) \sum_{j} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_{j(2)}}{kT}\right) \ldots \sum_{t} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_{t(N)}}{kT}\right) =$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\sum_{i} \exp\left[-\frac{\mathscr{E}_{i(1)}}{kT}\right]\right)^{N}.$$

Здесь $\mathscr{E}_{i(l)}$ — энергия l-й частицы в i-м кваитовом состоянии.

Так как набор квантовых состояний для всех частиц одинаковый, то для них одинаковы и статистические суммы. Опустив номер частицы, запишем:

$$Z = Q^N/N!, \tag{II.53}$$

где $Q = Q(T, V)$ — статистическая сумма молекулы;

$$Q = \sum_{\substack{i \\ \text{квантовые} \\ \text{состояния}}} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_i}{kT}\right) = \sum_{\substack{j \\ \text{уровни} \\ \text{энергии}}} g_j \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_j}{kT}\right), \tag{II.54}$$

где g_j — вырождение j-го уровня энергии молекулы.

С помощью формулы (II.53) и общих соотношений (II.31) и (II.33) можем связать термодинамические функции идеального газа со статистической суммой молекулы. Для энергии Гельмгольца получаем:

$$F = -kT \ln (Q^N/N!) = -NkT \ln (Q/N) - NkT. \tag{II.55}$$

Далее:

$$S = -(\partial F/\partial T)_{V,N} = Nk \ln (Q/N) + NkT (\partial \ln Q/\partial T)_V + Nk;$$

$$\bar{E} = F + TS = NkT^2 (\partial \ln Q/\partial T)_V;$$

$$\tilde{\mu} = (\partial F/\partial N)_{T,V} = -kT \ln (Q/N) \text{ и т. д.}$$

Для расчета статистической суммы Q требуется знать энергетический спектр молекулы (уровни энергии $\mathscr{E}_j$) и вырождение состояний g_j. Выделив независимые составляющие энергии молекулы, можем статистическую сумму Q разбить на произведение статистических сумм, связанных с различными видами движения. Строго можно провести разделение:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 + \mathscr{E}_{\text{пост}} + \mathscr{E}_{\text{внутр}}, \tag{II.56}$$

где $\mathscr{E}_0$ — нулевая энергия (энергия молекулы в наинизшем энергетическом состоянии); $\mathscr{E}_{\text{пост}}$ — энергия поступательного движения центра масс; $\mathscr{E}_{\text{внутр}}$ — энергия внутренних видов движения (полагаем, что внешнее поле отсутствует).

Для атомов $\mathscr{E}_{\text{внутр}}$ учитывает энергию возбужденных электронных состояний, отсчитываемую от энергии основного электронного состояния: $\mathscr{E}_{\text{внутр}} = \mathscr{E}_{\text{эл}}$. Для двух- и многоатомных молекул $\mathscr{E}_{\text{внутр}}$ включает электронный, колебательный и вращательный вклады:

$$\mathscr{E}_{\text{внутр}} = \mathscr{E}_{\text{эл}} + \mathscr{E}_{\text{кол}} + \mathscr{E}_{\text{вр}} \tag{II.57}$$

Заметим, однако, что если составляющие $\mathscr{E}_{\text{пост}}$ и $\mathscr{E}_{\text{внутр}}$ строго независимы, то между слагаемыми в выражении (II.57), вообще говоря, имеется связь. Электронные, колебательные и вращательные состояния могут рассматриваться как независимые только приближенно.

Учитывая выражение (II.56), статистическую сумму молекулы представим в виде:

$$Q = \exp\left(-\mathscr{E}_0/kT\right) Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}}, \tag{II.57а}$$

где $Q_{\text{пост}}(T, V)$ — поступательная статистическая сумма, а $Q_{\text{внутр}}(T)$ — внутренняя статистическая сумма молекулы (так как энергетический спектр внутренних состояний не зависит от объема, то соответствующая статистическая сумма есть функция лишь температуры).

Для энергии Гельмгольца получим:

$$F = E_0 + F_{\text{пост}} + F_{\text{внутр}}, \tag{II.58}$$

где $E_0 = N\mathscr{E}_0$ — нулевая энергия, а

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln\left(Q_{\text{пост}}/N\right) - NkT; \quad F_{\text{внутр}} = -NkT \ln Q_{\text{внутр}};$$

обратим внимание на то, что множитель $1/N!$ статистической суммы Z учитывается в величине $F_{\text{пост}}$.

Соответствующие вклады можно выделить и в выражениях для других термодинамических функций:

$$\overline{E} = E_0 + \overline{E}_{\text{пост}} + \overline{E}_{\text{внутр}}, \tag{II.59}$$

где

$$\overline{E}_{\text{пост}} = NkT^2 \left(\partial \ln Q_{\text{пост}}/\partial T\right)_V; \quad \overline{E}_{\text{внутр}} = NkT^2 \left(d \ln Q_{\text{внутр}}/dT\right);$$

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{внутр}}, \tag{II.60}$$

где

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln (Q_{\text{пост}}/N) + NkT (\partial \ln Q_{\text{пост}}/\partial T)_V + Nk;$$

$$S_{\text{внутр}} = Nk \ln Q_{\text{внутр}} + NkT (d \ln Q_{\text{внутр}}/dT); \qquad \text{(II. 61)}$$

$$\tilde{\mu}N = G = E_0 + G_{\text{пост}} + G_{\text{внутр}}$$

где

$$G_{\text{пост}} = -NkT \ln (Q_{\text{пост}}/N); \quad G_{\text{внутр}} = -NkT \ln Q_{\text{внутр}}$$

Часто встречающийся в термодинамических расчетах потенциал

$$\Phi = -(G - E_0)/T \qquad \text{(II. 62)}$$

выражается через статистическую сумму молекулы следующим образом:

$$\Phi = \Phi_{\text{пост}} + \Phi_{\text{внутр}}, \qquad \text{(II. 63)}$$

где $\Phi_{\text{пост}} = Nk \ln (Q_{\text{пост}}/N)$; $\Phi_{\text{внутр}} = Nk \ln Q_{\text{внутр}}$.

В свою очередь, величина $Q_{\text{внутр}}$ может быть представлена в виде произведения статистических сумм для отдельных видов движения. В эту статистическую сумму входит также фактор ядерного спинового вырождения (хотя при расчете так называемых «практических» термодинамических функций этот фактор не учитывают). Для атома:

$$Q_{\text{внутр}} = \alpha Q_{\text{эл}};$$

а для молекулы:

$$Q_{\text{внутр}} = \prod_{i=1}^{n} \alpha_i Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вр}}. \qquad \text{(II. 64)}$$

Здесь $\alpha = 2s + 1$ (s — спин ядра); $\alpha_i = 2s_i + 1$ — фактор спинового вырождения i-го ядра, n — число ядер в молекуле.

II. 5.2. Статистическая сумма для поступательного движения и вклад его в термодинамические функции

В соответствии с выражением (II. 5) для уровней энергии частицы, движущейся в объеме V, находим:

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)\right] =$$

$$= \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} n_x^2\right)\right]^3 \approx \left[\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} n_x^2\right) dn_x\right]^3 =$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}. \qquad \text{(II. 65)}$$

Возможность перехода от суммирования к интегрированию обусловлена тем, что величина $h^2/8mV^{2/3}$ в случае макроскопического объема очень мала. Так, при $V = 1$ см^3 она составляет $\approx 6 \cdot 10^{-34}$ Дж для электрона, $\approx 10^{-37}$ Дж для атома гелия и

еще меньше для более тяжелых атомов. Поскольку $kT = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ (T/\text{К})$ Дж, то уже при $T = 1$ К и для более высоких температур $h^2/8mV^{2/3}kT \ll 1$, так что поступательный спектр можно считать квазинепрерывным и пользоваться квазиклассическим приближением *.

Вклад поступательного движения составляет

для энергии Гельмгольца —

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} - NkT; \qquad (\text{II.66})$$

для энтропии —

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} + {}^5/_2 Nk; \qquad (\text{II.67})$$

для химического потенциала —

$$\mu_{\text{пост}} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} + RT \ln (N/V); \qquad (\text{II 68})$$

для средней энергии и теплоемкости —

$$\bar{E}_{\text{пост}} = {}^3/_2 NkT; \quad C_{V\,\text{пост}} = {}^3/_2 Nk.$$

Поскольку статистическая сумма $Q_{\text{внутр}}$ от объема не зависит, то уравнение состояния идеального газа и зависимость различных термодинамических функций от объема (давления) определяется лишь поступательной статистической суммой:

$$p = -(\partial F_{\text{пост}}/\partial V)_{T,N} = NkT\,(\partial \ln Q_{\text{пост}}/\partial V)_T = NkT/V.$$

Полученное выражение — это термическое уравнение состояния классического идеального газа. Так как разность $C_p - C_V$ определяется термическим уравнением состояния [$C_p - C_V = \alpha^2 VT/\beta$, где $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ — коэффициент термического расширения: $\beta = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$ — коэффициент изотермического сжатия], то эта разность имеет классическое значение. Для молярных теплоемкостей: $C_p - C_V = R$.

Замена $V/N = kT/p$ в формулах (II.66) и (II.67) позволяет раскрыть зависимость термодинамических функций от давления. Для молярных величин запишем:

$$F_{\text{пост}} = -RT \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}} p} - RT = F^{\circ}_{\text{пост}}(T) + RT \ln p;$$

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}} p} + {}^5/_2 R = S^{\circ}_{\text{пост}}(T) - R \ln p; \qquad (\text{II.69})$$

$$\mu_{\text{пост}} = G_{\text{пост}} = F_{\text{пост}} + RT = -RT \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}} p} = \mu^{\circ}_{\text{пост}}(T) + RT \ln p;$$

$$\bar{E}_{\text{пост}} = \bar{E}^{\circ}_{\text{пост}}.$$

---

* Замена в (II.65) единицы на нуль для нижнего предела интегрирования практически не сказывается на величине интеграла, но облегчает его вычисление.

где верхний индекс относится к величинам при давлении равном единице — стандартным величинам, а

$$Q^{\circ}_{\text{пост}}(T) = (2\pi mkT)^{3/2} RT/h^3 -$$

стандартная поступательная статистическая сумма;

$$F^{\circ}_{\text{пост}}(T) = -RT \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}}} - RT; \quad S^{\circ}_{\text{пост}}(T) = R \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}}} + {}^5/_2 R; \quad \text{(II. 70)}$$

$$\mu^{\circ}_{\text{пост}}(T) = -RT \ln \frac{Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)}{N_{\text{Ав}}}.$$

Стандартный молярный потенциал $\Phi^{\circ}_{\text{пост}}$ представляется как:

$$\Phi^{\circ}_{\text{пост}}(T) = R \ln \left[Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)/N_{\text{Ав}}\right].$$

В соответствии с соотношениями (II. 59)—(II. 61) полные стандартные термодинамические функции (значения функции при единичном давлении) определяются формулами

$$F^{\circ}(T) - E^{\circ}_0 = F^{\circ}_{\text{пост}}(T) + F_{\text{внутр}}(T); \quad S^{\circ}(T) = S^{\circ}_{\text{пост}}(T) + S_{\text{внутр}}(T);$$

$$\mu^{\circ}(T) - E^{\circ}_0 = G^{\circ}(T) - E^{\circ}_0 = G^{\circ}_{\text{пост}}(T) + G_{\text{внутр}}(T); \quad \text{(II. 71)}$$

$$\overline{E}^{\circ}(T) - E^{\circ}_0 = \overline{E}_{\text{пост}}(T) + \overline{E}_{\text{внутр}}.$$

Внутренние вклады в их зависимости от $Q_{\text{внутр}}$ были записаны ранее.

Стандартные термодинамические функции часто выражают через стандартную статистическую сумму:

$$q^{\circ}(T) = Q^{\circ}_{\text{пост}}(T)\, Q_{\text{внутр}}(T). \quad \text{(II. 72)}$$

Так:

$$\mu^{\circ}(T) - E^{\circ}_0 = -RT \ln \frac{q^{\circ}(T)}{N_{\text{Ав}}}; \quad \Phi^{\circ}(T) = R \ln \frac{q^{\circ}(T)}{N_{\text{Ав}}}. \quad \text{(II. 73)}$$

Как уже отмечалось, зависимость термодинамических функций идеального газа от давления полностью определяется поступательным вкладом. Поэтому связь между значениями функций при давлении p и стандартными значениями описывается формулами, аналогичными формулам (II. 69).

Индивидуальность газа проявляется в величине $Q_{\text{пост}}$ и поступательном вкладе в термодинамические функции только через массу частиц.

II. 5.3. Статистическая сумма по электронным состояниям и термодинамические функции одноатомного газа

Сумма по электронным состояниям при отсчете энергии от основного (нулевого) уровня имеет следующий вид:

$$Q_{\text{эл}} = \sum_i \rho_i \exp\left(-\mathscr{E}_{i\,\text{эл}}/kT\right) = \rho_0 + \rho_1 \exp\left(-\mathscr{E}_{1\,\text{эл}}/kT\right) + \ldots, \quad \text{(II. 74)}$$

где ρ_j — вырождение j-го уровня; $\mathscr{E}_{j\,эл}$ — разность энергий j-го и нулевого электронных уровней [энергия нулевого уровня входит в величину $\mathscr{E}_0$ выражения (II.56)].

Вероятность того, что молекула находится в возбужденном электронном состоянии с энергией $\mathscr{E}_j$ составляет: $w(\mathscr{E}_{j\,эл}) = \rho_j \exp(-\mathscr{E}_{j\,эл}/kT)/Q_{эл}$. Для огромного большинства атомов и молекул разность энергий между основным и первым возбужденным состояниями велика ($\mathscr{E}_{1\,эл}/k \approx 10^4 - 10^5$ K). При невысокой температуре ($T \leqslant 10^3$ K) $\mathscr{E}_{1\,эл}/kT \gg 1$ и почти все молекулы находятся в основном электронном состоянии, вероятность перехода молекулы в возбужденное состояние очень мала, так что в сумме (II.74) можно ограничиться первым членом:

$$Q_{эл} \approx \rho_0. \qquad \text{(II.75)}$$

Однако при очень высоких температурах начинают играть роль и последующие члены суммы. Некоторые атомы (O, Cl) и молекулы (NO, NO_2, O_2 и др.) обладают низколежащими электронными возбужденными состояниями, которые необходимо учитывать в электронной статистической сумме даже при невысоких температурах.

В спектроскопии уровни энергии принято характеризовать волновыми числами ω_j, имеющими размерность $см^{-1}$; $\mathscr{E}_j = hc\omega_j$, где c — скорость света; ω_j — величина, обратная длине волны. Статистическая сумма (II.74) в этом случае записывается как:

$$Q_{эл} = \rho_0 + \rho_1 \exp(-hc\omega_1/kT) + \ldots.$$

Волновые числа для электронных уровней энергии атомов и молекул определены спектроскопически и табулированы вместе со значениями вырождения ρ_j для каждого уровня. Для обозначения электронных состояний используют символы термов *.

Путем подстановки статистической суммы (II.74) в формулу $F_{эл} = -kT \ln Q_{эл}$ найдем электронный вклад в энергию Гельмгольца, а далее — вклад и в другие термодинамические функции. В приближении (II.75):

$$F_{эл} = -NkT \ln \rho_0; \quad S_{эл} = Nk \ln \rho_0; \quad \bar{E}_{эл} = 0; \quad C_{эл} = 0.$$

Запишем в этом приближении статистическую сумму атома и термодинамические функции одноатомного газа (молярные значения):

$$Q = \exp(-\mathscr{E}_0/kT)\, Q_{пост} a\rho_0; \quad F - E_0^\circ = F_{пост} - RT \ln(a\rho_0); \qquad \text{(II.76)}$$

$$S = S_{пост} + R \ln(a\rho_0); \quad \bar{E} - E_0^\circ = \bar{E}_{пост} = {}^3/_2 RT; \quad C_V = {}^3/_2 R; \quad C_p = {}^5/_2 R.$$

---

* См. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. М. — Л.: Физматгиз, 1963; *Хьюбер К. П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. I, II. М., Мир, 1984.

II. 5.4. Статистическая сумма и термодинамические функции двух- и многоатомного газов

Двухатомная молекула имеет три степени свободы поступательного движения, две вращательные и одну колебательную степени свободы. Вращательное и колебательное движения, строго говоря, связаны; при колебании ядер момент инерции молекулы $I = \mu r^2$ изменяется. В первом приближении, однако, оба движения можно считать независимыми. Описывая вращение как движение жесткого ротатора и считая колебания гармоническими, получаем модель *жесткий ротатор — гармонический осциллятор*. Эта модель удовлетворительно описывает двухатомные молекулы при сравнительно невысоких температурах, если колебания ядер происходят с небольшими амплитудами. В рассматриваемом приближении уровни энергии двухатомной молекулы передаются следующим выражением [см. формулы (II.5)—(II.7)]:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 + \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n^2 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) + h\nu v + \mathscr{E}_{эл} \qquad (II.77)$$

(нулевая колебательная энергия $h\nu/2$ включена в $\mathscr{E}_0$).

Расположение уровней схематически представлено на рис. II.8. Статистическая сумма имеет вид

$$Q = \exp(-\mathscr{E}_0/kT)\, Q_{пост} Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл} \alpha_1 \alpha_2. \qquad (II.78)$$

Статистические суммы $Q_{пост}$ и $Q_{эл}$ были рассмотрены ранее. Остановимся на вращательной и колебательной суммах.

Учитывая, что вырождение j-го уровня энергии ротатора составляет $2j + 1$, запишем:

$$Q_{вр} = \sum (2j+1) \exp[-j(j+1)\Theta^*_{вр}/T], \qquad (II.79)$$

где $\Theta^*_{вр} = h^2/8\pi^2 Ik$ — *вращательная характеристическая температура.*

Величина $\Theta_{вр}$, зависящая от момента инерции ротатора, определяет (в единицах K) расстояния между соседними уровнями вращательного спектра *. Значения $\Theta_{вр}$ для некоторых молекул приведены ниже:

	H_2	D_2	N_2	O_2	HCl	HI
$\Theta_{вр}$, K	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0

В случае гетероядерной молекулы число j принимает любые целые неотрицательные значения ($j = 0, 1, 2, \ldots$); для гомоядерной молекулы разрешены либо только четные ($j = 0, 2, 4, \ldots$), либо только нечетные ($j = 1, 3, \ldots$) значения j —

---

* Вращательный спектр молекулы часто характеризуют вращательной постоянной $B = h/8\pi^2 Ic$ — величиной, измеряемой в $см^{-1}$. Очевидно:

$$\mathscr{E}_{вр} = j(j+1)\, hcB; \quad \Theta_{вр} = hcB/k; \quad \Theta_{вр}\,(в\ K) = 1{,}4388B\,(B\ в\ см^{-1}).$$

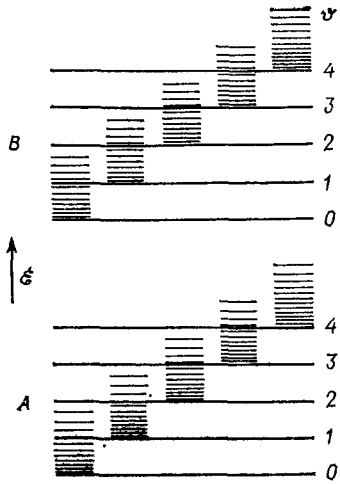


Рис. II. 8. Уровни энергии двухатомной молекулы в приближении жесткий ротатор-гармонический осциллятор:
A — основное электроиное состояние, B — первое возбужденное; υ — колебательное квантовое число.

в зависимости от величины ядерного спина. При низких температурах ($\Theta_{вр}/T \gg 1$) члены суммы (II.79) очень быстро убывают. Вероятность нахождения ротатора на j-м уровне, пропорциональная общему члену суммы (II.79) и равная

$$w(\mathscr{E}_j) = \\ = (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\Theta_{вр}/T\right]/Q_{вр},$$

при больших j оказывается практически нулевой.

В статистической сумме требуется учитывать лишь первые члены. Для гетероядерной молекулы при $T \to 0$:

$$Q_{вр}^{гет} \approx 1 + 3\exp(-2\Theta_{вр}/T);$$

$$\bar{E}_{вр}^{гет} \approx NkT^2\,\partial \ln\left[1 + 3\exp(-2\Theta_{вр}/T)\right]/\partial T \approx NkT^2\partial\left[3\exp(-2\Theta_{вр}/T)\right]/\partial T = \\ = 6Nk\Theta_{вр}\exp(-2\Theta_{вр}/T);$$

$$C_{вр}^{гет} \approx 12Nk\,(\Theta_{вр}/T)^2\exp(-2\Theta_{вр}/T) \qquad (II.80)$$

Раскрыв неопределенность в правой части выражения (II.80), найдем, что $\lim\limits_{T\to 0} C_{вр} = 0$. Для гомоядерной молекулы при $T \to 0$ теплоемкость также стремится к нулю по экспоненциальному закону, но в несколько иной форме. Равенство нулю вращательной теплоемкости при $T \to 0$ означает, что в некоторой окрестности абсолютного нуля вращательное движение не возбуждается, практически все ротаторы покоятся, $\bar{E}_{вр} \approx 0$. При изменении температуры в рассматриваемой области средняя вращательная энергия фактически не изменяется, так что: $C_{вр} = d\bar{E}_{вр}/dT \approx 0$.

При высоких температурах ($\Theta_{вр}/T \ll 1$) суммирование в формуле (II.79) можно заменить интегрированием, так как суммируемая величина меняется в зависимости от j почти непрерывным образом. В этом квазиклассическом приближении для гетероядерной молекулы:

$$Q_{вр}^{гет} = \int_0^\infty (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\Theta_{вр}/T\right]dj = \int_0^\infty \exp\left[-x\Theta_{вр}/T\right]dx = T/\Theta_{вр}.$$

Для гомоядерной молекулы величина интеграла вдвое меньше, так как допускаются только четные или только нечетные

значения j. В общем виде для высоких температур запишем:

$$Q_{вр} = T/\sigma\Theta_{вр} = 8\pi^2 IkT/h^2\sigma, \qquad (II.81)$$

где σ — число симметрии молекулы, равное единице для гетероядерной молекулы и двум — для гомоядерной.

Появление множителя $^1/_2$ в случае гомоядерной молекулы представляет поправку на неразличимость частиц.

Вращательный вклад в молярные термодинамические функции при высоких температурах определится формулами:

$$F_{вр} = -RT \ln \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma}; \quad \Phi_{вр} = R \ln \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma};$$
$$S_{вр} = R \ln \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma} + R; \quad \bar{E}_{вр} = RT; \quad C_{вр} = R. \qquad (II.82)$$

Для гетероядерных молекул классические значения $\bar{E}_{вр}$ и $C_{вр}$, согласующиеся с законом равнораспределения энергии, достигаются практически уже при $T \gtrsim \Theta_{вр}$ (рис. II.9). Обычные температуры для вращательного движения являются высокими, поскольку $\Theta_{вр}$ не превышает нескольких десятков К. Температурная область, в которой вращательная теплоемкость заметно отличается от классического значения, наибольшая для водорода. При низких температурах существенна разница в термодинамических функциях двух форм водорода: ортоводорода (ядерный спин — единица, нечетные значения j) и параводорода (ядерный спин — 0, четные значения j).

Для расчета вращательной статистической суммы требуется одна характеристика молекулы — ее момент инерции. Экспериментальной основой определения этой характеристики служат рентгеноструктурные данные, из которых может быть найдено расстояние между ядрами в молекуле, а также исследования вращательных спектров (методами радиоспектроскопии) и колебательно-вращательных спектров (ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния).

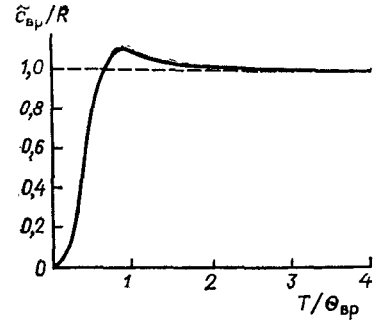
Определим статистическую сумму гармонического осциллятора и колебательный вклад в термодинамические функции двухатомной молекулы. При отсчете энергии от нулевого уровня $\varepsilon_{кол} = h\nu v = hc\omega v$, где $\omega = \nu/c$ — колебательное волновое число, выражаемое в $см^{-1}$.

Величина $\Theta_{кол} = h\nu/k = hc\omega/k = 1{,}439\omega$, называемая *колебательной характеристической температурой*, определяет расстояние между соседними уровнями:

	H_2	Cl_2	I_2	O_2	N_2	HCl	CO
$\Theta_{кол}$, К	6130	800	305	2274	3350	4130	3085

Так как состояния гармонического осциллятора невырожденные, то:

$$Q_{кол} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\Theta_{кол} v/T) = 1 + \exp(-\Theta_{кол}/T) + \ldots$$
$$\ldots = [1 - \exp(-\Theta_{кол}/T)]^{-1} \qquad (II.83)$$



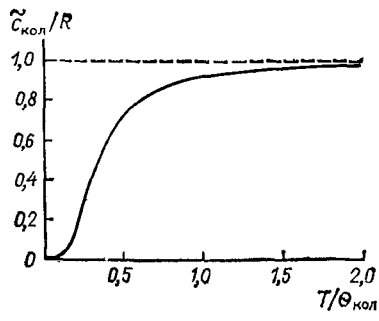


Рис. II. 9. Зависимость вращательной теплоемкости двухатомной гетероядерной молекулы от температуры.

Рис. II. 10. Зависимость колебательной теплоемкости двухатомной молекулы от температуры в гармоническом приближении.

Для молярных функций осциллятора имеем:

$$F_{кол} = RT \ln [1 - \exp(-\Theta_{кол}/T)]; \quad \Phi_{кол} = -R \ln [1 - \exp(-\Theta_{кол}/T)];$$

$$S_{кол} = -R \ln [1 - \exp(-\Theta_{кол}/T)] + R(\Theta_{кол}/T)[\exp(\Theta_{кол}/T) - 1]^{-1}; \quad \text{(II.84)}$$

$$\bar{E}_{кол} = R\Theta_{кол}[\exp(\Theta_{кол}/T) - 1]^{-1};$$

$$C_{кол} = R(\Theta_{кол}/T)^2 [\exp(\Theta_{кол}/T) - 1]^{-2} \exp(\Theta_{кол}/T).$$

Средняя энергия одного осциллятора составляет:

$$\bar{\mathscr{E}}_{кол} = h\nu [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} = hc\omega [\exp(hc\omega/kT) - 1]^{-1}.$$

Нетрудно убедиться, что молярные величины $F_{кол}/T$, $\Phi_{кол}$, $S_{кол}$, $C_{кол}$ являются универсальными функциями отношения $h\nu/kT = \Theta_{кол}/T$. Значения этих функций одинаковы для всех осцилляторов при одинаковых $\Theta_{кол}/T$ (рис. II. 10). Эти значения в зависимости от $\Theta_{кол}/T$ приведены в таблицах, называемых таблицами Эйнштейна. В области высоких температур $(\Theta_{кол}/T \ll 1)$:

$$Q_{кол} \approx T/\Theta_{кол}; \quad F_{кол} \approx RT \ln(\Theta_{кол}/T); \quad \bar{E}_{кол} = RT; \quad C_{кол} = R.$$

Средняя энергия и теплоемкость имеют классические значения, определяемые законом равнораспределения энергии.

При низких температурах $(\Theta_{кол}/T \gg 1)$

$$\bar{E}_{кол} = R\Theta_{кол} \exp(-\Theta_{кол}/T); \quad C_{кол} = R(\Theta_{кол}/T)^2 \exp(-\Theta_{кол}/T);$$

$$\lim_{T \to 0} C_{кол} = 0.$$

Классическое значение $C_{кол}$ достигается практически при $T \approx \Theta_{кол}$ (см. рис. II. 10). Но значения $\Theta_{кол}$ как правило, порядка тысяч К (см. выше), и при обычных температурах $T/\Theta_{кол} \ll 1$, так что колебательная теплоемкость заметно отличается от классической. Температурная область неклассического поведения для колебательной теплоемкости много шире, чем для вращательной.

Частоту колебаний ν (волновое число ω) определяют на основании экспериментальных исследований колебательных и колебательно-вращательных спектров (ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния).

Имея выражения для $Q_{вр}$ и $Q_{кол}$, можем записать полную статистическую сумму двухатомной молекулы. Для области средних температур, в которой вращательное движение можно описывать классически и $Q_{эл} \approx \rho_0$:

$$Q = \exp(-\mathscr{E}_0/kT)\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma}\alpha_1\alpha_2\rho_0\,[1-\exp(-\Theta_{кол}/T)]^{-1}. \quad (II.85)$$

Энергию Гельмгольца найдем, подставив в выражение

$$F - E_0 = F_{пост} + F_{вр} + F_{кол} - RT\ln(\alpha_1\alpha_2\rho_0)$$

формулы (II.66), (II.82) и (II.84) для соответствующих вкладов (см. расчетные формулы в конце раздела). При средних температурах $C_V = {}^5/_2R + C_{кол}$, причем $C_{кол}$ обычно мало.

Многоатомные молекулы, называемые *квазитвердыми*, имеют единственное устойчивое расположение ядер, и атомы совершают лишь малые колебания около положения равновесия. Помимо квазитвердых, имеются молекулы, в которых наблюдаются внутренние движения с большой амплитудой (внутренние вращения, перегруппировки). Внутренние вращения играют очень существенную роль для молекул-цепей (в частности, углеводородных цепей), обусловливая их гибкость, влияя на термодинамические, кинетические и структурные свойства системы. Далее остановимся лишь на случае квазитвердых молекул.

Степени свободы n-атомной молекулы распределяются следующим образом:

	$f_{пост}$	$f_{вр}$	$f_{кол}$
линейная молекула (CO_2, HCN)	3	2	$3n-5$
нелинейная молекула (H_2O, CH_4)	3	3	$3n-6$

В приближении независимости электронных, колебательных и вращательных состояний, применим выражение (II.64) для $Q_{внутр}$. Вращение молекулы опишем как вращение твердого тела, а колебания примем гармоническими. Ограничимся формулами для средних температур, при которых вращательное движение можно рассматривать квазиклассически. Величина $Q_{вр}$ линейной молекулы определяется формулой (II.81). Для нелинейной молекулы:

$$Q_{вр} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\prod_{i=1}^{3}\left(\frac{8\pi^2 I_i kT}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\frac{T^{3/2}}{(\Theta_1\Theta_2\Theta_3)^{1/2}}, \quad (II.86)$$

где I_1, I_2, I_3 — главные центральные моменты инерции молекулы; $\Theta_i = h^2/8\pi^2 I_i k$ $(i = 1, 2, 3)$.

Для описания колебаний системы со многими степенями свободы в механике используют так называемые нормальные координаты. Сложное движение представляют как наложение

нормальных колебаний (число их равно числу колебательных степеней свободы), причем каждое нормальное колебание описывается уравнениями, которые совпадают с уравнениями для одномерного гармонического осциллятора. Формально и строго система связанных колебаний заменяется совокупностью независимых осцилляторов. Для i-го нормального колебания с частотой ν_i допустимы уровни энергии:

$$\mathscr{E}_{iv} = h\nu_i (v + {}^1/_2) = hc\omega_i (v + {}^1/_2),$$

где $v = 0, 1, 2, \ldots$; ω_i — волновое число для данного колебания.

Колебательная энергия системы является суммой энергий всех нормальных колебаний. Поскольку слагаемые этой суммы независимы, то колебательная статистическая сумма представит произведение статистических сумм, относящихся к отдельным нормальиым колебаииям.

Удобно для записи статистической суммы $Q_{\text{кол}}$ ввести характеристические колебательные температуры $\Theta_{i\,\text{кол}} = h\nu_i/k = hc\omega_i/k$. При отсчете энергии от нулевого уровня:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{f_{\text{кол}}} [1 - \exp(-\Theta_{i\,\text{кол}}/T)]^{-1}. \qquad \text{(II. 87)}$$

Заметим, что в случае многоатомных молекул температуры $\Theta_{i\,\text{кол}}$ часто сравнительно невысокие (для деформационных колебаний).

Учитывая полученные выражения для $Q_{\text{вр}}$ и $Q_{\text{кол}}$, запишем полную статистическую сумму n-атомной молекулы:

для линейной молекулы —

$$Q = \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right) \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma} \prod_{j=1}^{n} \alpha_j Q_{\text{эл}} \prod_{i=1}^{3n-5} [1 - \exp(-\Theta_{i\text{кол}}/T)]^{-1}; \qquad \text{(II. 88)}$$

для нелиниейной —

$$Q = \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right) \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_{\kappa=1}^{3} \left(\frac{8\pi^2 I_\kappa kT}{h^2}\right)^{1/2} \times$$

$$\times \prod_{j=1}^{n} \alpha_j Q_{\text{эл}} \prod_{i=1}^{3n-6} [1 - \exp(-\Theta_{i\,\text{кол}}/T)]^{-1} \qquad \text{(II. 89)}$$

В заключение приведем формулы, которыми удобно пользоваться при расчетах стандартных функций Φ° и S° n-атомного газа. Вклад ядерного спина учитывать не будем и запишем:

$$\Phi^\circ = \Phi^\circ_{\text{пост}} + \Phi_{\text{внутр}}; \quad S^\circ = S^\circ_{\text{пост}} + S_{\text{внутр}}, \qquad \text{(II. 90)}$$

где

$$\Phi_{\text{внутр}} = \begin{cases} \Phi_{\text{эл}}; \\ \Phi_{\text{эл}} + \Phi_{\text{кол}} + \Phi_{\text{вр}}; \end{cases} \quad S_{\text{внутр}} = \begin{cases} S_{\text{эл}} \text{ — при } n = 1 \\ S_{\text{эл}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{вр}} \text{ — при } n \geqslant 2 \end{cases} \qquad \text{(II. 91)}$$

(n — число атомов в молекуле).

Для $p = 10^5$ Па (1 атм):

$$\Phi^\circ_{\text{пост}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19{,}146\,(1{,}5\lg M + 2{,}5\lg T) - 30{,}473;$$
$$S^\circ_{\text{пост}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19{,}146\,(1{,}5\lg M + 2{,}5\lg T) - 9{,}687, \qquad (\text{II.92})$$

где M — молекулярная масса, г.

Если возбужденные электронные состояния можно не учитывать, то:

$$\Phi_{\text{эл}} = S_{\text{эл}} = R\ln\rho_0. \qquad (\text{II.93})$$

Для газа из двухатомных или многоатомных линейных молекул (I — в г·см^2):

$$\Phi_{\text{вр}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\ \text{моль}^{-1} = 19{,}146\,[\lg T + \lg(I\cdot 10^{40}) - \lg\sigma] - 30{,}726;$$
$$S_{\text{вр}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\ \text{моль}^{-1} = 19{,}146\,[\lg T + \lg(I\cdot 10^{40}) - \lg\sigma] - 22{,}412.$$

В случае многоатомных нелинейных молекул:

$$\Phi_{\text{вр}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 19{,}146\,[1{,}5\lg T + 0{,}5\lg(I_1I_2I_0\cdot 10^{120}) - \lg\sigma] - 41{,}331;$$
$$S_{\text{вр}},\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\ \text{моль}^{-1} = 19{,}146\,[1{,}5\lg T + 0{,}5\lg(I_1I_2I_3\cdot 10^{120}) - \lg\sigma] - 28{,}860. \qquad (\text{II.95})$$

Колебательная составляющая может быть рассчитана по формулам:

$$\Phi_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{f_{\text{кол}}}\Phi_i(\Theta_i/T);\quad S_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{f_{\text{кол}}}S_i(\Theta_i/T), \qquad (\text{II.96})$$

где Φ_i и S_i — вклады i-го нормального колебания с характеристической температурой Θ_i;

$$\Phi_i = -R\ln[1-\exp(-\Theta_i/T)];$$
$$S_i = -R\ln[1-\exp(-\Theta_i/T)] + R(\Theta_i/T)[\exp(\Theta_i/T)-1]^{-1}; \qquad (\text{II.97})$$
$$f_{\text{кол}} = \begin{cases} 3n-5 \text{ — при } n=2 \text{ и для линейных молекул при } n\geqslant 3; \\ 3n-6 \text{ — для нелинейных молекул } (n\geqslant 3). \end{cases}$$

Значения Φ_i и S_i — можно найти в таблицах Эйнштейна.

Рассмотренные выражения для статистических сумм, как отмечалось, получены на основе приближенного описания внутренних движений молекул. Более строгие расчетные методы и результаты их применения к конкретным веществам рассмотрены в обширном справочном издании: Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I—4. Под ред. *В. П. Глушко*. М.: Наука. 1978—1982 гг.

II.6. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В реальных системах между молекулами возникает взаимодействие, которое в зависимости от межмолекулярных расстояний сводится к отталкиванию (малые расстояния) или притяжению. О наличии притяжения между молекулами жидкости или кристалла свидетельствует положительный знак энергий испарения и сублимации (средняя энергия жидкости или кристалла ниже, чем энергия идеального газа при той же температуре).

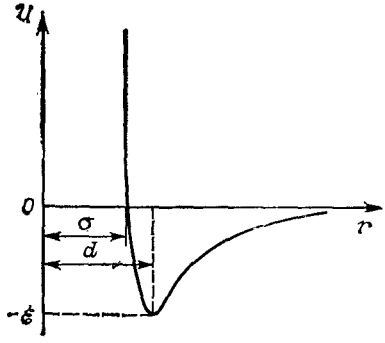


Рис. II. 11. Потенциал взаимодействия двух молекул [потенциал Леннард-Джонса (II. 107)].

О том, что на малых расстояниях между молекулами возникает отталкивание, можно заключить по малой сжимаемости жидкостей и твердых тел. Молекулы могут сближаться практически лишь до некоторых расстояний, и это позволяет говорить о такой характеристике молекулы, как ее собственный объем.

Среднюю энергию межмолекулярных взаимодействий в жидкости или твердом теле ($\Delta\bar{U}_{вз}$) можно количественно оценить по значениям теплот испарения ($\Delta H_{исп}$) и сублимации ($\Delta H_{субл}$). Если находящийся в равновесии с жидкостью (ж) пар (п) при давлении p ведет себя как идеальный, то:

$$-\Delta\bar{U}_{вз} = \bar{E}_{п} - \bar{E}_{ж} = \Delta E_{исп} = \Delta H_{исп} - p\,(V_{п} - V_{ж}) \approx \Delta H_{исп} - RT \quad (II.98)$$

с учетом, что $V_{п} \gg V_{ж}$.

Молярная энергия межмолекулярных взаимодействий в кристалле определится соотношением:

$$-\Delta\bar{U}_{вз} \approx \Delta H_{субл} - RT \quad (II.99)$$

Энергия межмолекулярных взаимодействий жидкостей и кристаллов меняется в широких пределах. Так, при нормальной температуре кипения для сжиженного аргона ($T = 87{,}25$ К) — $-\Delta\bar{U}_{вз} = 6{,}883$ кДж/моль, для воды ($T = 273{,}16$) — $\Delta\bar{U}_{вз} = 37{,}56$ кДж/моль.

В реальных плотных системах имеется совокупное взаимодействие многих частиц. Однако первая задача, которая возникает при изучении межмолекулярных взаимодействий, связана с рассмотрением изолированной пары молекул.

Силы взаимодействия, зависящие только от расстояния между молекулами, называют *центральными*: $F = F(r)$, где F — сила, r — расстояние между молекулами пары. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул $u(r)$ (потенциал парного взаимодействия) и сила взаимодействия связаны соотношениями:

$$F(r) = -du(r)/dr; \quad u(r) = \int_{r}^{\infty} F(r)\,dr. \quad (II.100)$$

$$\lim_{r\to\infty} F(r) = 0; \quad \lim_{r\to\infty} u(r) = 0.$$

Общая форма зависимости $u(r)$ представлена на рис. II. 11, где d — расстояние, отвечающее минимуму функции $u(r)$ / [равновесное расстояние; $F(d) = 0$;] σ — величина, называемая часто *диаметром молекулы*: $u(\sigma) = 0$; $F(\sigma) > 0$; при уменьшении

расстояния в области $r < \sigma$ потенциальная энергия очень резко возрастает, так что σ указывает приближенно предел возможного сближения молекул.

Нецентральные силы зависят не только от расстояния, но также от взаимной ориентации молекул.

Последовательный теоретический путь нахождения потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия — решение уравнения Шредингера для двух или более молекул при различных их взаимных положениях. На этом пути в последние годы достигнуты значительные успехи. Однако большие вычислительные трудности и сложная форма квантово-механических потенциальных функций затрудняет их широкое использование в молекулярно-статистических работах.

Значительное место в теории межмолекулярных взаимодействий отводится упрощенным моделям. Важнейшим источником информации о межмолекулярных взаимодействиях является эксперимент. Эта информация может быть извлечена из исследований различных свойств, чувствительных к взаимодействиям: рассеяние молекулярных пучков веществом; энергия кристаллической решетки; уравнение состояния газов (второй вириальный коэффициент); вязкость газов и др. Важную роль в исследовании межмолекулярных взаимодействий играет спектроскопия жидких и газообразных систем. Часто потенциал межмолекулярного взаимодействия описывают упрощенным выражением, в той или иной степени обоснованным теоретически и включающим эмпирические параметры; эти параметры определяют на основании экспериментальных данных.

В квантовой механике нахождение межмолекулярных потенциалов сводится к решению уравнения Шредингера при различных относительных положениях взаимодействующих молекул. Межмолекулярное взаимодействие, определяемое взаимодействием электронных оболочек молекул, условно можно представить в виде суммы следующих главных вкладов: отталкивательного; электростатического (кулоновского); индукционного (поляризационного); дисперсионного и вклада, обусловленного переносом заряда. Взаимодействия, которые связаны с заметным переносом заряда, относят к *специфическим*. Эти взаимодействия являются промежуточными между *универсальными* (*неспецифическими*) межмолекулярными взаимодействиями и химической связью. На специфических взаимодействиях остановимся позднее.

Отталкивательное (обменное) взаимодействие возникает при заметном перекрывании заполненных электронных оболочек молекул и связано оно с проявлением принципа Паули. Силы отталкивания — короткодействующие, очень быстро возрастающие при сближении молекул. Потенциал отталкивания нередко представляют приближенно в виде функций:

экспоненциальной —

$$u_{отт} = a \exp(-br); \qquad (II.101)$$

степенной —

$$u_{\text{отт}} = ar^{-n}, \qquad \text{(II. 102)}$$

где $n = 9$—25 (чаще всего принимают $n = 12$); параметры a и b потенциала (II. 101) и параметр a потенциала (II. 102) определяются на основании экспериментальных данных.

Электростатические, индукционные и *дисперсионные* силы являются дальнодействующими и обусловливают притяжение между молекулами.

Электростатический вклад в потенциальную энергию представляет собой энергию электростатического взаимодействия молекул с недеформированными электронными оболочками. Это взаимодействие может быть описано в рамках классической электростатистики. Оно возникает, если обе взаимодействующие молекулы обладают постоянными электрическими моментами (дипольным, квадрупольным, октупольным). Взаимодействие на больших расстояниях определяется дипольными моментами (диполь-дипольные взаимодействия) *. При уменьшении расстояния между молекулами возрастает роль диполь-квадрупольных, квадруполь-квадрупольных и т. д. взаимодействий. Электростатическое взаимодействие на близких расстояниях следует рассчитывать непосредственно по закону Кулона, исходя из распределения зарядов (электронной плотности).

Далее рассматриваются только диполь-дипольные взаимодействия. Молекулы, имеющие постоянные дипольные моменты, называют *полярными*. Взаимодействия между постоянными дипольными моментами определяют в классической теории как *ориентационные*.

Энергия взаимодействия двух диполей $\vec{\mu}_A$ и $\vec{\mu}_B$ зависит от расстояния между ними и от ориентации (углов θ_A, θ_B, φ_A, φ_B — рис. II. 12) следующим образом:

$$u_{\text{д-д}} = -\frac{\mu_A \mu_B}{r^3}\left[2\cos\theta_A\cos\theta_B - \sin\theta_A\sin\theta_B\cos(\varphi_A - \varphi_B)\right] \qquad \text{(II 103)}$$

(формула относится к точечным диполям; ею можно пользоваться при $r \gg l$, где l — расстояние между зарядами диполя).

В зависимости от ориентации взаимодействие диполей сводится к притяжению ($u_{\text{д-д}} < 0$) или отталкиванию ($u_{\text{д-д}} > 0$). При беспорядочном распределении диполей по ориентациям средняя энергия взаимодействия оказывается нулевой. Однако, поскольку вероятность определенной ориентации пропорциональна больцмановскому множителю $\exp(-u/kT)$, преимущество имеют те взаимные ориентации молекул, которым отвечает более низкая потенциальная энергия. В системе наблю-

* Дипольный момент системы из двух точечных зарядов $+e$ и $-e$, удаленных друг от друга на расстояние l, является вектором, направленным от отрицательного к положительному заряду и равным $\mu = el$. Для системы многих зарядов $\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i$, где $\vec{r}_i$ — радиус-вектор точечного заряда e_i. Дипольный момент часто выражают в дебаях (D); $1\text{D} = 3{,}336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

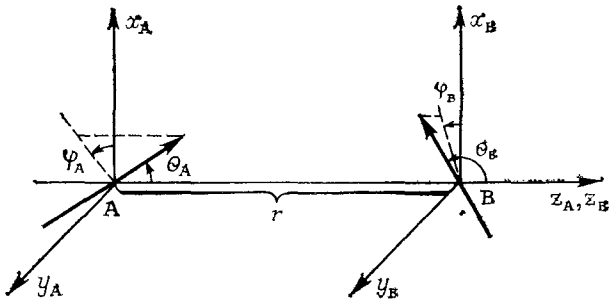


Рис. 11. 12. Координаты, определяющие относительное положение двух диполей.

дается некоторая ориентационная упорядоченность, и в среднем диполь-дипольные взаимодействия дают отрицательный вклад в энергию, суммарный эффект сводится к притяжению:

$$\tilde{u}_{\text{ор}}(r) = -2\mu_A^2\mu_B^2/3kTr^6$$

(*эффект Кеезома*).

Индукционное (*поляризационное*) взаимодействие между молекулами A и B связано с тем, что в поле молекулы A, которая имеет постоянный электрический момент, происходит перераспределение электронной плотности внутри молекулы B, приводящее к понижению энергии системы. В молекуле B индуцируется дипольный момент, направленный по полю; момент пропорционален поляризуемости молекулы (α_B). Если и молекула B имеет постоянный электрический момент, то она в свою очередь поляризует молекулу A. Индукционное взаимодействие всегда сводится к притяжению. Это взаимодействие, как и ориентационное, может быть описано на языке классической электростатики. Усредненная по ориентациям молекул A и B энергия индукционного взаимодействия в дипольном приближении имеет следующий вид:

$$u_{\text{инд}} = -\left(\mu_A^2\alpha_B + \mu_B^2\alpha_A\right) r^{-6}.$$

Дисперсионные (*лондоновские*) взаимодействия обусловлены корреляцией в движении электронов различных молекул; они возникают между любыми молекулами, в том числе и не имеющими постоянных электрических моментов. Дисперсионные взаимодействия можно описать только в рамках квантовой механики. В первом приближении — это взаимодействия между мгновенными диполями, возникающими в молекулах при движении электронов. Результатом взаимодействия всегда является понижение энергии системы (притяжение). В дипольном приближении:

$$u_{\text{дисп}} = -ar^{-6},$$

где коэффициент a связан с поляризуемостями молекул и ионизационными потенциалами.

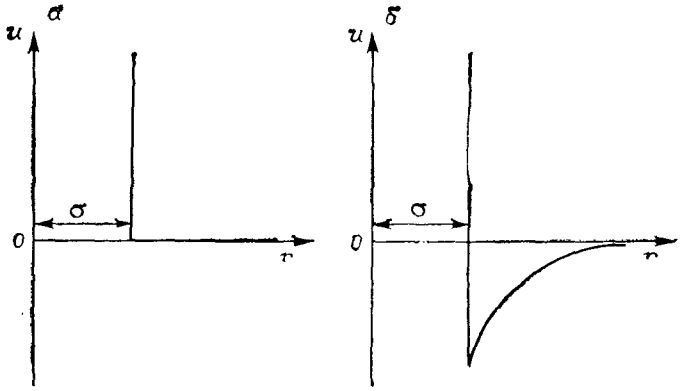


Рис. II. 13. Потенциал взаимодействия (II. 104) для твердых непритягивающихся сфер (*а*) и потенциал взаимодействия (II. 105) твердых сфер с притяжением (*б*).

Дисперсионные взаимодействия полностью определяют потенциал притяжения между неполярными молекулами (молекулы благородных газов), но их вклад является существенным также и для полярных молекул.

Ориентационные, индукционные и дисперсионные взаимодействия объединяют часто в общее понятие *вандерваальсовых*. Эти взаимодействия называют также универсальными, неспецифическими.

Если силы притяжения являются вандерваальсовыми, то полный потенциал парного взаимодействия может быть представлен:

неполярные молекулы —

$$u = u_{\text{отт}} + u_{\text{дисп}};$$

полярные молекулы —

$$u = u_{\text{отт}} + u_{\text{ор}} + u_{\text{инд}} + u_{\text{дисп}}.$$

Ниже приводится ряд упрощенных потенциальных функций, которые нашли применение в молекулярно-статистических исследованиях. Выражения (II. 104)—(II. 109) относятся к системам с центральными взаимодействиями, потенциал (II. 110) описывает взаимодействия полярных молекул.

I. Потенциал твердых непритягивающихся сфер (рис. II. 13, *а*)

$$u(r) = \begin{cases} \infty \text{ — при } r < \sigma; \\ 0 \text{ — при } r \geqslant \sigma. \end{cases} \qquad \text{(II. 104)}$$

II. Потенциал твердых сфер, между которыми действуют силы притяжения (*потенциал Сюзерленда*, рис. II. 13, *б*):

$$u(r) = \begin{cases} \infty \text{ — при } r < \sigma; \\ -ar^{-m} \text{ — при } r \geqslant \sigma. \end{cases} \qquad \text{(II. 105)}$$

III. Потенциал

$$u(r) = ar^{-n} - br^{-m}, \qquad \text{(II. 106)}$$

который иногда обозначают как потенциал $(m-n)$. Так как основной член потенциала притяжения (он обязан дисперсионным силам) меняется пропорционально r^{-6}, то естественно принять $m=6$. Часто полагают $n=12$. Потенциал (6—12), называемый *потенциалом Леннард-Джонса*, можно представить в следующей форме:

$$u(r)=\varepsilon[(d/r)^{12}-2(d/r)^{6}];\quad u(r)=4\varepsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^{6}]. \qquad \text{(II. 107)}$$

где ε — глубина потенциальной ямы; d — равновесное расстояние; σ — диаметр молекулы (см. рис. II. 11).

Потенциал Леннард-Джонса двухпараметрический (a и b или ε и d; ε и σ).

Применяя потенциал Леннард-Джонса для описания взаимодействий между разнородными молекулами 1 и 2, его параметры связывают с параметрами потенциалов 1—1, и 2—2 обычно с помощью следующих комбинационных правил (*правила Лоренца — Бертло*):

$$\varepsilon_{12}=(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2};\quad \sigma_{12}=1/2\,(\sigma_{11}+\sigma_{22}). \qquad \text{(II. 108)}$$

IV. Потенциал exp—6:

$$u(r)=a\exp(-br)-cr^{-6}, \qquad \text{(II. 109)}$$

где a, b и c — параметры потенциала.

V. *Потенциал Штокмайера* для полярных молекул:

$$u=4\varepsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^{6}]+u_{\text{д-д}}(r,\ \theta_{\text{A}},\ \theta_{\text{B}},\ \varphi_{\text{A}}-\varphi_{\text{B}}), \qquad \text{(II. 110)}$$

где фуикция $u_{\text{д-д}}$ — потенциал взаимодействия точечных диполей (II. 103).

Потенциал Леннард-Джонса (первый член в правой части) учитывает отталкивательные, дисперсионные и индукционные взаимодействия.

Предложены различные приближенные способы передачи асимметрии отталкивательных сил. Эта асимметрия может быть отражена формой «твердых сердцевин» молекул (эллипсоиды вращения, цилиндры, стержни и др.).

В последние годы для описания взаимодействия между двух- и многоатомными молекулами широко пользуются атом-атомными потенциалами. Взаимодействия между валентно не связанными атомами описывают сферически симметричными потенциалами (обычно это потенциалы Леннард-Джонса или exp—6), и потенциальную энергию системы представляют как сумму таких потенциалов. Так, для пары двухатомных молекул (рис. II. 14) $u=u_{13}+u_{14}+u_{23}+u_{24}$, где $u_{ij}=u_{ij}(r_{ij})$ — функция (II. 107) или (II. 109).

Знание парных потенциалов дает основу для определения потенциальной энергии взаимодействия в системе из многих молекул. В первом приближении допускают, что парные взаи-

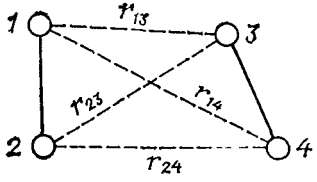


Рис. II. 14. Учет взаимодействия между двумя двухатомными молекулами в атом-атомном приближении.

модействия аддитивны, т. е.

$$U = {}^1/_2 \sum_{i,\,j} u_{ij} = \sum_{i<j}{}' u_{ij}, \qquad \text{(II. 111)}$$

где u_{ij} — потенциал парного взаимодействия между частицами i и j.

Если суммирование проводится по всем значениям $i, j = 1, \ldots, N$, то сумма делится пополам, чтобы каждую пару $i - j$ учесть один раз; можно, однако, добиться того же, вводя условие $i < j$, как это сделано в сумме, помеченной штрихом. *Парная аддитивность* подразумевает, что потенциал u_{ij} в выражении (II. 111) зависит только от координат частиц i и j. В случае центральных взаимодействий:

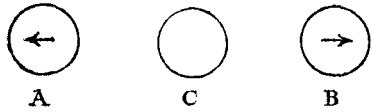
$$U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{i<j} u(r_{ij}). \qquad \text{(II. 112)}$$

Парная аддитивность выполняется строго для кулоновских взаимодействий, сравнительно хорошо для отталкивательных и дисперсионных, хотя, как показали квантовомеханические расчеты, энергия трех близко расположенных атомов (допустим, аргона) отличается от суммы энергий трех изолированных пар соответствующей конфигурации:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = u_{12}(r_{12}) + u_{13}(r_{13}) + u_{23}(r_{23}) + \Delta_{123},$$

где Δ_{123} — член, обусловленный трехчастичными взаимодействиями.

Нетрудно понять, что неаддитивными являются индукционные взаимодействия, поскольку две полярные молекулы (A и B) могут индуцировать в молекуле C диполи, по-разному направленные. В этом случае индукционная энергия при некоторых конфигурациях, например



может оказаться нулевой, тогда как для изолированных пар A — C и B — C она отрицательна.

Роль многочастичных взаимодействий, очевидно, наиболее важна для конденсированных систем. Имеются специальные методы учета этих взаимодействий. Показано, однако, что и в случае плотных систем можно пользоваться приближением (II. 111), но с той разницей, что потенциал u_{ij} отличается от потенциала изолированной пары молекул и должен рассматриваться как некоторый эффективный парный потенциал. Параметры его могут быть определены на основании экспериментальных данных о свойствах плотных систем (по уравнению состояния, внутренней энергии жидкости или кристалла и др.).

Таким образом, параметры парных потенциалов для газов и плотных систем оказываются, вообще говоря, различными.

Рассмотренные выше потенциалы относятся к молекулам, взаимодействия между которыми имеют характер вандерваальсовых. Однако во многих системах, наряду с такими взаимодействиями, имеются и взаимодействия типа слабой химической связи, которые отличаются от вандерваальсовых большей энергией, локализацией в пространстве, насыщаемостью. Указанными особенностями обладает *донорно-акцепторная связь*, образование которой сопровождается перераспределением электронной плотности не только внутри молекул (поляризация), но и между ними (перенос заряда). Одна из взаимодействующих молекул выступает как донор электронов, другая — как акцептор. Донором может быть молекула, содержащая на внешнем энергетическом уровне неподеленную электронную пару, т. е. пару не участвующую в образовании связи с другой частицей. Это, например, спирты, органические сульфиды, иодиды, и азотистые основания, в которых неподеленные пары локализованы на атомных орбиталях кислорода, серы, иода и азота.

Отдельную группу составляют π-доноры, в которых электроны, вступающие в связь, занимают π-орбитали (алкены, алкины, ароматические углеводороды и их производные). Акцептором может служить молекула, имеющая вакантные электронные уровни. Им часто является атом металла в галогенидах металлов и некоторых металлорганических соединениях, молекула галогена, ароматическое или ненасыщенное соединение с высоко электроотрицательным заместителем (ароматические полинитросоединения, тетрацианэтилен и др.). Донорно-акцепторная связь приводит к образованию комплексов (молекулярных соединений), которые могут быть слабыми или весьма прочными и которые играют важную роль в органической, металлорганической и физической химии.

Особое взаимодействие, промежуточное между вандерваальсовым и химическим — *водородная связь*. Она образуется между атомом водорода некоторой группы XH (гидроксильная, карбоксильная группа, амино- и амидогруппы и др.) и протон-акцепторной группой X (кислород гидроксильной, карбонильной и карбоксильной групп, азот амино- и амидогрупп, фтор молекулы HF и др.). Обозначение X — H ··· Y показывает, что атом H прочно связан с группой X и менее прочно с группой Y (несимметричная водородная связь, возникающая между нейтральными молекулами) *.

Способность атома Y участвовать в водородных связях зависит от наличия у него неподеленных пар электронов. Так, атом азота молекулы пиридина C_6H_5N имеющий одну

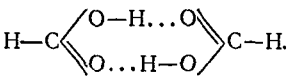
---

* Встречаются и сильные симметричные водородные связи, приближающиеся по энергии к химическим, как, например, в комплексах $(FHF)^-$, $(H_5O_2)^+$ — 120—250 кДж/моль.

неподеленную электронную пару, может участвовать в одной водородной связи; атом кислорода молекулы воды имеет две неподеленные пары электронов и способен вступать в две водородные связи. Энергия несимметричной водородной связи порядка 4—60 кДж/моль. Расстояние X—Y, называемое длиной связи, составляет 0,27—0,30 нм (меньше, чем это наблюдалось бы при чисто вандерваальсовых взаимодействиях).

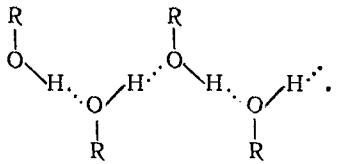
Во многих системах водородные связи приводят к образованию молекулярных комплексов определенного состава — допустим, димеров, что наблюдается, например, в парах карбоновых кислот:

димер муравьиной кислоты —



В жидких спиртах и растворах спиртов образуются цепочечные и циклические ассоциаты разного размера:

ассоциаты спирта

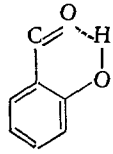


Молекулы воды, способные участвовать в четырех водородных связях (две связи через водород и две через кислород), могут образовывать пространственную сетку связей, что обусловливает ажурную тетраэдрическую структуру льда. Сетка водородных связей, правда несколько искаженная, сохраняется как ближний порядок и в жидкой воде (в особенности вблизи температуры кристаллизации), определяя ряд специфических черт этой жидкости и водных растворов.

Для веществ, между молекулами которых образуются водородные связи, характерны более высокие температуры плавления и кипения, бóльшие теплоты испарения, чем для веществ с близкой молекулярной массой, но без специфических взаимодействий. Диэлектрическая проницаемость выше, чем у неассоциированных жидкостей с близкими дипольными моментами молекул. Образование водородных связей проявляется в спектральных характеристиках системы, сопровождаясь сдвигом в сторону длинных волн и уширением полос поглощения группы X—H в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, появлением новых частот, обусловленных колебаниями входящих в ассоциат молекул относительно друг друга.

Внутримолекулярная водородная связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы при определенном

их пространственном положении:



Особую роль играет внутримолекулярная связь для многих биоорганических соединений (белков, полипептидов, ДНК и др.), определяя равновесные конформации молекул. Внутримолекулярная водородная связь проявляется в спектральных характеристиках системы, влияет на дипольный момент молекулы; однако вещества, в которых образуются только такие связи, по своей температуре кипения, плавления, вязкости, диэлектрической проницаемости не обнаруживают заметной специфики по сравнению с системами без водородных связей.

Уяснение природы водородной связи базируется на квантово-механических расчетах, и в последнее десятилетие здесь наблюдается существенное продвижение вперед как в отношении точности расчетов, так и по сложности исследуемых объектов. Для суждения о природе водородной связи полезной оказывается оценка различных вкладов в общую энергию связи:

$$E_{\text{в. св}} = E_{\text{обм}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{пер. зар}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}.$$

Как показывают расчеты, наибольшими являются обменный (отталкивательный) и электростатический вклады, которые в сильной степени компенсируют друг друга. При этом энергия электростатических взаимодействий существенно отличается от чисто диполь-дипольной, и вклад взаимодействий высших моментов значителен, что обусловлено малым расстоянием между взаимодействующими молекулами. Заметный вклад в общую энергию дает член $E_{\text{пер. зар}}$, обусловленный *переносом заряда* (перераспределение электронной плотности при образовании водородной связи приводит к уменьшению плотности, хотя и незначительному, на атоме водорода и увеличению ее на атоме Y). По соотношению вкладов различных типов взаимодействий в общую энергию комплексы с водородной связью подобны обычным донорно-акцепторным комплексам.

Системы, в которых наличествуют специфические межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию непрочных молекулярных соединений (ассоциатов), называют *ассоциированными*. Часто ассоциатами называют лишь молекулярные комплексы, образованные одинаковыми молекулами; комплексы, в которые входят молекулы разного рода, определяют как сольваты.

II. 7. КОНФИГУРАЦИОННЫЙ ИНТЕГРАЛ И ОБУСЛОВЛЕННЫЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ ВКЛАД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Отличие свойств реальных систем от свойств идеального газа определяется межмолекулярными взаимодействиями, и теория реальных систем направлена именно на оценку обусловленного этими взаимодействиями вклада в термодинамические функции. В задачу теории входит также изучение структурных характеристик системы в их связи с межмолекулярными взаимодействиями.

Обусловленный межмолекулярными взаимодействиями («неидеальный») вклад в некоторую термодинамическую функцию $A(T, V, N)$ реальной системы определяется как следующая разность:

$$\Delta A_{\text{вз}} = A(T, V, N) - A_{\text{ид}}(T, V, N), \qquad \text{(II. 113)}$$

где $A_{\text{ид}}(T, V, N)$ — значение функции для гипотетического идеального газа, образованного теми же молекулами, что и рассматриваемая система, но не взаимодействующим между собой (межмолекулярные взаимодействия «отключены»).

Обе системы, реальная и гипотетический идеальный газ, рассматриваются при одинаковых значениях T, V и N, т. е. при одиiаковых T и плотности $\rho = N/V$.

Остановимся на общих соотношеннях, которые дает статистическая термодинамика для определения неидеального вклада в термодинамические функции. Рассмотрим вначале простейшую систему из взаимодействующих атомов, классический гамильтониан которой имеет следующий вид:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(p_{x\,i}^2 + p_{y\,i}^2 + p_{z\,i}^2\right)/2m_i + U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N). \qquad \text{(II. 114)}$$

Ограничиваясь квазиклассическим приближением, подставим гамильтониан в выражение (II. 29) для статистического интеграла. После интегрирования по импульсам получим:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} Z_{\text{конф}}, \qquad \text{(II. 115)}$$

где

$$Z_{\text{конф}} = \int_V \ldots \int_V \exp\left[-U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)/kT\right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N. \qquad \text{(II. 116)}$$

Интеграл (II. 116) называется *конфигурационным* [функция $\exp(-U/kT)$ интегрируется по всем конфигурациям системы]; $Z_{\text{конф}} = Z_{\text{конф}}(T, V, N)$. Для идеального газа, т. е. при $U = 0$

$$Z_{\text{конф. ид}} = V^N. \qquad \text{(II. 117)}$$

В случае молекулярных систем гамильтониан помимо членов, входящих в выражение (II. 114), включает составляющие, связанные с внутренними движениями молекул (колебания,

вращения). Если межмолекулярные взаимодействия не влияют на внутренние движения, то статистические суммы, связанные с этими видами движения, выделяются в выражении для Z как независимые сомножители — такие же, что и для идеального газа (речь идет о статистических суммах, поскольку внутренние движения — по крайней мере, некоторые из них — следует рассматривать квантово-механически). Тогда

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2N}\, Q_{\text{внутр}}^{N}}{h^{3N} N!}\, Z_{\text{конф}} \qquad \text{(II. 118)}$$

(нулевую энергию системы не учитываем). Если взаимодействия — центральные, то для величины $Z_{\text{конф}}$ сохраняется выражение (II. 116).

В случае нецентральных сил межмолекулярного взаимодействия интегрирование проводится не только по координатам центра масс, но также и по угловым переменным. Однако интеграл нормируется так, чтобы при $U = 0$, выполнялось равенство (II. 117). Для любой реальной системы:

$$Z\,(T,\ V,\ N) = Z_{\text{ид}}\,(T,\ V.\ N)\, Z_{\text{конф}}\,(T,\ V,\ N)/V^{N}, \qquad \text{(II. 119)}$$

где $Z_{\text{ид}}$ — статистический интеграл для гипотетического идеального газа при тех же значениях T, V, N, что и для рассматриваемой реальной системы.

Поскольку $F = -kT \ln Z$; $F_{\text{ид}} = -kT \ln Z_{\text{ид}}$, то:

$$\Delta F_{\text{вз}}\,(T,\ V,\ N) = F\,(T,\ V,\ N) - F_{\text{ид}}\,(T,\ V,\ N) = \\ = -\,kT \ln\left[Z_{\text{конф}}\,(T,\ V,\ N)/V^{N}\right]. \qquad \text{(II. 120)}$$

Выражение (II. 120) представляет обусловленный межмолекулярными взаимодействиями вклад в энергию Гельмгольца. Поскольку она — характеристическая функция переменных T, V, N, то через величину $\Delta F_{\text{вз}}(T, V, N)$, переменные T, V, N и производные функции по указанным переменным можно выразить неидеальный вклад во все другие термодинамические функции. Например:

$$\Delta S_{\text{вз}} = S\,(T,\ V,\ N) - S_{\text{ид}}\,(T,\ V,\ N) = -\,(\partial\, \Delta F_{\text{вз}}/\partial T)_{V,\ N} = \\ = k \ln\left(Z_{\text{конф}}/V^{N}\right) + kT\,(\partial \ln Z_{\text{конф}}/\partial T)_{V,\ N} \text{ и т. д.} \qquad \text{(II. 121)}$$

Как видно из соотношений (II. 120) и (II. 121), обусловленный межмолекулярными взаимодействиями вклад в термодинамические функции полностью определяется конфигурационным интегралом, и нахождение $Z_{\text{конф}}(T, V, N)$ представляет основную проблему молекулярно-статистической теории реальных систем. Заметим, что конфигурационным интегралом задается, в частности, термическое уравнение состояния системы. Действительно, из сомножителей правой части выражения (II. 118) только $Z_{\text{конф}}$ зависит от объема:

$$Z\,(T,\ V,\ N) = B\,(T,\ N)\, Z_{\text{конф}}\,(T,\ V,\ N).$$

Поэтому:

$$p = kT\,(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N} = kT\,(\partial \ln Z_{\text{конф}}/\partial V)_{T,N}. \qquad \text{(II. 122)}$$

Таким образом, описанный теоретический путь расчета неидеального вклада в термодинамические функции сводится к схеме:

Потенциал межмолекулярного взаимодействия ⟶ конфигурационный интеграл ⟶ функция $\Delta F_{\text{вз}}(T, V, N)$ ⟶ другие термодинамические функции взаимодействия и уравнение состояния.

Однако указанный путь не является единственным. Для газов и жидкостей неидеальный вклад в термодинамические функции можно рассчитывать, основываясь исключительно на термическом уравнении состояния системы, и теоретическое рассмотрение проводится нередко по схеме:

потенциал взаимодействия ⟶ уравнение состояния ⟶ неидеальный вклад в различные термодинамические функции.

Возможность подобного расчета обусловлена двумя обстоятельствами:

при очень малых плотностях реальная система ведет себя как идеальный газ;

зависимость различных термодинамических функций от давления или объема (плотности) при $T = \text{const}$ определяется только термическим уравнением состояния (см. разд. III.7).

Глава III

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

III.1. ЗАДАЧИ. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТОВ

Термодинамика необратимых процессов изучает общие закономерности неравновесных процессов самой различной природы. Это интересно не только теоретически, но и в отношении практического применения.

В рамках сложившегося метода к основным вопросам при этом относятся:

исследования балансов при переходах, превращениях и диссипации энергии;

изучение законов эволюции макроскопических систем;

принцип локального равновесия и термодинамические уравнения движения (линейные законы);

термодинамические проявления свойств симметрии (принцип Кюрн, принцип микроскопической обратимости, соотношения взаимности);

термодинамика стационарных состояний.

В феноменологической термодинамике необратимых процессов определенным логическим завершением теории является вывод термогидродинамических дифференциальных уравнений, которые дают полное физико-математическое описание неравновесных процессов. Можно отметить, что при феноменологическом подходе не используются молекулярно-кинетические модели, и в этом случае такие положения, как, например, принцип локального равновесия, линейные законы играют роль основных постулатов теории, целесообразность использования которых при определенных условиях вытекает из многих экспериментальных данных.

Молекулярно-кинетическое исследование необратимых процессов составляет предмет неравновесной статистической термодинамики. В настоящей главе предполагается кратко рассмотреть сведения из термодинамики необратимых процессов, полезные в рамках курса физической химии и создающие основу для дальнейшего более углубленного изучения.

III. 1.1. Типы макроскопических систем

Обычно различают три типа систем: однородные, прерывные и непрерывные. В *однородных* системах в любой момент процесса интенсивные свойства (температура, давление, плотность и др.) одинаковы по всему объему. *Прерывные* системы состоят из двух или более различных однородных систем. *Непрерывными* называют системы, интенсивные свойства которых можно считать непрерывными функциями от координат точки внутри системы и времени.

Пример однородной системы — гомогенный раствор, в котором протекает химическая реакция. Традиционный пример прерывной системы связан с установкой для изучения термомолекулярной разности давлений. В этом случае два сосуда соединены малым отверстием (или капилляром) и заполнены газом, температура в сосудах различна и поддерживается постоянной в каждом из сосудов с помощью своего термостата. Пример непрерывной системы — газовая смесь, или раствор, температура, состав или давление в которых непрерывно изменяются от точки к точке. Вообще говоря, непрерывные системы включают в себя однородные и прерывные как частный случай, в котором общие уравнения принимают более простой вид.

III. 1.2. Типы необратимых процессов

Необратимые процессы принято подразделять на скалярные, векторные и тензорные соответственно тому, какое поле приходится использовать для описания процесса: скалярное, векторное или поле тензора второго ранга. К группе скалярных процессов относятся, например, химические реакции (скорость реакции в каждой точке характеризуется скалярной величиной). Векторными процессами являются, в частности, теплопроводность, диффузия (с ними связаны поля вектора потока тепла и вектора диффузии). Наконец, к тензорным процессам можно отнести вязкие течения. Следует отметить, что классификация процессов по их тензорным свойствам не формальна, а физически связана с содержанием принципа Кюри (см. разд. III. 5).

В общем случае могут протекать одновременно несколько необратимых процессов, относящихся к одной или к различным группам, причем природа самой системы может быть весьма разнообразной. В связи с этим в термодинамике необратимых процессов обычно выделяют для рассмотрения определенный класс систем, удовлетворяющий конкретным физическим условиям. Далее рассматриваются непрерывные, двухкомпонентные,

изотропные, жидкие или газообразные невязкие системы в потенциальном и консервативном поле внешних сил. В таких системах могут протекать необратимые процессы диффузии, теплопроводности, химического взаимодействия. Этот случай дает ясное представление о решении задач в термодинамике необратимых процессов и позволяет обсудить важные для физической химии процессы в более простом виде.

Заметим, что увеличение числа веществ и химических реакций в системе приводит формально лишь к увеличению числа членов в уравнениях. Более сложных выкладок требует учет вязкости, однако теория вязких явлений здесь не рассматривается.

III. 1.3. Физико-химическое описание свойств непрерывных систем

Макроскопически непрерывная система рассматривается как сплошная среда, в каждой точке которой имеют определенное значение такие физические свойства, как температура, давление, химический потенциал и т. п., а также локальные плотности и локальные удельные величины. Локальные плотности (вещества, внутренней энергии и др.) определяются для точки в пределе в расчете на единицу объема; локальные удельные величины — в расчете на единицу массы.

Для описания химического взаимодействия по реакции $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 = 0$, [где ν_s — стехиометрический коэффициент, R_s— символ вещества] используется локальная химическая переменная ζ, для которой:

$$d_r n_s = d_r m_s / M_s = \nu_s \, d\zeta \, dV, \qquad \text{(III. 1)}$$

где $d_r n_s (d_r m_s)$ — изменение числа моль R_s за счет химнческой реакции в объеме dV за некоторое время dt; M_s — молекулярная масса.

Формула (III. 1) определяет лишь изменение ζ. Для определения значения ζ обычно вводят дополнительное условие о начальном значении химической переменной, например, $\zeta_0 = 0$ при $t = 0$, и др. В результате функция $\zeta = \zeta(x_1, x_2, x_3{}^t, t)$, где x_i — декартовы координаты точки в системе, описывает степень химического превращения в каждой из точек системы в момент t. Локальная скорость химической реакции J определяется при этом соотношением

$$J = d\zeta/dt, \qquad \text{(III. 2)}$$

аналогичным известному в химической термодинамике. Если вид функции $\zeta = \zeta(x_1, x_2, x_3{}^t, t)$, найден, то протекание химического процесса будет описано полностью.

Перемещение вещества R_s ($s = 1,2$) характеризуется в каждой из точек вектором скорости $\vec{V}_s$, причем поток массы R_s за единицу времени через неподвижную площадку $d\Omega$ с внешней нормалью $\vec{n}$, как известно, есть скалярное произведение

$\rho_s \vec{V}_s \cdot \vec{n} d\Omega$, где ρ_s — локальная плотность R_s. Если же площадка $d\Omega$ перемещается со скоростью $\vec{\omega}$, то поток массы $R_s = \rho_s (\vec{V}_s - \vec{\omega}) \cdot \vec{n}\, d\Omega$*.

Перенос массы независимо от природы веществ может быть описан вектором $\vec{V}$ (скорость потока массы), который определяется соотношением:

$$\rho \vec{V} = \sum_s \rho_s \vec{V}_s, \qquad \text{(III. 3)}$$

где $\rho = \rho_1 + \rho_2$ — локальная плотность.

Для пояснения полезно заметить, что, когда элемент $d\Omega$ движется со скоростью $\vec{\omega} = \vec{V}$, поток массы через него отсутствует, так как с учетом (III. 3):

$$\sum_s \rho_s (\vec{V}_s - \vec{V}) \vec{n}\, d\Omega = 0. \qquad \text{(III. 4)}$$

Скорость диффузионного движения R_s при этом связана с разностью $\vec{V}_s - \vec{V}$, а диффузионный перенос массы R_s — с вектором диффузии $\vec{J}_s$:

$$\vec{J}_s = \rho_s (\vec{V}_s - \vec{V}). \qquad \text{(III. 5)}$$

Скалярное произведение $\vec{J}_s \vec{n}\, d\Omega$ дает поток вещества R_s через элемент $d\Omega$, движущийся со скоростью $\vec{V}$ вместе с общим потоком массы. Нетрудно заметить, что $\sum_s \vec{J}_s = \vec{0}$ и, следовательно, один из векторов диффузии является зависимым. Вообще говоря, иногда используют и другие способы описания диффузии.

III. 2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА

В термодинамике необратимых процессов многие соотношения характеризуют процессы переноса массы, энергии, энтропии и т. п. в виде уравнений баланса. Рассмотрение последних — также необходимый этап для формулировки первого и второго начал термодинамики для непрерывных систем.

III. 2.1. Баланс массы

Пусть V — неподвижный объем в декартовой системе координат, ограниченный поверхностью Ω. В этом случае баланс массы для вещества R_s выражается соотношением:

$$\int_V (\partial \rho_s / \partial t)\, dV = -\iint_\Omega \rho_s \vec{V}_s \vec{n}\, d\Omega + \int_V v_s M_s J\, dV. \qquad \text{(III. 6)}$$

Интеграл по объему в левой части есть общее изменение массы в объеме V за единицу времени. Поверхностный интеграл в правой части характеризует изменение массы в объеме V,

* В дальнейшем в этой главе символ $(\cdot)$ в выражениях типа $\vec{A} \cdot \vec{B}$ убирается.

за счет потока через поверхность, а интеграл по объему — за счет химической реакции. Последнее нетрудно понять, учитывая (III. 1) и (III. 2).

Преобразуем поверхностный интеграл в (III. 6) в объемный по теореме Гаусса — Остроградского и устремим величину $V \to 0$; в результате находим соотношение:

$$\partial \rho_s / \partial t = -\operatorname{div} \rho_s \vec{V}_s + \nu_s M_s J; \quad s = 1, 2, \tag{III. 7}$$

которое является дифференциальным уравнением баланса массы R_s для неподвижной точки.

Если сложить уравнения (III. 7) и вспомнить (III. 3) и соотношение $\sum_s \nu_s M_s = 0$, выражающее закон сохранения массы в химической реакции, то можно получить уравнение:

$$\partial \rho / \partial t = -\operatorname{div} \rho \vec{V}, \tag{III. 8}$$

которое в дифференциальной форме выражает баланс общей массы.

При рассмотрении уравнений баланса наряду с производными $\partial/\partial t$, относящимися к фиксированной точке, часто используют полные производные, называемые также производными по потоку. В этом случае для некоторого физического свойства $a(x, y, z, t)$ предполагают, что координаты точки (x, y, z) изменяются во времени так, что точка движется вместе с потоком массы со скоростью $\vec{V}$ и, следовательно *:

$$da/dt = \partial a/\partial t + \vec{V} \operatorname{grad} a. \tag{III. 9}$$

Уравнение (III. 8) позволяет представить (III. 9) в форме, которая играет существенную роль в преобразованиях термодинамических уравнений. Умножим (III. 9) на ρ и запишем с учетом (III. 8) в виде:

$$\rho (da/dt) = \rho (\partial a/\partial t) + a (\partial \rho/\partial t) + a \operatorname{div} \rho \vec{V} + \rho \vec{V} \operatorname{grad} a. \tag{III. 10}$$

Воспользуемся теперь известным соотношением для дивергенции от произведения скаляра α и вектора $\vec{\beta}$:

$$\operatorname{div} \alpha \vec{\beta} = \alpha \operatorname{div} \vec{\beta} + \vec{\beta} \operatorname{grad} \alpha. \tag{III. 11}$$

В итоге из (III. 10) находим соотношение для расчета полных производных

$$\rho (da/dt) = \partial \rho a/\partial t + \operatorname{div} \rho a \vec{V}. \tag{III. 12}$$

Рассмотрим, наконец, концентрационную форму уравнений баланса массы, которая существенна для исследования процес-

---

* Напомним, что в декартовой системе скалярное произведение векторов $\vec{V}(V_x, V_y, V_z)$, $\vec{\omega}(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ рассчитывают по формуле:

$$\vec{V}\vec{\omega} = V_x \omega_x + V_y \omega_y + V_z \omega_z.$$

сов диффузии. Представим соотношение $\rho_s = c_s\rho$, где c_s — локальная масс. доля R_s, в форме:

$$\rho\,(dc_s/dt) = (d\rho_s/dt) - c_s\,(d\rho/dt). \qquad \text{(III. 13)}$$

Для преобразования производных в правой части заметим, что $\rho_s\vec{V}_s = \vec{J}_s + \rho_s\vec{V}$, и применим последовательно формулы (III. 9), (III. 7), (III. 8) и (III. 11); в итоге после сокращений получаем:

$$\rho\,(dc_s/dt) = -\operatorname{div}\vec{J}_s + \nu_s M_s J. \qquad \text{(III. 14)}$$

Уравнение баланса в форме (III. 14) показывает, что изменение концентрации при движении в потоке происходит из-за диффузии (первый член в правой части) и химической реакции (второй член).

III. 2.2. Баланс потенциальной энергии

Обозначим через ψ_s удельную локальную потенциальную энергию R_s в потенциальном консервативном внешнем поле, в котором:

$$\partial\psi_s/\partial t = 0 \quad \text{(III. 15)}; \qquad \vec{f}_s = -\operatorname{grad}\psi_s, \qquad \text{(III. 16)}$$

где $\vec{f}_s$ — вектор силы, действующей на единицу массы в данной точке.

В таком случае для общей удельной локальной потенциальной энергии ψ, определяемой соотношением $\rho\psi = \sum_s \rho_s\psi_s$, имеем с учетом (III. 7):

$$\partial\rho\psi/\partial t = \sum_s \psi_s\,(\partial\rho_s/\partial t) = -\sum_s \psi_s \operatorname{div}\rho_s\vec{V}_s + \sum_s \nu_s M_s\psi_s J. \qquad \text{(III. 17)}$$

Выразим слагаемое $\psi_s \operatorname{div}\rho_s\vec{V}_s$ с помощью (III. 11) через остальные члены и используем (III. 5) в виде $\rho_s\vec{V}_s = \vec{J}_s + \rho_s\vec{V}$; в результате с учетом (III. 15) после простых преобразований находим уравнение

$$\partial\rho\psi/\partial t = -\operatorname{div}\left(\rho\psi\vec{V} + \sum_s \psi_s\vec{J}_s\right) -$$

$$-\sum_s \rho_s\vec{f}_s\vec{V} - \sum_s \vec{J}_s\vec{f}_s + J\sum_s \nu_s M_s\psi_s, \qquad \text{(III. 18)}$$

которое выражает баланс потенциальной энергии.

Балансовый характер (III. 18) можно пояснить, если проинтегрировать указанное соотношение по некоторому фиксированному объему V и представить тройной интеграл от дивергенции в виде поверхностного с помощью теоремы Гаусса — Остроградского. В этом случае интеграл от левой части характеризует общее изменение потенциальной энергии в единицу времени в объеме V. Интегралы в правой части описывают

изменение потенциальной энергии за счет различных вкладов. Отметим, в частности, что член, связанный с химической реакцией и содержащий выражение $\sum_s \nu_s M_s \psi_s$, оказывается равным нулю, если потенциальиая энергия не изменяется за счет реакции. Это далее всегда будет предполагаться. Такое положение возникает, например, в случае поля сил тяготения или электростатического поля в связи с законами сохранения массы и заряда в химической реакции.

III. 2.3. Баланс кинетической энергии центра масс

Для невязкой среды уравнения движения Эйлера (известные в механике движения жидкостей) имеют вид:

$$\rho\,(dV_\alpha/dt) = -\partial p/\partial x_\alpha + \sum_s \rho_s f_{s\,\alpha};\quad \alpha = 1,\ 2,\ 3. \qquad \text{(III. 19)}$$

Здесь x_α — декартовы координаты; V_α, $f_{s\alpha}$, $\partial p/\partial x_\alpha$ — составляющие векторов $\vec{V}$, $\vec{f}_s$, а $\operatorname{grad} p$ — градиента давления p.

Уравнения движения выражают связь между ускорением и действующими силами и могут быть использоваиы, в частности, для рассмотреиия балаиса кинетической энергии. Умножим (III. 19) на V_α и просуммируем их; в результате, переходя к векториой записи и учитывая соотношение $\vec{V}^2 \equiv \vec{V}\vec{V} = \sum_\alpha V_\alpha^2$, получим:

$$\rho \frac{d\,(\vec{V}^2/2)}{dt} = -\vec{V} \operatorname{grad} p + \sum_s \rho_s \vec{f}_s \vec{V}. \qquad \text{(III. 20)}$$

С помощью (III. 11) член с $\operatorname{grad} p$ можно представить в виде:

$$\vec{V} \operatorname{grad} p = \operatorname{div} p\vec{V} - p \operatorname{div} \vec{V} = \operatorname{div} \hat{p}\vec{V} - p \operatorname{div} \vec{V}, \qquad \text{(III. 21)}$$

где $\hat{p} = pO$; O — единичная матрица.

Теперь, используя (III. 21), (III. 12) из (III. 20), находим уравнение

$$\frac{\partial\,(\rho\vec{V}^2/2)}{dt} = -\operatorname{div}\left(\frac{\rho\vec{V}^2}{2}\vec{V} + \hat{p}\vec{V}\right) + p \operatorname{div}\vec{V} + \sum_s \rho_s \hat{p}_s \vec{V}, \qquad \text{(III. 22)}$$

выражающее баланс кинетической энергии центра масс.

Балансовый характер уравнения (III. 22) может быть понят, например, так же, как в разд. III. 2.2, после интегрирования по некоторому объему V.

III. 3. ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНЫХ СИСТЕМ

Общие положения термодинамики в случае непрерывных систем требуют более детального исследования. Это связано, в частности, с уточнением ряда термодинамических понятий для открытых систем (неоднородных) и с необходимостью учета в общем балансе механических видов энергии,

III. 3.1. Закон сохранения энергии. Баланс внутренней энергии

Закон сохранения энергии может быть представлен в интегральной или в эквивалентной дифференциальной формах с помощью соотношений:

$$\int_V \frac{\partial \rho e}{\partial t}\, dV = -\iint_\Omega \vec{J}_e \vec{n} d\Omega; \quad \text{(III. 23а)} \qquad \frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_e. \quad \text{(III. 23б)}$$

Здесь e — удельная локальная полная энергия; $\vec{J}_e$ — вектор потока энергии.

Соотношение (III. 23а) выражает тот факт, что изменение энергии в объеме V может происходить только за счет потока энергии через граничную поверхность. Соотношение же (III. 23б) вытекает из первого после преобразования поверхностного интеграла по теореме Гаусса — Остроградского в интеграл по объему и затем после стягивания области интегрирования к интересующей точке.

Первое начало термодинамики в традиционном виде связывает изменение внутренней энергии с количеством теплоты и работой. Рассмотрим поэтому баланс внутренней энергии в непрерывной системе. Пусть u — удельная локальная внутренняя энергия, причем:

$$u = e - \psi - \vec{V}^2/2. \quad \text{(III. 24)}$$

Для рассмотрения процессов теплообмена определим вектор потока теплоты $\vec{J}_q$ соотношением:

$$\vec{J}_e = \left(\rho\psi\vec{V} + \sum_s \psi_s \vec{J}_s\right) + \left(\frac{\rho\vec{V}^2}{2}\vec{V} + p\vec{V}\right) + \rho u\vec{V} + J_q. \quad \text{(III. 25)}$$

Как видно, на счет теплообмена относится та часть потока энергии, которая остается за вычетом в соответствии с (III. 18) и (III. 22) потоков потенциальной энергии, кинетической энергии центра масс, а также внутренней энергии. Необходимо подчеркнуть, что (III. 25) расширяет обычное понятие о теплоте, относящееся к закрытым системам, на случай, когда возможно наличие материального обмена. Указанное расширение может быть осуществлено, вообще говоря, не одним способом.

Из (III. 24) следует:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = \frac{\partial \rho e}{\partial t} - \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} - \frac{\partial (\rho \vec{V}^2/2)}{\partial t}. \quad \text{(III. 26)}$$

Подставим сюда (III. 23), (III. 25), (III. 18) и (III. 22); после сокращений получим уравнение:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho u\vec{V} + \vec{J}_q) - p \operatorname{div}\vec{V} + \sum_s \vec{J}_s \vec{f}_s, \quad \text{(III. 27)}$$

которое выражает в дифференциальной форме баланс внутренней энергии.

Выражение (III. 27) можно представить также в форме, более близкой к традиционному виду первого начала термодинамики. Заметим с этой целью, что согласно (III. 8) и (III. 11) имеем:

$$\partial\rho/\partial t = -\rho \operatorname{div} \vec{V} - \vec{V} \operatorname{grad} \rho. \tag{III. 28}$$

Следовательно, если учесть (III. 9):

$$\operatorname{div} \vec{V} = -\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{dv}{dt}, \tag{III. 29}$$

где v — удельный локальный объем.

Подставим (III. 29) в (III. 27) и воспользуемся (III. 12) при $a \equiv u$; в результате находим:

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_q - \rho p \frac{dv}{dt} + \sum_s \vec{J}_s \vec{l}_s. \tag{III. 30}$$

Если теперь ввести определение

$$\rho\,(đq/dt) = -\operatorname{div} \vec{J}_q, \tag{III. 31}$$

где $đq/dt$ — количество теплоты, полученной в единицу времени в расчете на единицу массы в данной точке,

то (III. 30) примет вид

$$\frac{du}{dt} = \frac{đq}{dt} - p\frac{dv}{dt} + v\sum_s \vec{J}_s \vec{l}_s. \tag{III. 32}$$

III. 3.2. Принцип локального равновесия

Принцнп локального равновесия — один из основных постулатов термодинамики необратимых процессов, поскольку позволяет использовать фундаментальные уравнения равновесной термодинамики для исследования неравновесных процессов. Рассмотрим неоднородную неравновесную систему и разобьем ее мысленно на большое число макроскопических элементов массы, настолько малых, что неоднородностью их свойств можно пренебречь.

В термодинамике необратимых процессов предполагается в качестве постулата, что указанные элементы системы в течение неравновесного процесса проходят через состояния локального внутреннего равновесия. Поясним это следующим примером.

Неравномерно нагретый длинный металлический прут с большим перепадом температур по длине представляет собой систему, находящуюся в заметно неравновесном состоянии, которое существенно изменится, когда система придет в состояние теплового равновесия. Теперь в качестве мысленного опыта мгновенно разрежем прут на малые части, в пределах каждой из которых изменение температуры пренебрежимо мало, и изолируем эти части от окружения. Очевидно, после изоляции не

произойдет существенных изменений температуры в каждой из частей. Это указывает на то, что данные малые части локально внутри себя практически находились в состоянии теплового равновесия.

В более широком смысле приведенный пример связан с известными из опыта фактами, что малые подсистемы большой системы приходят в состояние равновесия быстрее, чем вся система в целом. Детальное обоснование принципа локального равновесия и границ его применимости выходит за рамки феноменологической термодинамики и рассматривается в кинетической теории.

Рассмотрим теперь малый элемент (в пределе точечный) непрерывной системы, движущийся в потоке массы. Принимая принцип локального равновесия, можно применить для элемента фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_s \mu_s dm_s, \qquad \text{(III. 33)}$$

где дифференциалы характеризуют изменения внутренней энергии, энтропии, объема и количества веществ в элементе в целом.

Поскольку масса элемента m, движущегося в потоке массы, неизменна, после деления (III. 33) на m и на интервал времени наблюдения dt находим:

$$\frac{du}{dt} = T\frac{ds}{dt} - p\frac{dv}{dt} + \sum_s \mu_s \frac{dc_s}{dt}. \qquad \text{(III. 34)}$$

Здесь u, s, v — удельные локальные величины; c_s — масс. доли; производные взяты по потоку.

III. 3.3. Баланс энтропии. Пронзводство энтропии

Применение второго начала термодинамики к непрерывным системам связано с рассмотрением баланса энтропии, вклада внешних и внутренних факторов в ее изменение и их роли для характеристики процессов в непрерывной системе.

Для вывода уравнений баланса подставим (III. 34) в (III. 30) и выразим производные dc_s/dt согласно (III. 14). В результате после перегруппировки членов получим:

$$\rho\frac{ds}{dt} = -\frac{\operatorname{div}\vec{J}_q}{T} + \sum_s \frac{\mu_s}{T}\operatorname{div}\vec{J}_s + \sum_s \frac{\vec{J}_s\vec{f}_s}{T} - \frac{JA}{T}, \qquad \text{(III. 35)}$$

где $A = \sum_s \nu_s M_s \mu_s$ — локальное *химическое сродство реакции.*

Выразим теперь $\operatorname{div}\vec{J}_q/T$ и $(\mu_s/T)\operatorname{div}\vec{J}_s$ с помощью (III. 11) через $\operatorname{div}\vec{J}_q/T$ и $\operatorname{div}\mu_s\vec{J}_s/T$, разумеется, с учетом членов с градиентами, и разобьем члены (III. 35) на две группы, объединив в одной из них члены под знаком дивергенции. С помощью

указанных преобразований находим:

$$\rho\,(ds/dt) = -\operatorname{div}\vec{J}^s + \sigma, \qquad \text{(III. 36)}$$

где

$$\vec{J}^s = \left(\vec{J}_q - \sum_s \mu_s \vec{J}_s\right)\Big/ T; \qquad \text{(III. 37)}$$

$$\sigma = -\vec{J}_q \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \sum_s \vec{J}_s \cdot \frac{1}{T}\left(T \operatorname{grad} \frac{\mu_s}{T} - \vec{f}_s\right) - \frac{JA}{T}. \qquad \text{(III. 38)}$$

Воспользуемся теперь (III. 12) и перейдем в (III. 36) от производной по потоку от энтропии к обычной частной производной; это приводит к уравнению:

$$\partial\rho s/\partial t = -\operatorname{div}(\rho s\vec{V} + \vec{J}^s) + \sigma, \qquad \text{(III. 39)}$$

которое в дифференциальной форме выражает баланс энтропии, четко разделяя вклады различных механизмов изменения энтропии.

Последнее можно наглядно пояснить, если проинтегрировать (III. 39) по некоторому фиксированному объему V и применить теорему Гаусса — Остроградского; тогда:

$$\int_V (\partial\rho s/\partial t)\, dV = -\iint_\Omega (\rho s\vec{V} + \vec{J}^s)\, \vec{n} d\Omega + \int_V \sigma dV. \qquad \text{(III. 40)}$$

Интеграл слева, как понятно из его вида, есть общее изменение энтропии S во всем объеме за единицу времени, т. е. dS/dt.

Поверхностный интеграл справа характеризует поток энтропии через поверхность, ограничивающую объем. Этот член, который можно обозначить d_eS/dt, описывает изменение энтропии, связанное с взаимодействием выделенного объема V с окружением, и называется внешним изменением энтропии (за единицу времени). Заметим здесь, что если граничная поверхность делает V изолированным от окружения, то $d_eS/dt = 0$ ($\vec{V}$, $\vec{J}_q$, $\vec{J}_s$ — нулевые векторы). В противном случае имеется поток энтропии и $(\rho s\vec{V} + \vec{J}^s)$ — это вектор потока энтропии, причем $\rho s\vec{V}$ и $\vec{J}^s$ описывают конвективный и неконвективный перенос энтропии.

Смысл последнего интеграла справа можно пояснить, предположив опять, что объем V изолирован. В этом случае единственной причиной изменения энтропии, причем в сторону увеличения, могут быть только необратимые процессы внутри объема V. Поэтому указанный выше интеграл связывают с так называемым внутренним изменением энтропии d_iS/dt, происходящим за единицу времени. Таким образом:

$$d_iS/dt = \int_V \sigma dV \geqslant 0, \qquad \text{(III. 41)}$$

где знак неравенства относится к необратимым процессам.

Из (III.41) понятен также смысл величины σ, которую называют *производством энтропии.* Как видно, производство энтропии есть скорость внутреннего изменения энтропии в данной точке в расчете на единицу объема. Эта величина играет важную роль в термодинамике. Поскольку (III.41) справедливо при любом значении V, то:

$$\sigma \geqslant 0. \qquad \text{(III.42)}$$

Неравенство (III.42) — одна из формулировок второго начала термодинамики, при этом значение σ выступает как *мера необратимости* процессов, протекающих в системе.

Заметим, что вклад в производство энтропии, вносимый процессами теплопроводности, диффузии и химической реакцией представлен отдельными слагаемыми в соотношении (III.38), которое, таким образом, выражает баланс производства энтропии.

III.4. ЛИНЕЙНЫЕ ЗАКОНЫ

III.4.1. Потоки и силы

Отличительная черта неравновесных процессов состоит в наличии макроскопически заметных потоков теплоты, вещества и др. Они возникают под воздействием различных физических причин, называемых в термодинамике силами. Очевидно, для изучения неравновесных процессов необходима система понятий, дающая полное описание потоков и сил и построенная не случайным образом, а в определенной связи с термодинамикой. Ранее по историческим причинам представления о потоках и силах складывались в соответствии с условиями экспериментального исследования для каждого из конкретных процессов. В термодинамике необратимых процессов предложен общий подход к определению потоков и сил, который состоит не только в рационализации, но и имеет существенное значение в теории соотношений взаимности, стационарных состояний и т. д.

Указанный подход заключается в определении потоков и сил таким образом, чтобы уравнение для производства энтропии имело стандартную форму:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \qquad \text{(III.43)}$$

где J_i, X_i — составляющие потоков и сил.

Например, в (III.38) в качестве потоков выступают вектор потока теплоты $\vec{J}_q$, векторы диффузии $\vec{J}_s$, скорость реакции J; смысл соответствующих сопряженных сил при этом ясен из сопоставления (III.38) и (III.43).

Разумеется, (III.38) может иметь различные модифицированные формы, если, например, изменяется определение вектора диффузии. Это позволяет в конкретных задачах подбирать

наиболее удобную систему определений, удовлетворяющую соотношению (III.43).

Рассмотрим здесь две модификации уравнения (III.38), которые традиционно используются для определения потоков и сил. Первая из них связана с видоизмененным определением вектора потока теплоты

$$\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_s H_s \vec{J}_s, \tag{III.44}$$

где H_s — парциальная удельная энтальпия; и с соотношением:

$$\operatorname{grad} \frac{\mu_s}{T} = \frac{1}{T} (\operatorname{grad} \mu_s)_{T,\,p} - \frac{H_s}{T^2} \operatorname{grad} T, \tag{III.45}$$

где в скобках стоит градиент химического потенциала, вычисленный при фиксированных T, p.

Уравнение (III.45) нетрудно вывести по правилам дифференцирования сложных функций, если учесть, что μ_s зависит в соответствии с принципом локального равновесия от T, p и концентрации, которые, в свою очередь, являются функциями декартовых координат точки в непрерывной системе.

Подставим $\vec{J}_q$ из (III.44) и (III.45) в (III.38), в результате получим

$$\sigma = -\vec{J}'_q \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \sum_s \vec{J}_s \frac{[(\operatorname{grad} \mu_s)_{T,\,p} - \vec{f}_s]}{T} - J \frac{A}{T}. \tag{III.46}$$

Соотношение (III.46) можно еще сократить, если учесть, что в двухкомпонентной системе $\vec{J}_1 = -\vec{J}_2$ (см. разд. III.1.3), тогда:

$$\sigma = -\vec{J}'_q \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \vec{J}_1 \frac{[\operatorname{grad} (\mu_1 - \mu_2)_{T,\,p} - \vec{f}_1 + \vec{f}_2]}{T} - J \frac{A}{T}. \tag{III.47}$$

Определения потоков и сил, связанные с (III.47), обычно используют при рассмотрении процессов теплопроводности и диффузии.

Другое преобразование (III.38) основано на соотношении

$$\operatorname{grad} \frac{\mu_s}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{grad} \mu_s - \frac{\mu_s}{T^2} \operatorname{grad} T, \tag{III.48}$$

подстановка которого в (III.38) дает после группировки членов с учетом (III.37):

$$T\sigma = -\vec{J}^s \operatorname{grad} T - \sum_s \vec{J}_s (\operatorname{grad} \mu_s - \vec{f}_s) - JA; \tag{III.49}$$

или, принимая во внимание (III.16), получим

$$T\sigma = -\vec{J}^s \operatorname{grad} T - \sum_s \vec{J}_s \operatorname{grad} \tilde{\mu}_s - JA, \tag{III.50}$$

где $\tilde{\mu}_s = \mu_s + \psi_s$ есть полный химический потенциал.

Тогда, когда внешнее поле является электростатическим, $\tilde{\mu}_s$ — электрохимический потенциал. Выражения для производства энтропии в формулах (III.49) и (III.50) используют при рассмотрении процессов электрической проводимости.

III.4.2. Термодинамические уравнения движения

Термодинамическими уравнениями движения называются соотношения

$$J_i = J_i(X_1, X_2, \ldots); \qquad i = 1, 2, \ldots, \tag{III.51}$$

выражающие зависимость потоков от вызывающих их сил. Напомним, что J_i, X_k обозначают составляющие потоков и сил, например, вектору потока теплоты отвечают три составляющих и т. д.

Если система не слишком далеко отклонилась от равновесного состояния, в котором $J_i = 0$, $X_k = 0$, то разлагая (III.51) в ряд Тейлора и ограничиваясь лишь членами первого порядка малости, можно записать:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \tag{III.52}$$

где $L_{ik} = \partial J_i / \partial X_k$ — постоянные коэффициенты, не зависящие от потоков и сил.

В линейной термодинамике необратимых процессов в качестве постулата принимается, что термодинамические уравнения движения имеют вид (III.52). Формулы (III.52) называются линейными законами; они выражают линейную зависимость между потоками и силами, при этом кинетические коэффициенты L_{ik} описывают влияние всех сил на все потоки.

Целесообразность использования соотношений (III.52) подтверждается большим числом опытных данных для весьма различных процессов. Для примера можно упомянуть законы: Ома о пропорциональности электрического тока градиенту потенциала; Фурье о пропорциональности потока теплоты и градиента температуры; Фика о пропорциональности потока вещества и градиента концентрации и т. д. На возможность возникновения потока под влиянием несопряженной ему силы указывают такие перекрестные явления как: эффекты Соре (возникновение потока вещества под влиянием $\operatorname{grad} T$), Дюфура (возникновение потока теплоты под влиянием $\operatorname{grad} c$), термоэлектрические эффекты, электрокинетические явления и др. Границы применимости линейных законов для процессов перечисленного типа оказываются, как показывает опыт, весьма широкими. Заметим однако, что в случае химических реакций согласно простым оценкам по закону действующих масс линейные законы достаточно точны лишь при относительно небольших отклонениях от состояния химического равновесия.

III. 4.3. Трансформационные свойства линейных законов

В линейных законах (III. 52) содержатся, в частности, составляющие векторов потоков и сил, значение которых изменяется при смене координат. В связи с этим оказывается, что, вообще говоря, вид линейных законов зависит от выбора координатной системы, и необходимо выяснить, как связаны между собой значения кинетических коэффициентов в разных системах координат.

Рассмотрим для краткости непрерывную систему с одним неравновесным процессом векторной группы и с одним процессом скалярной группы. Пусть в некоторой декартовой системе координат с ортами e_α ($\alpha = 1, 2, 3$) линейные законы имеют вид:

$$J_\alpha = \sum_{\beta=1}^{3} L_{\alpha\beta} X_\beta + L_{\alpha 4} X_4; \quad \alpha = 1, 2, 3; \tag{III. 53}$$

$$J_4 = \sum_{\beta=1}^{3} L_{4\beta} X_\beta + L_{44} X_4. \tag{III. 54}$$

Здесь J_α, X_β — составляющие векторов потока $\vec{J}$ и силы $\vec{X}$; J_4, X_4 — скалярные поток и сила, снабженные номером для унификации записи.

Выберем теперь новую декартову систему с ортами $e^0_{\alpha'}$ ($\alpha' = 1, 2, 3$), связанную с прежней ортогональным преобразованием $-e^0_{\alpha'} = \sum_\alpha C_{\alpha'\alpha} e_\alpha$, где $C_{\alpha'\alpha}$ — коэффициенты преобразования. В новой системе линейные законы следует записать в виде:

$$J^0_{\alpha'} = \sum_{\beta'=1}^{3} l_{\alpha'\beta'} X^0_{\beta'} + l_{\alpha' 4} X_4; \quad \alpha' = 1, 2, 3; \tag{III. 55}$$

$$J_4 = \sum_{\beta'=1}^{3} l_{4\beta'} X^0_{\beta'} + l_{44} X_4. \tag{III. 56}$$

Здесь $J^0_{\alpha'}$, $X^0_{\beta'}$ — составляющие тех же векторов $\vec{J}$ и $\vec{X}$ в новой системе координат, обозначения J_4 и X_4 сохранены, поскольку они относятся к скалярным величинам. С помощью буквы l обозначены, вообще говоря, новые значения кинетических коэффициентов.

Заметим теперь, что составляющие одного вектора в разных системах координат связаны известными соотношениями. С помощью указанных соотношений можно выразить X_β в (III. 53) и (III. 54) через $X^0_{\beta'}$ ($\beta' = 1, 2, 3$) и затем, комбинируя уравнения (III. 53), получить три уравнения, в левой части которых будут фигурировать $J^0_{\alpha'}$ ($\alpha' = 1, 2, 3$). В результате преобразований находим:

$$J^0_{\alpha'} = \sum_{\beta'=1}^{3} \left(\sum_{\alpha\beta} C_{\alpha'\alpha} C_{\beta'\beta} L_{\alpha\beta} \right) X^0_{\beta'} + \left(\sum_\alpha C_{\alpha'\alpha} L_{\alpha 4} \right) X_4; \tag{III. 57}$$

$$J_4 = \sum_{\beta'=1}^{3} \left(\sum_\beta C_{\beta'\beta} L_{4\beta} \right) X^0_{\beta'} + L_{44} X_4. \tag{III. 58}$$

Сравнение (III.57) с (III.55), а (III.58) с (III.56) приводит к формулам:

$$l_{4\,4} = L_{4\,4}; \quad \text{(III.59)} \qquad l_{4\,\beta'} = \sum_{\beta} C_{\beta'\,\beta} L_{4\,\beta}; \quad \text{(III.60)}$$

$$l_{\alpha'\,4} = \sum_{\alpha} C_{\alpha'\,\alpha} C_{\alpha\,4}; \quad \text{(III.61)} \qquad l_{\alpha'\,\beta'} = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha'\,\alpha} C_{\beta'\,\beta} L_{\alpha\,\beta} \quad \text{(III.62)}$$

которые выражают соотношения значений кинетических коэффициентов в разных системах координат.

Можно заметить, что (III.59) есть закон преобразования скаляра, (III.60) и (III.61) — векторов; (III.62) — тензора второго ранга. Таким образом, в общем случае, объекты: $L_{4\,4}$, $L_{4\,\beta}$, $L_{\alpha\,4}$, $L_{\alpha\,\beta}$, где $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, описывают соответственно: влияние скалярной силы на скалярный поток, векторной силы на скалярный поток, скалярной силы на векторный поток и векторной силы на векторный поток.

III.5. ПРИНЦИП КЮРИ

III.5.1. Понятие о свойствах симметрии

В термодинамике необратимых процессов с принципом Кюри связано исследование проявлений свойств пространственной симметрии непрерывной системы в характере неравновесных процессов, протекание которых во многом определяется значениями кинетических коэффициентов. В соответствии с этим само понятие о свойствах симметрии связывается при таком подходе с кинетическими коэффициентами.

Пусть $(C_{\alpha'\,\alpha})$ — матрица некоторого ортогонального преобразования координат, причем физические свойства непрерывной системы таковы, что матрица кинетических коэффициентов остается неизменной после преобразования. В этом случае говорят, что непрерывная система имеет элемент симметрии, соответствующий указанному преобразованию.

В качестве примера можно упомянуть систему предыдущего раздела. Она обладает элементом симметрии, если при заданном преобразовании $(C_{\alpha'\,\alpha})$ имеем:

$$l_{4\,\beta'} = L_{4\,\beta'}; \quad l_{\alpha'\,4} = L_{\alpha'\,4}; \quad l_{\alpha'\,\beta'} = L_{\alpha'\,\beta'}; \quad \alpha', \beta' = 1, 2, 3. \quad \text{(III.63)}$$

Для наглядного пояснения здесь удобно обратиться к теплопроводности в изотропной системе, когда, например, одно из последних равенств имеет вид $l_{33} = L_{33}$ и означает, что значение коэффициента теплопроводности одинаково при различных ориентациях оси аппликат (3) в старой и новой системе координат.

III.5.2. Приложение к изотропным системам

Принцип Кюри играет важную роль при исследовании неравновесных процессов особенно в кристаллах, свойства симметрии которых могут быть весьма разнообразными. Учет принципа

Кюри физически необходим, в частности, для обоснованной записи линейных законов в случае систем с элементами симметрии. Рассмотрим для краткости содержание принципа Кюри применительно к изотропным системам.

Напомним, что изотропные системы удовлетворяют по определению соотношениям (III.63) при любом ортогональном преобразовании ($C_{\alpha'\alpha}$), т. е. проявляют свойства симметрии высокого порядка. В таком случае согласно (III.60)—(III.63) имеем:

$$L_{4\beta'} = \sum_{\beta} C_{\beta'\beta} L_{4\beta}; \quad \text{(III.64)} \qquad L_{\alpha' 4} = \sum_{\alpha} C_{\alpha'\alpha} L_{\alpha 4}; \quad \text{(III.65)}$$

$$L_{\alpha'\beta'} = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha'\alpha} C_{\beta'\beta} L_{\alpha\beta}. \quad \text{(III.66)}$$

Как видно, наличие элементов симметрии накладывает ограничения на значения кинетических коэффициентов, и в этом и состоит в общем содержание принципа Кюри. Конкретные следствия в данном случае можно установить, если рассмотреть ряд частных ортогональных преобразований.

Пусть $C_{\alpha'\alpha} = 0$ $(\alpha \neq \alpha')$ и $C_{\alpha'\alpha'} = -1$ $(\alpha, \alpha' = 1, 2, 3)$ (преобразование инверсии), тогда согласно (III.64) и (III.65) находим: $L_{4\beta'} = -L_{4\beta'}$; $L_{\alpha' 4} = -L_{\alpha' 4}$, т. е.:

$$L_{4\beta'} = 0; \quad L_{\alpha' 4} = 0. \quad \text{(III.67)}$$

Соотношения (III.67) показывают, что векторные силы не могут вызвать скалярных потоков и что скалярные силы не могут вызвать векторных потоков.

Воспользуемся теперь преобразованиями ($C_{\alpha'\alpha}$):

$$\text{I} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \text{II} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \text{III} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Применяя I, в соответствии с (III.66), получим, например:

$$L_{12} = \sum_{\alpha\beta} C_{1\alpha} C_{2\beta} L_{\alpha\beta} = -L_{12}, \quad \text{(III.68)}$$

т. е.:

$$L_{12} = 0. \quad \text{(III.69)}$$

С помощью I, II, III и (III.66) совершенно аналогично находим

$$L_{\alpha'\beta'} = 0; \quad \alpha' \neq \beta', \quad \alpha', \beta' = 1, 2, 3; \quad \text{(III.70)}$$

$$L_{11} = L_{33}; \quad L_{22} = L_{11}. \quad \text{(III.71)}$$

Таким образом, для описания влияния векторной силы на векторный поток в изотропной системе вместо тензора $(L_{\alpha\beta})$ достаточно знать только один кинетический коэффициент $L = L_{11} = L_{22} = L_{33}$. При этом линейные законы (III.53) упрощаются и принимают вид:

$$\vec{J} = L\vec{X} \quad \text{(III.72)}; \qquad J_4 = L_{44} X_4 \quad \text{(III.73)}$$

Случаи анизотропных систем также охватываются принципом Кюри и могут быть рассмотрены конкретно, когда известны свойства симметрии интересующей системы.

III. 6. СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ

Помимо линейных законов основополагающее значение для неравновесной термодинамики имеют соотношения взаимности, установленные Онзагером. Соотношения взаимности формулируют важные общие закономерности, свойственные неравновесным процессам, и позволяют получить целый ряд следствий, касающихся взаимосвязи таких процессов.

В первоначальной форме соотношения взаимности были представлены Онзагером в виде:

$$L_{i\,k} = L_{k\,i}. \qquad \text{(III. 74)}$$

Соотношение (III. 74) означает, что матрица кинетических коэффициентов в линейных законах симметрична. Физически (III. 74) выражают тот факт, что влияние силы X_k на поток J_i такое же, что и влияние силы X_i на поток J_k. Таким образом, речь идет об определенной симметрии в природных процессах. В виде (III. 74) соотношения взаимности выражаются в тех (практически частых) случаях, когда кинетические коэффициенты характеризуют связь потоков и сил одного типа относительно изменения знака скорости частиц, образующих систему.

III. 6.1. Экспериментальное открытие

Рассмотрим один конкретный пример, который сыграл большую роль в установлении соотношений взаимности и дал им количественное подтверждение. Имеются в виду исследования теплопроводности анизотропных кристаллов. В данном случае в системе имеется только одно векторное явление, и линейные законы можно записать в следующей общей форме:

$$\begin{aligned} J_x &= -\lambda_{1\,1}\frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{1\,2}\frac{\partial T}{\partial y} - \lambda_{1\,3}\frac{\partial T}{\partial z};\\ J_y &= -\lambda_{2\,1}\frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{2\,2}\frac{\partial T}{\partial y} - \lambda_{2\,3}\frac{\partial T}{\partial z}; \qquad \text{(III. 75)}\\ J_z &= -\lambda_{3\,1}\frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{3\,2}\frac{\partial T}{\partial y} - \lambda_{3\,3}\frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned}$$

где J_x, J_y, J_z — компоненты вектора потока теплоты $\vec{J}'_q$, $\lambda_{i\,k}$ — так называемые коэффициенты теплопроводности ($\lambda_{i\,k} = L_{i\,k}/T^2$).

Для кристаллов, обладающих определенными элементами симметрии, на значения $\lambda_{i\,k}$ налагает ограничения принцип Кюри. В частности, для апатита (симметрия $L_6 6 L_2$) учет принципа Кюри приводит к линейным законам вида (ось z направлена вдоль L_6):

$$\begin{aligned} J_x &= -\lambda_{1\,1}\frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{1\,2}\frac{\partial T}{\partial y};\\ J_y &= \lambda_{1\,2}\frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{1\,1}\frac{\partial T}{\partial y}; \qquad \text{(III. 76)}\\ J_z &= -\lambda_{3\,3}\frac{\partial T}{\partial z}. \end{aligned}$$

Из (III.76) видно, что роль коэффициента $\lambda_{2\,1}$ играет величина $-\lambda_{1\,2}$. Тогда, если соотношения взаимности справедливы, должно выполняться соотношение:

$$-\lambda_{1\,2}=\lambda_{1\,2}=0. \qquad \text{(III.77)}$$

Соре и Фойгт экспериментально изучили теплопроводность кристаллов апатита так называемым методом двойной пластины и нашли, что $\lambda_{1\,2}=0$. Таким образом, как было отмечено Онзагером при анализе экспериментальных данных, в кристаллах, помимо ограничений, связанных с элементами симметрии, имеются другие соотношения между кинетическими коэффициентами — соотношения взаимности, физическая природа которых не связана с пространственной симметрией.

III. 6.2. Соотношения взаимности для скалярных процессов в изолированных системах

В настоящее время работы по углубленному физическому обоснованию соотношений взаимности продолжают развиваться. В этом разделе мы ограничимся очень кратким рассмотрением первоначального обоснования соотношений взаимности, данного Онзагером.

В краткой формулировке *теорема Онзагера* может быть выражена так:

для скалярных неравновесных процессов в изолированных (адиабатических) системах справедливы соотношения взаимности в силу принципа микроскопической обратимости.

Поскольку *принцип микроскопической обратимости* утверждает инвариантность состояния термодинамического равновесия относительно направления течения времени, то речь идет об ограничениях на значения кинетических коэффициентов, связанных с определенной симметрией во времени (в отличие от принципа Кюри, учитывающего симметрию в пространстве).

Ход доказательства Онзагера состоял в следующем. Пусть изолированная система находится в неравновесном состоянии, заданном набором скалярных макроскопических величин $x_1, \ldots, x_n$ — параметров, являющихся четными функциями скоростей частиц (например, локальная кинетическая энергия центра масс, концентрация, локальная внутренняя энергия и т. д.). Пусть $x_1^0, \ldots, x_n^0$ — значения этих параметров в состоянии термодинамического равновесия. Примем также, что система не вращается как целое и не находится в магнитном поле. Для энтропии такой неравновесной системы справедливо: $S=S(x_1, \ldots, x_n)$. Для состояний не слишком далеких от равновесного имеем:

$$\Delta S = S - S_0 = dS + {}^1/_2 d^2S,$$

где S — экстремальная энтропия равновесного состояния, при этом $dS=0$.

Тогда:

$$\Delta S = -1/2 \sum_{i,\ k} g_{i\ k}\alpha_i\alpha_k, \qquad \text{(III. 78)}$$

где $g_{i\ k} = -\left(\partial^2 S/\partial\alpha_i\,\partial\alpha_k\right)^0$; $\alpha_i \equiv x_i - x_i^0$.

Из (III. 78) находим:

$$dS/dt = -1/2 \sum_{i\ k} g_{i\ k}\dot{\alpha}_i\alpha_k - 1/2 \sum_{i\ k} g_{i\ k}\alpha_i\dot{\alpha}_k, \qquad \text{(III. 79)}$$

где точка означает дифференцирование по времени.

Поскольку в (III. 79) индексы i, k — немые и $g_{i\ k} = g_{k\ i}$, то двойные суммы одинаковы и:

$$dS/dt = -\sum_{i=1}^{n} \dot{\alpha}_i \sum_{k=1}^{n} g_{i\ k}\alpha_k. \qquad \text{(III. 80)}$$

Соотношение (III. 80) для изолированной системы играет роль уравнения баланса для производства энтропии, при этом роль потоков играют величины $\dot{\alpha}_i$, а сил: $X_i = -\sum_{k=1}^{n} g_{i\ k}\alpha_k$.

Физический смысл последних выражается соотношением: $X_q = \partial\Delta S/\partial\alpha_q$.

Онзагеру удалось найти количественную формулировку принципа микроскопической обратимости, позволяющую вывести соотношения взаимности. Для параметров α_i она имеет вид:

$$\overline{\alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t+\tau)\,\alpha_j(t)}, \qquad \text{(III. 81)}$$

где черта означает усреднение; τ — некоторый промежуток времени, а средние рассчитываются по формуле:

$$\overline{\alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\tau)} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T \alpha_i(t)\,\alpha_j(t+\tau)\,dt. \qquad \text{(III. 82)}$$

Из (III. 81) после вычитания от обеих частей $\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t)}$, деления на τ и предельного перехода $\tau \to 0$ легко получить:

$$\overline{\alpha_i(t)\,\dot{\alpha}_j(t)} = \overline{\alpha_j(t)\,\dot{\alpha}_i(t)} \qquad \text{(III. 83)}$$

Предположим теперь, что связь между потоками и силами является линейной, т. е.:

$$\dot{\alpha}_i = \sum_{k=1}^{n} L_{i\ k}X_k; \quad i = 1, \ldots, n. \qquad \text{(III. 84)}$$

Формула (III. 84) выражает гипотезу о линейном затухании флуктуаций, играющую важную роль в доказательстве теоремы Онзагера.

После подстановки (III. 84) в (III. 83) получим:

$$\sum_{k} L_{j\ k}\overline{\alpha_i X_k} = \sum_{k} L_{i\ k}\overline{\alpha_j X_k}. \qquad \text{(III. 85)}$$

Расчет с использованием принципа Больцмана входящих в (III.85) средних приводит к результату:

$$\overline{\alpha_i X_j} = \begin{cases} 0 & i \neq j, \\ -k & i = j, \end{cases} \qquad \text{(III.86)}$$

где k — постоянная Больцмана.

Подстановка (III.86) в (III.85) дает $L_{ij} = L_{ji}$, т. е. соотношения взаимности Онзагера.

В дальнейшем, соотношения взаимности были обобщены на случай параметров состояния, являющихся нечетными функциями скоростей частиц, а также на случай, когда система находится в магнитном поле или вращается. Здесь эти соотношения рассматриваться не будут.

В заключение этого раздела отметим, что для химических реакций соотношения взаимности вытекают из принципа детального равновесия, являющегося, как известно, частным случаем принципа микроскопической обратимости.

III.7. ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

III.7.1. Вывод

Одна из центральных задач феноменологической неравновесной термодинамики — вывод системы дифференциальных уравнений, полностью описывающих поведение непрерывной системы во времени при протекании в ней разнообразных неравновесных процессов.

Поведение сплошной среды можно считать известным макроскопически, если известен вид следующих функций: $\vec{V}(x, y, z, t)$; $T(x, y, z, t)$; $\rho(x, y, z, t)$ и $c_s(x, y, z, t)$. Для n-компонентной системы их число равно $n+4$, имея в виду $(n-1)$ независимых концентраций (c_s — масс. доля) и 3 компоненты вектора центра масс.

Таким образом, суть задачи — составление системы дифференциальных уравнений в частных производных, интегрирование которой при заданных начальных (t_0) и граничных (на границе системы) условиях позволяет определить вид указанных выше функций. Название термогидродинамические объясняется тем, что из такой системы могут быть получены как частные случаи все уравнения гидродинамики и теплопередачи.

Типы непрерывных систем, вообще говоря, бывают настолько различны, что охватить одной системой уравнений все случаи вряд ли представляется возможным. К тому же, вывод достаточно подробной системы занял бы слишком много места. Поэтому ограничимся описанием общего принципа, а затем рассмотрим конкретный пример.

Замкнутая система термогидродинамических уравнений получается в результате того, что в балансовые уравнения подставляют вместо потоков их конкретное выражение с помощью

линейных законов. Обычно используют уравнение баланса общей массы (III.8) и масс компонентов (III.14), внутренней энергии (III.30), а также уравнение движения сплошной среды (III.19). Кроме того, необходимо знать два уравнения состояния $p = p(\rho, T, c_s)$ и $U = U(\rho, T, c_s)$, т. е. для описания неравновесной системы нужны также и равновесные данные.

Рассмотрим теперь в качестве примера систему, представляющую собой двухкомпонентную невязкую изотропную жидкость, в которой протекают неравновесные процессы тепло- и массопереноса, но нет химических реакций. Примем также, что эта система находится во внешней среде с заданным давлением, внешние поля отсутствуют, и в системе наличествует механическое равновесие, что в данном случае означает: $\operatorname{grad} p = 0$. Для этих условий уравнение для производства энтропии имеет вид:

$$\sigma = -\vec{J}'_q \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \vec{J}_1 \frac{\operatorname{grad} (\mu_1 - \mu_2)_{T,\,p}}{T}, \qquad \text{(III. 87)}$$

где индексы при градиенте химических потенциалов указывают на способ расчета (T, p = const).

Выразим потоки, входящие в (III.87), через линейные законы:

$$\vec{J}'_q = -L_{q\,q} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - L_{q\,1} \frac{\operatorname{grad} (\mu_1 - \mu_2)_{T,\,p}}{T}; \qquad \text{(III. 88)}$$

$$\vec{J}_1 = -L_{1\,q} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - L_{1\,1} \frac{\operatorname{grad} (\mu_1 - \mu_2)_{T,\,p}}{T}, \qquad \text{(III. 89)}$$

где $L_{q\,q}$, $L_{1\,1}$, $L_{1\,q}$, $L_{q\,1}$ — кинетические коэффициенты, из которых первые два описывают «прямые», а остальные — «перекрестные» эффекты.

При T, p = const химические потенциалы будут функцией только c_1, поэтому:

$$\operatorname{grad} \mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \operatorname{grad} c_1; \quad \operatorname{grad} \mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \operatorname{grad} c_1. \qquad \text{(III. 90)}$$

С использованием уравнения Гиббса — Дюгема (I.163) из (III.90) легко получить:

$$\operatorname{grad} (\mu_1 - \mu_2)_{T,\,p} = \frac{1}{c_2} \mu_{1\,1} \operatorname{grad} c_1, \qquad \text{(III. 91)}$$

где $\mu_{1\,1} \equiv (\partial \mu_1 / \partial c_1)_{T,\,p}$.

Заменим теперь кинетические коэффициенты в (III.88) и (III.89) на другие — более широко используемые при описании явлений диффузии и теплопередачи, а именно:

коэффициент теплопроводности — $\lambda = L_{q\,q}/T^2$;
коэффициент диффузии — $D = L_{1\,1}\mu_{1\,1}/\rho c_2 T$;
коэффициент термодиффузии — $D' = L_{1\,q}/\rho c_1 c_2 T^2$;
коэффициент Дюфура — $D'' = L_{q\,1}/\rho c_1 c_2 T^2$.

С использованием (III.90) получим

$$\vec{J}'_q = -\lambda \operatorname{grad} T - D''\rho c_1 T \mu_{1\,1} \operatorname{grad} c_1; \qquad \text{(III. 92)}$$

$$\vec{J}_1 = -D'\rho c_1 c_2 \operatorname{grad} T - D\rho \operatorname{grad} c_1. \qquad \text{(III. 93)}$$

Следует заметить, что кинетические коэффициенты не зависят от градиентов свойств (от термодинамических сил), но зависят от состава среды в точке. Если это учитывается, то использование коэффициентов любого типа дает эквивалентные результаты. Если же коэффициенты рассматриваются как константы, то вносимая этим приближением погрешность может зависеть от типа коэффициента, что здесь однако не учитывается.

Для рассматриваемой системы перечисленные выше балансовые уравнения сводятся к следующим:

$$\rho C_p (\partial T/\partial t) = -\operatorname{div} \vec{J}_q; \qquad \text{(III. 94)} \qquad \rho (\partial c_1/\partial t) = -\operatorname{div} \vec{J}_1. \qquad \text{(III. 95)}$$

где C_p — теплоемкость системы.

Для простоты примем, что следствие (III.19) для данного случая, $d\vec{V}/dt = 0$, соответствует отсутствию конвективного движения ($\vec{V} \approx 0$). Тогда, согласно (III.9), производные по потоку совпадают с производными в фиксированной точке, в силу чего в левых частях (III.94) и (III.95) стоят частные производные по времени. В (III.94) фигурирует обычный тепловой поток $\vec{J}_q$, а не $\vec{J}'_q$, поэтому выражаем его через (III.44), подставляем (III.92) и (III.93) в (III.94) и (III.95) и получаем:

$$\rho C_p (\partial T/\partial t) = \operatorname{div} \{[\lambda + (H_1 - H_2) D'\rho c_1 c_2] \operatorname{grad} T + [D''\rho c_1 T \mu_{1\,1} + (H_1 - H_2) D\rho] \operatorname{grad} c_1\}; \qquad \text{(III. 96)}$$

$$\rho (\partial c_1/\partial t) = \operatorname{div} \{D'\rho c_1 c_2 \operatorname{grad} T + D\rho \operatorname{grad} c_1\}. \qquad \text{(III. 97)}$$

Уравнения (III.96) и (III.97) описывают процессы теплопроводности и диффузии в системе при их совместном протекании для случая, когда можно пренебречь конвекцией. В противном случае следует подставить в эти уравнения полные производные по времени dT/dt и dc_1/dt вместо частных и решать их совместно с уравнением неразрывности (III.8).

III.7.2. Уравиение теплопроводиости

Примем, что из неравновесных процессов в системе есть только теплопроводность. В этом случае потоки $\vec{J}_q$ и $\vec{J}'_q$ совпадают:

$$\vec{J}_q = \vec{J}'_q = -\lambda \operatorname{grad} T. \qquad \text{(III. 98)}$$

Подставляя (III.98) в (III.94), получаем при $\lambda = \text{const}$:

$$\rho C_p (\partial T/\partial t) = \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} T = \lambda \Delta T, \qquad \text{(III. 99)}$$

где Δ — оператор Лапласа.

Уравнение (III.99) представляет собой известное *уравнение Фурье* для теплопроводности. Для стационарного поля температур ($\partial T/\partial t = 0$) из него можно получить *уравнение Лапласа*:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0. \qquad \text{(III.100)}$$

III.7.3. Уравнение диффузии

Обсудим теперь случай изотермической диффузии. Из (III.97), допуская, что плотность можно считать одинаковой во всех точках, получим:

$$\partial c_1/\partial t = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c_1 = D\Delta c_1, \qquad \text{(III.101)}$$

что по форме совпадает с уравнением Фурье.

III.7.4. Перекрестные явления. Термодиффузия

Перекрестными называются неравновесные процессы, в которых потоки возникают под действием не сопряженных им, а других термодинамических сил. Такие процессы возможны как в непрерывных, так и в прерывных системах. Типичным примером является рассмотренное выше наложение диффузии и теплопроводности.

Как видно из уравнений (III.96) и (III.97), под влиянием градиента температуры может возникнуть поток вещества, а под влиянием градиента концентрации — поток теплоты. Первое явление называется термодиффузией (иногда эффектом Соре), второе — эффектом Дюфура. Хорошо известен пример из термоэлектричества: возникновение разности электрических потенциалов в разомкнутой цепи под действием градиента температуры (*эффект Зеебека*) и обратный процесс — возникновение потока теплоты под действием разности электрических потенциалов (*эффект Пельтье*). В настоящее время изучено много перекрестных явлений, они подробно рассматриваются в литературе. Некоторые примеры будут приведены в следующем разделе. Здесь же уместно напомнить, что перекрестные процессы всегда принадлежат одной тензорной группе, если среда изотропна (принцип Кюри).

III.8. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

III.8.1. Понятие о стационарном состоянии

В термодинамике необратимых процессов под стационарным понимается состояние системы, не изменяющееся во времени, но при котором однако, наблюдаются макроскопические потоки.

Обратимся вновь к примеру термодиффузии. Если между двумя стенками замкнутого сосуда, в котором находится смесь двух газов, поддерживается фиксированная разность температур, то наряду с потоком теплоты возникает и поток вещества.

Это приводит к возникновению градиента концентрации и, как следствие, к появлению встречного потока вещества. Через некоторое время два потока уравновесят друг друга и возникнет стационарное состояние, при котором диффузионный поток равен нулю, но поток теплоты сохраняется.

Такое состояние характеризуется некоторым пространственным распределением температур и концентраций. Из (III.97) при этом следует соотношение

$$\frac{D'}{D} = -\frac{1}{c_1 c_2}\frac{\operatorname{grad} c_1}{\operatorname{grad} T} = s_T, \qquad \text{(III. 102)}$$

где s_T — коэффициент Соре.

Рассмотрим теперь пример из области прерывных систем, а именно: *электрокинетические эффекты*. Пусть система состоит из двух подсистем (сосудов), соединенных мембраной. Для n-компонентной химически не реагирующей системы без градиентов температуры и концентрации, находящейся под действием электростатических сил, уравнение для производства энтропии имеет вид:

$$\sigma = -J_v(\Delta p/T) - J_i(\Delta\varphi/T), \qquad \text{(III. 103)}$$

где

$$J_v = \sum_{k=1}^{n} v_k j_k; \quad J_i = \sum_{k=1}^{n} z_k j_k, \qquad \text{(III. 104)}$$

$j_k = -dm_k^I/\partial t$ — изменение массы k-го компонента в I подсистеме в единицу времени; v_k — его удельный объем; z_k — электрический заряд.

Таким образом J_v — объемный поток вещества; J_i — полный электрический ток; Δp, $\Delta\varphi$ — разности давления и электрического потенциала между подсистемами I и II.

Линейные законы, отвечающие входящим в (III.103) потокам, имеют вид:

$$J_v = -L_{vv}\frac{\Delta p}{T} - L_{ve}\frac{\Delta\varphi}{T}; \qquad \text{(III. 105)}$$

$$J_i = -L_{ev}\frac{\Delta p}{T} - L_{ee}\frac{\Delta\varphi}{T}. \qquad \text{(III. 106)}$$

В такой системе возможны четыре типа стационарных состояний:

Δp — фиксировано; $J_i = 0$; $J_v \neq 0$ —

$$(\Delta\varphi/\Delta p)_{J_i=0} = -L_{ev}/L_{ee}; \qquad \text{(III. 107)}$$

$\Delta P = 0$; $\Delta\varphi$ — фиксировано; $J_i \neq 0$; $J_v \neq 0$ —

$$(J_v/J_i)_{\Delta p=0} = L_{ve}/L_{ee}; \qquad \text{(III. 108)}$$

$\Delta\varphi$ — фиксировано; $J_v = 0$; $J_i \neq 0$ —

$$(\Delta p/\Delta\varphi)_{J_v=0} = -L_{ve}/L_{vv}; \qquad \text{(III. 109)}$$

$\Delta\varphi = 0$; Δp — фиксировано; $J_v \neq 0$; $J_i \neq 0$ —

$$(J_i/J_v)_{\Delta\varphi=0} = L_{ev}/L_{vv}. \qquad \text{(III. 110)}$$

Эффекты (III 107)—(III. 110) называются *потоковым потенциалом, электроосмосом, электроосмотическим давлением* и *механоэлектрическим током.*

III. 8.2 Термодинамические свойства стационарных состояний

Прежде всего, следует отметить, что условия возникновения стационарных состояний различны для непрерывных и прерывных систем. Для последних возможно задание и поддержание постоянных внешних сил, для непрерывных же систем могут быть заданы только не зависящие от времени граничные условия.

Рассмотрим сначала случай прерывных систем. Пусть $X_1, \ldots, X_k, \ldots, X_n$ — силы, а $J_1, \ldots, J_k, \ldots, J_n$ — потоки. Предположим, что силы $X_1, \ldots, X_k$ поддерживаются постоянными за счет внешних условий. Тогда состояние, в котором исчезают потоки, начиная с $(k+1)$-го $(J_{k+1}=0, \ldots, J_n=0)$ называется стационарным k-го порядка. Из четырех стационарных состояний, характеризующих электрокинетические явления, (III. 107) и (III. 109) — первого порядка, а (III. 108) и (III. 110) — второго.

Пусть в системе протекают только два неравновесиых процесса. Для производства энтропии можно тогда записать:

$$\sigma = J_1X_1 + J_2X_2, \qquad \text{(III. 111)}$$

а для линейных законов:

$$J_1 = L_{1\,1}X_1 + L_{1\,2}X_2; \quad J_2 = L_{2\,1}X_1 + L_{2\,2}X_2. \qquad \text{(III. 112)}$$

Подставляя (III. 112) в (III. 111) и учитывая соотношение взаимности $L_{1\,2} = L_{2\,1}$, получаем:

$$\sigma = L_{1\,1}X_1^2 + 2L_{2\,1}X_1X_2 + L_{2\,2}X_2^2. \qquad \text{(III. 113)}$$

Пусть теперь сила X_1 поддерживается по условиям опыта постоянной, тогда:

$$(\partial\sigma/\partial X_2)_{X_1} = 2(L_{2\,1}X_1 + L_{2\,2}X_2) = 2J_2. \qquad \text{(III. 114)}$$

В стационарном состоянии, однако, поток J_2 должен исчезнуть, откуда:

$$(\partial\sigma/\partial X_2)_{X_1,\ \text{стац}} = 0. \qquad \text{(III. 115)}$$

Характер экстремума определяется из анализа 2-й производной:

$$(\partial^2\sigma/\partial X_2^2)_{X_1} = 2L_{2\,2} > 0. \qquad \text{(III. 116)}$$

Знак неравенства следует из требования $\sigma > 0$ для изолированных систем.

Таким образом, стационарные неравновесные состояния в прерывных системах характеризуются минимумом производства энтропии при заданных значениях сил. Существенно

подчеркнуть, что в доказательстве важную роль сыграли два момента: соотношение взаимности и условие постоянства кинетических коэффициентов.

Аналогичная теорема доказана и для непрерывных систем, где однако стационарному состоянию отвечает минимум полного (глобального) производства энтропии в системе

$$\left\{\Sigma = \int \sigma dV\right\}_{\text{стац}} = \min \qquad \text{(III. 117)}$$

при заданных граничных условиях.

Кроме того, доказано, что стационарные состояния являются устойчивыми по отношению к возмущениям. Этот результат можно рассматривать как обобщение *принципа Ле Шателье — Брауна*, известного в равновесной термодинамике.

Глава IV

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

IV. 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Различия между тремя основными агрегатными состояниями вещества выражаются прежде всего в механических свойствах. Твердые вещества способны сохранять свой объем и форму, обладают упругостью, т. е. способностью восстанавливать форму после снятия внешней деформирующей силы. Жидкость имеет свой объем, ограниченный поверхностью, и сохраняет его при механическом движении. Однако она не обладает упругостью формы, является текучей. Значительное сопротивление жидкость оказывает лишь деформациям всестороннего сжатия или растяжения. Газообразное вещество распространяется по всему объему сосуда, в котором оно находится; собственные объем и форма у газа отсутствуют.

По механическим и другим свойствам жидкое состояние является промежуточным между твердым и газообразным. Учитывая, что и газы, и жидкости обладают текучестью, их иногда объединяют в общее понятие *флюидов*. В то же время жидкости, как и твердые вещества, обладают малой сжимаемостью. Плотности жидких и твердых веществ близки и много выше, чем плотности газов при не очень высоких давлениях. Жидкое и твердое состояния, в отличие от газообразного, называют *конденсированными*.

Расположение областей твердого, жидкого и газообразного состояний на $p - T$-диаграмме схематически представлено на рис. IV. 1. Кривые на диаграмме определяют зависимости $p(T)$ для двухфазных равновесных систем твердое тело — пар (AB), твердое тело — жидкость (BC) и жидкость — пар (BK). *Тройная* точка B задает значения p и T, при которых в равновесии находятся все три фазы. Кривая равновесия жидкость — пар заканчивается в *критической* точке K, где жидкая и газообразная фазы становятся тождественными. Возможеи непрерывный переход от газообразного состояния к жидкому через область температур выше критической.

Критической точки равновесия твердое тело — жидкость не обнаружено.

При повышении температуры все вещества (если они сохраняют химическую устойчивость) переходят в газообразное состояние; твердое состояние характерно для веществ при низких температурах. Переход от газообразного состояния к конденсированному для температур ниже критической может быть достигнут при повышении давления.

Конденсация газов связана с возрастанием роли межмолекулярных взаимодействий, изменением соотношения между средней энергией этих взаимодействий и кинетической энергией движения частиц. Именно силы межмоле-

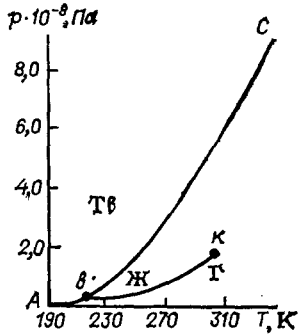


Рис. IV. 1. Фазовая диаграмма для двуокиси углерода. Точки: *К* — критическая; *В* — тройная.

кулярного взаимодействия удерживают вместе частицы конденсированного вещества и не дают им «разлетаться» вследствии теплового движения. Понятно, что роль межмолекулярных взаимодействий возрастает с уменьшением температуры, когда тепловое движение частиц становится менее интенсивным, и с увеличением плотности системы, т. е. уменьшением средних межмолекулярных расстояний (увеличение плотности при $T = \text{const}$ связано с увеличением давления).

Вещество в конденсированном состоянии имеет более низкие значения внутренней энергии, энтальпии, энтропии, объема, чем в газообразном. Так при испарении (изотермо-изобарный процесс):

$$\Delta H_{\text{исп}} = H^{\text{п}} - H^{\text{ж}} > 0;$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T > 0; \quad \Delta V_{\text{исп}} = V^{\text{п}} - V^{\text{ж}} > 0;$$

$$\Delta U_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} - p\Delta V_{\text{исп}} > 0.$$

При невысоких давлениях, если пар можно считать идеальным: $\Delta U_{\text{исп}} \approx \approx \Delta H_{\text{исп}} - pV^{\text{п}} = \Delta H_{\text{исп}} - RT$.

Аналогичные соотношения справедливы для термодинамических функций перехода твердое вещество — пар (*сублимация*).

Возрастание энтропии при плавлении и испарении — следствие бо́льшей упорядоченности твердой фазы по сравнению с жидкой, а жидкой фазы по сравнению с газообразной. Положительный знак энергий плавления и испарения свидетельствует о том, что средняя энергия межмолекулярных взаимодействий при переходах газ — жидкость — твердая фаза возрастает по абсолютному значению и становится более отрицательной.

В разреженном газе средние межмолекулярные расстояния велики и частицы бо́льшую часть времени движутся свободно, не взаимодействуя с другими частицами; средняя длина свободного пробега во много раз больше диаметра молекулы. В конденсированном состоянии любая частица взаимодействует одновременно со многими другими, средние межмолекулярные расстояния — порядка тех, которые отвечают минимуму потенциальной энергии (хотя даже для твердых тел при $T \neq 0$ можно говорить лишь о близости значений, но не об их совпадении). В жидкости межмолекулярные силы удерживают частицы вместе, но все же подвижность их очень велика, взаимное расположение легко изменяется, что и обусловливает текучесть жидкости. В твердом теле частицы занимают определенные фиксированные положения в пространстве, совершая лишь небольшие колебания около положений равновесия. Различные силы, действующие на частицы, в положении равновесия компенсируются. Однако компенсации не происходит при смещениях данной частицы и других, ее окружающих. Равновесие в твердом теле также, как и в других телах, является динамическим. Наличие фиксированной равновесной структуры определяет упругость твердого тела и ряд его других свойств.

Твердые тела, как известно, могут быть *кристаллическими* и *аморфными*. Кристаллы — твердые тела с правильной симметричной структурой; аморфные тела по структуре подобны замороженной жидкости. Для первых характерна *анизотропия* свойств, т. е. зависимость их от направления в кристалле. Аморфные тела *изотропны*.

Молекулярно-статистическая теория реальных систем наибольших успехов достигла в изучении кристаллов и газов. Теоретическое изучение газов облегчается тем, что межмолекулярные взаимодействия в этих системах сравнительно слабые; для неплотных газов достаточно учитывать взаимодействия лишь небольших групп молекул. В жидкостях и кристаллах энергия межмолекулярных взаимодействий одного порядка, но правильность структуры

кристаллов помогает построению доступных для теории и в то же время адекватных моделей этих систем. Наиболее трудными для теоретического исследования оказываются жидкости.

IV.2. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ С УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ

При нахождении производных различных термодинамических функций от объема при $T = \text{const}$ удобно исходить из общих соотношений, связывающих рассматриваемую функцию с энергией Гельмгольца, поскольку она характеристична относительно переменных T и V. Рассмотрим молярные величины. Запишем:

$$\begin{gathered}(\partial F/\partial V)_T = -p;\ \ (\partial S/\partial V)_T = -\partial^2 F/\partial V\,\partial T = (\partial p/\partial T)_V;\\ (\partial U/\partial V)_T = [\partial\,(F+TS)/\partial V]_T = -p + T\,(\partial p/\partial T)_V;\\ (\partial C_V/\partial V)_T = \partial^2 U/\partial V\,\partial T = T\,(\partial^2 p/\partial T^2)_V \text{ и т. д.}\end{gathered} \tag{IV.1}$$

Производные по давлению при $T = \text{const}$ найдем с учетом того, что характеристической функцией переменных T и p является энергия Гиббса:

$$\begin{gathered}(\partial G/\partial p)_T = V;\ \ (\partial S/\partial p)_T = -\partial^2 G/\partial p\partial T = -(\partial V/\partial T)_p;\\ (\partial H/\partial p)_T = [\partial\,(G+TS)/\partial p]_T = V - T\,(\partial V/\partial T)_p;\\ (\partial C_p/\partial p)_T = \partial^2 H/\partial p\,\partial T = -T\,(\partial^2 V/\partial T^2)_p \text{ и т. д.}\end{gathered} \tag{IV.2}$$

В правой части выражений (IV.1 и (IV.2) стоят переменные T, p, V и производные, которые могут быть с помощью уравнения состояния выражены через указанные переменные (только две из переменных T, p, V независимы). Изменение некоторой функции A ($A = F$, G, U, H, S и др.) при изменении V или p в изотермических условиях может быть определено с помощью соотношений:

$$(\partial A/\partial V)_T = f(T, p, V);\ \ A(T, V_2) - A(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} f(T, p, V)\,dV; \tag{IV.3}$$

$$(\partial A/\partial p)_T = \varphi(T, p, V);\ \ A(T, p_2) - A(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \varphi(T, p, V)\,dp. \tag{IV.4}$$

При $T = \text{const}$ только одна переменная, p или V, является независимой. В выражениях (IV.3) это переменная V: $p = p(V)$; в выражениях (IV.4) за независимую принята переменная p: $V = V(p)$. Интегралы (IV.3) и (IV.4) могут быть рассчитаны, если известна связь между переменными p и V для фиксированной температуры, т. е. если известно *уравнение состояния.*

Таким образом, зависимости термодинамических функций от p или V полностью определяются термическим уравнением состояния.

Для *идеального* газа из уравнения состояния $pV = RT$ находим: $(\partial p/pT)_V = R/V$; $(\partial V/\partial T)p = R/p$.

Зависимости термодинамических функций от объема выражаются следующими формулами:

$$F(T, V_2) - F(T, V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} (RT/V)\,dV = -RT \ln (V_2/V_1); \quad \text{(IV. 5)}$$

$$S(T, V_2) - S(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} (R/V)\,dV = R \ln (V_2/V_1). \quad \text{(IV. 6)}^*$$

$$(\partial U/\partial V)_T = 0; \quad (\partial C_V/\partial V)_T = 0; \quad (\partial H/\partial V)_T = [\partial (U + RT)/\partial V]_T = 0. \quad \text{(IV. 7)}$$

Зависимости от давления имеют вид:

$$G(T, p_2) - G(T, p_1) = \mu(T, p_2) - \mu(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} (RT/p)\,dp = RT \ln (p_2/p_1); \quad \text{(IV. 8)}$$

$$S(T, p_2) - S(T, p_1) = -\int_{p_1}^{p_2} (R/p)\,dp = -R \ln (p_2/p_1); \quad \text{(IV. 9)}$$

$$(\partial U/\partial p)_T = 0; \quad (\partial H/\partial p)_T = 0; \quad (\partial C_p/\partial p)_T = 0. \quad \text{(IV. 10)}$$

Как уже отмечалось (см. разд. I.5.2), за стандартное при произвольной температуре T принимается состояние идеального газа при той же температуре и единичном давлении p° (за стандартное давление p° принимается 1 атм $\approx$ 0,1 МПа). Объем идеального газа в стандартных условиях $V^\circ = RT/p^\circ$. Стандартное значение некоторой функции A можно записать в виде $A^\circ = A(T, p^\circ) = A(T, V^\circ)$. Разность между значениями термодинамических функций идеального газа в данном и стандартном состояниях представляется как:

$$\begin{gathered} F(T, V) - F_T^\circ = -RT \ln (V/V^\circ) = RT \ln p; \quad S(T, V) - S_T^\circ = \\ = R \ln (V/V^\circ) = -R \ln p; \\ G(T, p) - G_T^\circ = \mu(T, p) - \mu_T^\circ = RT \ln p; \quad U(T, p) - U_T^\circ = 0; \\ H(T, p) - H_T^\circ = 0. \end{gathered} \quad \text{(IV. 11)}$$

Рассмотрим *реальные газы*. Получим соотношения, позволяющие оценить, исходя из уравнения состояния, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями вклад в термодинамические функции газа, а также определить термодинамические функции реальных газов, отсчитываемые от стандартного значения, т. е. значения для гипотетического идеального газа при $p^\circ = 1$ и $V^\circ = RT/p^\circ$. Вывод основан на том, что при $p \to 0$ $(V \to \infty)$ реальный газ, будучи предельно разреженным, ведет

* Выражение (IV. 6) можно непосредственно получить из (IV. 5) дифференцированием по температуре.

себя как идеальный. Можно исходить из соотношений либо (IV. 1), либо (IV. 2). Первые удобны тогда, когда уравнение состояния дает явную зависимость $p(V, T)$ [как, например, уравнение Ван-дер-Ваальса [IV. 23)]. Если же известна зависимость $V(T, p)$, то целесообразно основываться на формулах (IV. 2).

Рассмотрим вначале первый путь, с выбором в качестве независимых переменных V и T. Начнем с выражения для энергии Гельмгольца. Изменение этой функции при изотермическом изменении объема от V_1 до V_2 представится следующим выражением [см. (IV. 1)]:

$$F(T, V_2) - F(T, V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} p\, dV.$$

Для гипотетического идеального газа, образованного теми же частицами, но невзаимодействующими:

$$F_{\text{ид}}(T, V_2) - F_{\text{ид}}(T, V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ид}}\, dV = -\int_{V_1}^{V_2} (RT/V)\, dV.$$

При $V_1 \to \infty$ $F(T, V_1) \to F_{\text{ид}}(T, V_1)$. Опустив индекс при V_2, запишем:

$$\Delta F_{\text{вз}}(T, V) = F(T, V) - F_{\text{ид}}(T, V) = -\int_{\infty}^{V} [p - (RT/V)]\, dV. \quad \text{(IV. 12)}$$

С учетом (IV. 11) найдем разницу между энергией Гельмгольца газа в рассматриваемом состоянии и стандартном:

$$F(T, V) - F_T^\circ = -\int_{\infty}^{V} [p - (RT/V)]\, dV - RT \ln (V/V^\circ). \quad \text{(IV. 13)}$$

Вклад межмолекулярных взаимодействий в энтропию реального газа определим, продифференцировав соотношение (IV. 12) по T:

$$\Delta S_{\text{вз}}(T, V) = S(T, V) - S_{\text{ид}}(T, V) = -(\partial \Delta F_{\text{вз}}/\partial T)_V =$$

$$= \int_{\infty}^{V} [(\partial p/\partial T)_V - R/V]\, dV^*. \quad \text{(IV. 14)}$$

Разность между энтропией реального газа при заданных T, V и стандартной энтропией определится выражением:

$$S(T, V) - S_T^\circ = \int_{\infty}^{V} [(\partial p/\partial T)_V - R/V]\, dV + R \ln (V/V^\circ). \quad \text{(IV. 15)}$$

---

* Можно было бы непосредственно основываться на соотношении $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ и проделать выкладки, аналогичные тем, которые были рассмотрены для энергии Гельмгольца.

Для внутренней энергии находим:

$$U(T, V) - U_{\text{ид}}(T, V) = U(T, V) - U_T^\circ = \Delta F_{\text{вз}}(T, V) + T\Delta S_{\text{вз}}(T, V) =$$

$$= -\int_\infty^V [p - (RT/V)]\, dV + T\int_\infty^V [(\partial p/\partial T)_V - R/V]\, dV \qquad \text{(IV. 16)}$$

Энтальпия реального газа определится соотношениями:

$$H(T, V) - H_{\text{ид}}(T, V) = H(T, V) - H_T^\circ =$$

$$= U(T, V) - U_T^0 + pV - p^\circ V^\circ = U(T, V) - U_T^\circ + RT(z - 1), \qquad \text{(IV.17)}$$

где $z = pV/RT$ — фактор сжимаемости; $z_{\text{ид}} = 1$.

Аналогичным образом получим:

$$G(T, V) - G_T^\circ = F(T, V) - F_T^\circ + RT(z - 1) =$$

$$= -\int_\infty^V [p - (RT/V)]\, dV - RT \ln (V/V^\circ) + RT(z - 1). \qquad \text{(IV. 18)}$$

При выборе в качестве независимых переменных p и T оценку неидеального вклада в термодинамические функции целесообразно начать с энергии Гиббса. В соответствии с формулами (IV.2):

$$G(T, p_2) - G(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V\, dp;$$

$$G_{\text{ид}}(T, p_2) - G_{\text{ид}}(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V_{\text{ид}}\, dp = \int_{p_1}^{p_2} (RT/p)\, dp.$$

При $p_1 \to 0$ $G(T, p_1) \to G_{\text{ид}}(T, p_1)$. После замены p_2 на p разность двух записанных выражений принимает вид:

$$G(T, p) - G_{\text{ид}}(T, p) = \int_0^p [V - (RT/p)]\, dp \qquad \text{(IV. 19)}$$

Раскрыв зависимость $G_{\text{ид}}(T, p)$, получим

$$G(T, p) - G_T^\circ = RT \ln p + \int_0^p [V - (RT/p)]\, dp$$

или

$$\mu(T, p) = \mu_T^\circ + RT \ln p + \int_0^p [V - (RT/p)]\, dp, \qquad \text{(IV. 20)}$$

где μ_T° — стандартное значение химического потенциала, относящееся к гипотетическому идеальному газу при температуре T и единичном давлении [та же величина, что в формулах (II. 73)].

Из выражений (IV.19) и (IV.20) следует:

$$S(T, p) - S_{\text{ид}}(T, p) = -\int_0^p [(\partial V/\partial T)_p - R/p]\, dp \qquad \text{(IV.21)}$$

и

$$S(T, p) - S_T^\circ = -\int_0^p [(\partial V/\partial T)_p - R/p]\, dp - R \ln p. \qquad \text{(IV.22)}$$

Аналогичным образом можно получить выражения для других термодинамических функций.

Как показывает проведенное рассмотрение, уравнение состояния, представляя самостоятельный интерес, дает, кроме того, ключ к расчету термодинамических функций реальных систем. Понятно, почему в теории этих систем уравнению состояния уделяется особое внимание.

Отметим, что соотношения (IV.12)—(IV.22) могут служить для расчета термодинамических функций не только реальных газов, но и жидкостей, если имеется уравнение, описывающее всю область состояний — от разреженного газа до жидкости. Однако существующие уравнения такого рода, будучи в той или иной степени приближенными, часто не обеспечивают достаточной точности расчета термодинамических функций жидкости. При описании зависимости термодинамических функций от давления (плотности) для жидкости и пара нередко пользуются разными уравнениями состояния или одинаковыми уравнениями, но с разными параметрами.

IV.3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

IV.3.1. Уравнение состояния

Предложено большое число уравнений, устанавливающих связь между переменными p, V и T для газов. Многие из этих уравнений в той или иной степени теоретически обоснованы; имеются и чисто эмпирические соотношения, являющиеся результатом обработки, корреляции экспериментальных данных для одного вещества или группы веществ. В зависимости от числа входящих в уравнение констант его относят к двухпараметрическим, трехпараметрическим и т. д.

Одним из наиболее известных является двухпараметрическое *уравнение Ван-дер-Ваальса*, полученное для модели газа как совокупности твердых притягивающихся сферических частиц:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT. \qquad \text{(IV.23)}$$

Это — первое уравнение, показавшее непрерывность перехода от жидкого к газообразному состоянию и наличие критической точки. Однако в настоящее время более широко используют другие двухпараметрические уравнения, в частности:

уравнение Бертло —

$$(p + a/TV^2)(V - b) = RT; \qquad \text{(IV. 24)}$$

уравнение Редлиха — Квонга —

$$[p + a/T^{1/2}V(V + b)](V - b) = RT. \qquad \text{(IV. 25)}$$

и др.

В уравнениях (IV. 23)—(IV. 25) константа a учитывает, в той или иной форме, силы притяжения между молекулами (размерность параметра в указанных уравнениях различна). Параметр b обусловлен силами отталкивания; для модели твердых сфер он равен учетверенному собственному объему молекул: $b = 4N_{Ав} \cdot {}^4/_3\pi(\sigma/2)^3 = {}^2/_3\pi N_{Ав}\sigma^3$, где σ — диаметр твердой сферы.

Параметры a и b определяют из экспериментальных p—V—T-даниых для исследуемой системы.

Наиболее точным из записанных является уравнение Редлиха — Квонга, которое позволяет при a, $b = \text{const}$ удовлетворительно описать зависимость p—V—T в заметно более широкой области температур и давлений, чем уравнение Ван-дер-Ваальса.

При расчетах с помощью уравнений (IV. 23)—(IV. 25) в качестве независимых переменных удобно выбрать T и V, так как из уравнений непосредственно вытекает зависимость $p(V, T)$. Неидеальный вклад в термодинамические функции может быть найден согласно соотношениям (IV. 12)—(IV. 18). Так, для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p = RT/(V - b) - a/V^2; \quad (\partial p/\partial T)_V = R/(V - b);$$
$$(\partial U/\partial V)_T = -p + T(\partial p/\partial T)_V = a/V^2; \qquad \text{(IV 26)}$$
$$\Delta U_{вз} = U - U_{ид} = -a/V;$$

где $U_{ид}$ — внутренняя энергия идеального газа при рассматриваемой температуре;

$$(\partial C_V/\partial V)_T = \partial^2 U/\partial T\,\partial V = 0;$$

(теплоемкость газа C_V от объема не зависит);

$$\Delta F_{вз} = -\int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V}\right)dV = -RT\ln\frac{V - b}{V} - \frac{a}{V}; \qquad \text{(IV. 27)}$$

$$\Delta S_{вз} = R\ln[(V - b)/V]. \qquad \text{(IV. 28)}$$

Уравнение состояния, называемое *вириальным*, записывается как разложение фактора сжимаемости pV/RT по степеням обратного молярного объема:

$$pV/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \ldots, \qquad \text{(IV. 29)}$$

где $B(T)$, $C(T)$ — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты (первый вириальный коэффициент, относящийся к слагаемому с объемом в нулевой степени, равен единице).

Часто рассматривают вириальное разложение по степеням давления:

$$pV/RT = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \ldots, \qquad \text{(IV 30)}$$

где $B' = B/RT$; $C' = (C - B^2)/(RT)^2$.

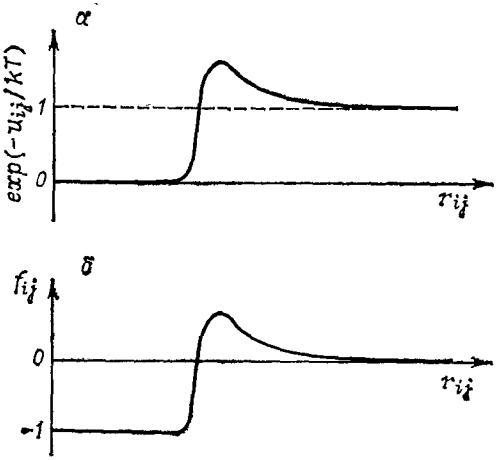


Рис. IV.2. Функции $\exp(-u_{ij}/kT)$ (*а*) и $f_{ij}=\exp(-u_{ij}/kT)-1$ (*б*) в их зависимости от молекулярного расстояния r_{ij}.

При невысоких плотностях газа параметр $1/V$ мал, и уравнение (IV.29) быстро сходится. В области давлений до нескольких десятых МПа можно обычно ограничиться лишь членом со вторым вириальным коэффициентом и записать:

$$pV/RT \approx 1 + B/V \approx 1 + B'p.$$

Особенностью вириального уравнения состояния является то, что в нем зависимость фактора сжимаемости от температуры явно не раскрыта. Она заключена в вириальных коэффицнентах и иидивидуальна для различных веществ. При низких температурах $B < 0$, при высоких $B > 0$. Температура, при которой $B = 0$, называется *точкой Бойля.*

Вириальное уравнение — удобный способ представления зависимости p—V при заданной температуре. В литературе имеются таблицы экспериментально определениых вторых вириальных коэффициентов *. Предложены полуэмпирические формулы, связывающие эти величины с критическими коистантами вещества.

Статистическая термодинамика дает теоретические выражения для вириальных коэффициентов, позволяющие рассчитывать их, исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия. В случае париой аддитивности взаимодействий [см. (II.111)] требуется знать лишь потенциал взаимодействия пары молекул. При этом второй вириальный коэффициент оказывается обусловленным наличием в газе групп из двух близко расположенных друг к другу и, следовательно, взаимодействующих молекул; третий вириальный коэффициент обусловлен группами, в которых три молекулы одновремеино взаимодействуют друг с другом и т. д.

При статистическом выводе выражений для вириальных коэффициентов удобно пользоваться *функциями Майера* f; для пары частиц:

$$f_{ij} = \exp(-u_{ij}/kT) - 1. \qquad \text{(IV.31)}$$

Функция f_{ij} отлична от нуля при $u_{ij} \neq 0$, т. е. если частицы i и j взаимодействуют между собой: $\lim\limits_{r_{ij}\to\infty} f_{ij} = 0$ (r_{ij} — расстояние между частицами) (рис. IV.2).

* См. напрнмер: *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. М.; Мир, 1972. 280 с.

Упрощенный вариант вывода выражения для второго вириального коэффициента состоит в следующем. В выражении (II. 116) для конфигурационного интеграла системы с центральными взаимодействиями заменим потенциальную энергию U на сумму парных потенциалов согласно (II. 111) и введем функции Майера:

$$Z_{\text{конф}} = \int \dots \int \exp\left(-\sum_{i<j}{}' u_{ij}/kT\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= \int \dots \int \prod \exp(-u_{ij}/kT)\, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= \int \dots \int \prod (1 + f_{ij})\, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= \int \dots \int \left(1 + \sum_{i<j}{}' f_{ij} + \sum_{i<j}{}' \sum_{k<l}{}' f_{ij} f_{kl} + \dots\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= V^N + \sum_{i<j}{}' \int \dots \int f_{ij}\, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N +$$

$$+ \sum_{i<j}{}' \sum_{k<l}{}' \int \dots \int f_{ij} f_{kl}\, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \dots.$$

Во второе слагаемое дают вклад конфигурации, при которых взаимодействует одна пара молекул; следующее слагаемое учитывает взаимодействия двух пар молекул и т. д. Для неплотных газов, где вероятность одновременного взаимодействия большого числа частиц мала, достаточно учитывать лишь первые слагаемые записанного разложения.

В самом грубом приближении ограничимся членами, входящими в сумму $\sum_{i<j}{}'$ и содержащими под интегралом лишь одну функцию f_{ij}. Число таких членов составляет $N(N-1)/2$; все они одинаковы, так как интегрируемая функция $f_{ij}(r_{ij})$ одна и та же безотносительно к значениям индексов. Поэтому

$$Z_{\text{конф}} \approx V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int f_{12}\, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \approx$$

$$\approx V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V^2} \iint f_{12}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\right).$$

Преобразуем величину

$$b = \left(\frac{1}{2V}\right) \iint f_{12}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

с учетом того, что функция f_{12} зависит лишь от r_{12}. Определим положение частицы 1 относительно частицы 2 сферическими координатами с центром в точке положения частицы 2. Значение функции $f(r)$ одинаково в сферическом слое объема $4\pi r^2 dr$. После интегрирования по координатам частицы 2, что дает

объем V, получим:

$$b = {}^1/_2 \int_0^\infty f(r) \cdot 4\pi r^2\, dr = 2\pi \int_0^\infty [\exp(-u(r)/kT) - 1]\, r^2\, dr. \qquad \text{(IV. 32)}$$

Так как при больших r $f(r) \to 0$, то пределы интегрирования по r можно распространить до ∞, не учитывая размеров сосуда. В силу этого величина b оказывается не зависящей от объема газа; $b = b(T)$. Таким образом:

$$Z_{\text{конф}} \approx V^N (1 + N^2 b/V)$$

и зависимость $Z_{\text{конф}}(V)$ определена в явном виде.

При $N^2 b/V \ll 1$, что может выполняться для малых плотностей:

$$\ln Z_{\text{конф}} \approx \ln V^N + N^2 b/V;$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V}\right)_{T,\,N} = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 kTb}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{Nb}{V}\right).$$

Для молярного объема: $pV/RT = 1 - N_{\text{Ав}} b/V$. Сравнение с уравнением (IV. 30) дает:

$$B = -2\pi N_{\text{Ав}} \int_0^\infty [\exp\{-u(r)/kT] - 1\}\, r^2\, dr. \qquad \text{(IV. 33)}$$

Хотя при выводе выражения (IV. 33) был сделан ряд грубых приближений, это выражение совпадает с точной формулой для второго вириального коэффициента.

Чаще всего при расчетах второго вириального коэффициента для систем с центральными взаимодействиями пользуются потенциалом Леннард-Джонса.

Определим величину $B(T)$ для простейшей модели твердых непритягивающихся сфер. В этом случае:

$$u(r) = \begin{cases} \infty; \\ 0 \end{cases} \quad \exp[-u(r)/kT] - 1 = \begin{cases} -1 \text{ при } r < \sigma; \\ 0 \text{ при } r > \sigma; \end{cases} \qquad \text{(IV. 34)}$$

$$B_{\text{тв. сф}} = -2\pi N_{\text{Ав}} \int_0^\sigma (-1)\, r^2\, dr = {}^2/_3 \pi N_{\text{Ав}} \sigma^3. \qquad \text{(IV. 35)}$$

Второй вириальный коэффициент газа из твердых сфер равен учетверенному собственному объему частиц (постоянной b уравнения Ван-дер-Ваальса). Для реальных молекул вклад в величину B, обусловленный собственным объемом молекул, является определяющим в области высоких температур. Для твердых сфер с притяжением при $r > \sigma$ $u(r) < 0$. Вклад, обусловленный притяжением, найдем для высоких температур, когда при $r > \sigma$ $|u|/kT \ll 1$ и $\exp[-u(r)/kT] \approx 1 - u(r)/kT$.

В этом случае:

$$B_{\text{пр}} = -2\pi N_{\text{Ав}} \int_{\sigma}^{\infty} \{\exp[-u(r)/kT] - 1\} r^2 dr \approx$$

$$\approx \frac{2\pi N_{\text{Ав}}}{kT} \int_{\sigma}^{\infty} u(r) r^2 dr = -a/RT, \qquad \text{(IV. 36)}$$

где $a = -2\pi N_{\text{Ав}}^2 \int_{\sigma}^{\infty} u(r) r^2 dr > 0$

Полное значение второго вириального коэффициента твердых притягивающихся сфер определится выражением:

$$B = B_{\text{тв. сф}} + B_{\text{пр}} = {}^2/_3\pi N_{\text{Ав}}\sigma^3 - a/RT. \qquad \text{(IV. 37)}$$

Нетрудно убедиться, что это выражение совпадает с выражением для второго вириального коэффициента газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Действительно, при $b/V \ll 1$ уравнение (IV. 23) можно преобразовать следующим образом:

$$p = \frac{RT}{V(1 - b/V)} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V^2} =$$

$$= \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{b - a/RT}{V}\right).$$

Отсюда: $B = b - a/RT$.

Точка Бойля газа определяется равенством:

$$T_{\text{B}} = a/Rb. \qquad \text{(IV. 38)}$$

IV. 3.2. Фазовый переход жидкость — пар. Критические параметры. Принцип соответственных состояний

Как уже отмечалось, уравнения (IV. 23)—(IV. 25) описывают, вообще говоря, и газообразную, и жидкую фазы, и отражают фазовый переход жидкость — пар, а также наличие критической точки этого перехода, хотя точных количественных результатов для широкой области газообразного и жидкого состояний с помощью этих уравнений при постоянных параметрах a и b получить не удается. Рассматриваемые уравнения — третьего порядка относительно объема; при заданных p, T они имеют три корня. В зависимости от значений p, T либо все три корня, либо один из них вещественны и положительны, т. е. имеют физический смысл. Общая форма зависимостей $V - p$ для $T = \text{const}$ представлена на рис. IV. 3.

При $T < T_{\text{кр}}$ на изотермах обнаруживаются участки с положительным значением производной $(\partial p/\partial V)_T$, отвечающие лабильным состояниям. В области лабильных состояний (на

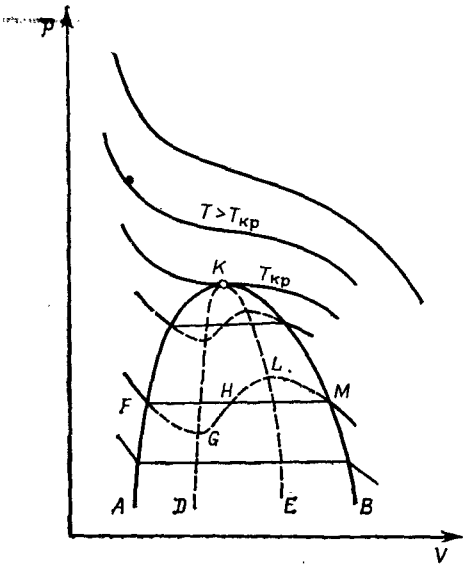


Рис. IV. 3. Изотермы $V-p$ вблизи критической точки равновесия жидкость — пар. Кривые *AFKMB* и *DGKLE* — границы между стабильными и метастабильными состояниями и между метастабильными и лабильными состояниями.

рис. IV.3 эта область ограничена кривой *DGKLE* — *спинодалью*) система неустойчива относительно даже очень малых, флуктуационных изменений состояния; она не может существовать как однородная и распадается на две фазы, отличающиеся по плотности — жидкую и газообразную. Давление для обеих, находящихся друг с другом в равновесии, фаз одинаково, и фигуративные точки фаз лежат на одной горизонтали.

На изотерме *FGHLM* равновесным жидкости и пару отвечают точки *F* и *M*. Эти точки могут быть найдены из условия равенства положительной и отрицательной площадей, ограниченных прямой *FM* и изотермой *FGHLM*: $s_{FGH} = s_{HLM}$ (знак площади определяется относительно прямой *FM*).

Правило равенства площадей, называемое *правилом Максвелла*, следует из требования равенства нулю работы циклического изотермического процесса «прямая *FHM* — кривая *MLHGF*». Участки *FG* и *LM* на изотерме — области метастабильных состояний (*FG* — перегретая жидкость, *LM* — переохлажденный пар). Метастабильное состояние может быть реализовано, оно устойчиво относительно очень малых флуктуационных процессов. Однако это состояние не является самым устойчивым для системы. Более устойчиво при заданных значениях *T* и общего объема *V* состояние гетерогеиной системы, изображаемое точками на прямой *FHM* (этому состоянию отвечает меньшее значение энергии Гельмгольца).

Переход однородной системы к гетерогенной сопровождается конечными изменениями состояния, и для осуществления таких изменений системе требуется преодолеть некоторый барьер, т. е. пройти через состояние с бо́льшей энергией Гельмгольца при заданных *T* и *V*, чем в исходном состоянии. В случае переохлажденного пара этот барьер связан с образованием очень малых капель — *центров конденсации*, в случае перегретой жидкости — с образованием *зародышей паровой фазы*.

Участок изотермы левее точки *F* — область стабильных состояний жидкости, участок правее точки *M* — область стабильных состояний пара (в стабильном состоянии фаза устойчива как относительно бесконечно малых, так и относительно конеч-

ных изменеиий состояния; при заданных T и V она имеет наименьшее из всех возможных значение энергии Гельмгольца и всегда существует как однородная система).

Кривая $AFKMB$ — граница между стабильными и метастабильными состояниями. На этой кривой, называемой *бинодалью*, лежат точки сосуществующих фаз. Прямые, соединяющие точки сосуществующих фаз, носят название *нод* (*коннод*).

В критической точке K жидкая и газообразная фазы становятся идентичными, плотности их совпадают; при $T > T_{кр}$ система газообразна при любых давлениях. В критической точке сливаются спинодаль $DGKLE$ и бинодаль $AFKMB$, т. е. границы между лабильными и метастабильными состояниями и между метастабильными и стабильными состояниями. В силу того, что критическая точка принадлежит спинодали, в этой точке $(\partial p/\partial V)_T = 0$, т. е. касательная к изотерме в точке K горизонтальна. Одновременно в этой точке обращается в нуль и вторая производная, так как горизонтальный участок FM, соответствующий равновесию жидкость — пар, вырождается в точку перегиба с горизонтальной касательной к кривой. Таким образом, в критической точке:

$$(\partial p/\partial V)_T = 0 \text{ и } (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0. \qquad \text{(IV. 39)}$$

Это — два уравнения критической фазы.

Найдем критические параметры газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Дифференцируя выражение $p = RT/(V-b) - a/V^2$ и приравнивая производные нулю, получим:

$$(\partial p/\partial V)_{T_{кр}} = -RT_{кр}/(V_{кр}-b)^2 + 2a/V_{кр}^3 = 0;$$

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_{T_{кр}} = 2RT_{кр}/(V_{кр}-b)^3 - 6a/V_{кр}^4 = 0.$$

Отсюда:

$$V_{кр} = 3b; \quad T_{кр} = 8a/27bR; \quad p_{кр} = a/27b^2. \qquad \text{(IV. 40)}$$

Соотношения (IV. 40), определяющие критические параметры через параметры a и b уравнения Ван-дер-Ваальса, могут служить и для решения обратной задачи: нахождения параметров a и b, если известны критические параметры вещества. Через параметры $T_{кр}$ и $p_{кр}$ постоянные a и b выразятся следующим образом:

$$a = {}^{27}/_{64}\left(R^2T_{кр}^2/p_{кр}\right); \quad b = RT_{кр}/8p_{кр}. \qquad \text{(IV. 41)}$$

Введем следующие безразмерные величины:

$$T_r = T/T_{кр}; \quad p_r = p/p_{кр}; \quad V_r = V/V_{кр},$$

которые называют *приведенными* температурой, давлением, объемом.

Замена переменных T, p, V на приведенные с учетом соотношений (IV. 40) дает следующую форму уравнения Ван-дер-

Ваальса:

$$(p_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r. \qquad \text{(IV. 42)}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме не содержит индивидуальных характеристик вещества и является единым для всех газов и жидкостей, которые ему подчиняются. При одинаковых значениях T_r и p_r приведенные объемы V_r для разных веществ согласно уравнению (IV. 42) должны совпадать. Зависимость $V_r(T_r, p_r)$ универсальна и описывается одной обобщенной диаграммой. Индивидуальность системы проявляется лишь в том, что для разных веществ одинаковым значениям T и p отвечают разные точки на диаграмме, в зависимости от $T_{кр}$ и $p_{кр}$ вещества.

Состояния разных газов или жидкостей с одинаковыми значениями двух приведенных параметров (например, T_r и p_r) называют *соответственными*. Как следует из уравнения (IV. 42), для веществ в соответственных состояниях совпадает и третий приведенный параметр (V_r), т. е. одинаковы все приведенные параметры T_r, p_r, V_r. Совпадает также фактор сжимаемости z. С помощью общих выражений (IV. 12)—(IV. 22) можно показать, что вещества в соответственных состояниях имеют одинаковые значения различных приведенных термодинамических функций $A/A_{кр}$.

Мы рассмотрели принцип соответственных состояний для газов и жидкостей, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса. Однако область применимости этого принципа шире. Он выполняется, в частности, и для систем, описываемых уравнениями (IV. 24) и (IV. 25), а также некоторыми другими. Молекулярно-статистическая теория дает общую формулировку принципу соответственных состояний и доказывает, что он справедлив для всех систем, потенциал парного взаимодействия в которых имеет форму:

$$u(r) = \varepsilon f(r/\sigma), \qquad \text{(IV. 43)}$$

где f — некоторая функция.

В частности, этому принципу подчиняются все вещества, взаимодействие молекул которых описывается потенциалом Леннард-Джонса. Для данного потенциала [см. (II. 107)]:

$$f(x) = 4(x^{-12} - x^{-6}); \quad x = r/\sigma. \qquad \text{(IV. 44)}$$

Все леннард-джонсовские флюиды подчиняются единому приведенному уравнению состояния $\varphi(T_r, p_r, V_r) = 0$. Согласно экспериментальным и приближенным теоретическим оценкам для них:

$$kT_{кр}/\varepsilon = 1{,}3; \quad p_{кр}V_{кр}/RT_{кр} = 0{,}30; \quad V_{кр}/b = 0{,}75,$$

где $b = {}^2/_3\pi N_{Ав}\sigma^3$.

IV. 3.3. Фугитивность. Методы расчета

Химический потенциал реального газа при заданном давлении может быть найден с помощью формулы (IV. 20). Учитывая, что: $\mu_{\text{ид}}(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln p$, запишем:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln p - \int_0^p [(RT/p) - V]\, dp, \qquad \text{(IV. 45)}$$

где $\mu^0(T)$ — стандартный химический потенциал, равный химическому потенциалу гипотетического идеального газа при единичном давлении.

Связь $\mu^\circ(T)$ со стандартной статистической суммой молекулы передается формулой (II. 73), член $-\int_0^p [(RT/p) - V]\, dp$ составляет неидеальный вклад в значение химического потенциала газа. Его можно рассчитать, если известна зависимость $V = \varphi(p, T)$, т. е. термическое уравнение состояния.

В работах по химической термодинамике для формального описания зависимости $\mu(p)$ вводится величина f (см. разд. I. 9), называемая *фугитивностью* (*летучестью*) и имеющая размерность давления:

$$\mu(p, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln f(T, p), \qquad \text{(IV. 46)}$$

где $\mu^\circ(T)$ — стандартный химический потенциал, имеющий то же значение, что и в формуле (IV. 45), т. е. представляющий химический потенциал гипотетического идеального газа при единичном давлении.

Такое определение стандартного состояния дает

$$\lim_{p \to 0} (f/p) = 1, \qquad \text{(IV. 47)}$$

т. е. фугитивность предельно разреженного газа совпадает с его давлением. По форме выражение (IV. 46) аналогично зависимости химического потенциала идеального газа от давления [см. (IV. 11)]. Однако аналогия является чисто формальной, поскольку фугитивность представляет функцию давления и температуры, причем характер зависимости $f(p, T)$ индивидуален и зависит от природы газа. По существу, запись (IV. 46) — лишь удобный способ представления зависимости химического потенциала реального газа от давления при $T = \text{const}$.

Коэффициентом фугитивности газа называют величину:

$$\gamma = f/p; \quad \lim_{p \to 0} \gamma = 1. \qquad \text{(IV. 48)}$$

Зависимость фугитивности от давления и температуры может быть найдена дифференцированием выражения $\ln f = [\mu(T, p) - \mu^\circ(T)]/RT$; в результате получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p}\right]_T = \frac{V(T, p)}{RT}; \qquad \text{(IV. 49)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R}\left\{\frac{\partial [\mu(T, p)/T]}{\partial T} - \frac{\partial [\mu^\circ(T)/T]}{\partial T}\right\} = -\frac{H(T, p) - H^\circ(T)}{RT^2}. \qquad \text{(IV. 50)}$$

где $H^0(T)$ — энтальпия идеального газа при температуре T.

Величины $V(T, p)$ и $H(T, p)$ относятся к рассматриваемому реальному газу.

Методы расчета фугитивности основаны на соотношении

$$\ln (f/p) = -\frac{1}{RT}\int_0^p [(RT/p) - V]\, dp, \qquad \text{(IV. 51)}$$

которое вытекает из формул (IV. 45) и (IV. 46).

Используя фактор сжимаемости $z = pV/RT$, можно (IV. 51) записать в виде:

$$\ln \gamma = \int_0^p (z - 1)\, d \ln p. \qquad \text{(IV. 52)}$$

Иногда удобной оказывается следующая формула, получаемая из выражений (IV. 46) и (IV. 18):

$$\ln (f/p) = -\frac{1}{RT}\int_\infty^V [p - (RT/V)]\, dV - \ln z + z - 1. \qquad \text{(IV. 53)}$$

Графические методы предназначены для определения фугитивности по экспериментальным данным об объеме газа при различных давлениях и $T = \text{const}$.

I. Построение V—p-изотерм для рассматриваемого газа и идеального; графическое определение интеграла $s = \int_{p^*}^{p} (V_{\text{ид}} - V)\, dp$, где нижнее давление p^* достаточно малое, так что изотермы реального и идеального газов при p^* практически сливаются (рис. IV. 4, *а*): $\ln (f/p) = -s/RT$. При $s > 0$ ($V_{\text{ид}} = RT/p > V$; $p_{\text{ид}} > p$); $f < p$; $\gamma < 1$. При пересечении $V - p$- и $V_{\text{ид}} - p$-изотерм интеграл s может быть отрицательным, и тогда $f > p$; $\gamma > 1$.

II. Построение зависимости $\alpha = RT/p - V$ от p и вычисление площади $s = \int_0^p \alpha\, dp$ (рис. IV. 4, *б*); $\ln (f/p) = -1/RT \int_0^p \alpha\, dp = -s/RT$.

Удобство построения определяется тем, что при $p \to 0$ $\alpha \to$ $\to \text{const}$; экспериментально найденную зависимость $\alpha(p)$ легко экстраполировать на $p = 0$*. Данное обстоятельство, а также то, что интервал изменения переменной α много меньше, чем переменной V, определяет преимущество II метода перед I.

---

* Заметим, что при любых конечных значениях α в пределе $p \to 0$ получаем уравнение состояния идеального газа. Действительно: $RT - pV = \alpha p$; $\lim_{p \to 0} (RT - pV) = 0$.

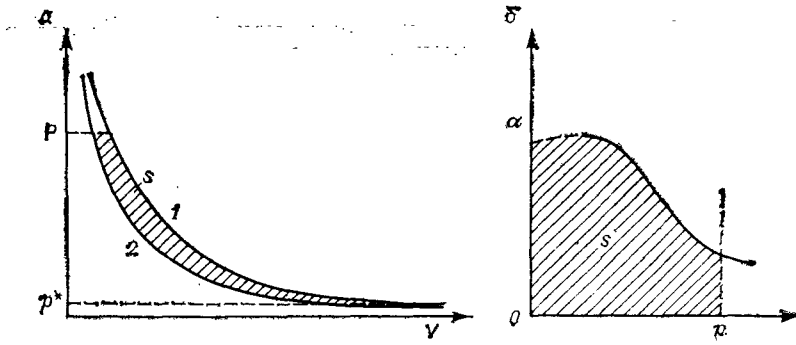


Рис. IV. 4. Графические методы определения фугитивности газа:
а — построение *V—p*-изотерм для идеального (*1*) и реального (*2*) газов; *б* — построение зависимости $\alpha = RT/p - V$ от *p*.

Аналитические методы расчета фугитивности связаны с подстановкой в формулы (IV.51) или (IV.53) зависимости $p(V)$ или $V(p)$, вытекающей из уравнения состояния. Для газа Ван-дер-Ваальса, например, после интегрирования получаем:

$$\ln f = \ln [RT/(V-b)] + b/(V-b) - 2a/(RTV).$$

Для газа при небольших давлениях, когда в уравнении состояния (IV.30) можно ограничиться членом со вторым вириальным коэффициентом:

$$V \approx RT/p + B'RT; \qquad RT/p - V = -B'RT = -B;$$

$$\ln (f/p) = \int_0^p B'\,dp = B'p = Bp/RT. \tag{IV.54}$$

Заметим, что для рассматриваемой области давлений величина α (см. графический метод II) постоянна: $\alpha = -B = -B'/RT$.

С учетом соотношения (IV.54) для небольших давлений получим следующее приближенное соотношение:

$$f/p = \exp(B'p) \approx 1 + B'p \approx pV/RT = p/p_{\text{ид}} \tag{IV.55}$$

или

$$f = p^2/p_{\text{ид}}. \tag{IV.56}$$

Коэффициент фугитивности можно рассчитать, пользуясь принципом соответственных состояний. В согласии с выражением (IV.52):

$$\ln \gamma = \int_0^{p_r} (z-1)\,d \ln p_r. \tag{IV.57}$$

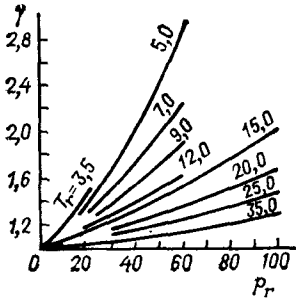


Рис. IV.5. Зависимость коэффициента фугитивности газа от приведенного давления p_r при различных температурах T_r (область высоких давлений).

Так как зависимость $z(T_r, p_r)$ универсальна, то коэффициент фугитивности γ является универсальной функцией приведенных давления p_r и температуры T_r. Зависимость $\gamma(T_r, p_r)$ может быть представлена обобщенной диаграммой (рис. IV.5). Чтобы от переменных T, p перейти к приведенным переменным T_r и p_r, требуется знать критические параметры газа $T_{кр}$ и $p_{кр}$.

IV.4. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Развитие физики твердого тела началось с изучения механических свойств его, т. е. явлений упругости. Следующий этап — математическое описание групп симметрии кристаллов. Углубление такого подхода связано с переходом от чисто внешнего описания отдельных кристаллов (минералогия) к установлению связи между их формой и внутренней структурой (кристаллография). Основной метод экспериментального исследования внутренней структуры кристаллов — рентгенография, дополняемая в последние годы нейтронографией и другими физическими методами.

Современная теория твердого тела развивается на базе квантовой механики и статистической физики, которые позволяют связать структуру и свойства твердого тела с силами взаимодействия между частицами. Теория твердого тела позволяет определить энергию кристаллической решетки, теплоемкость твердых тел и их оптические свойства, объяснить различие между металлами, изоляторами и полупроводниками, охарактеризовать электропроводность этих тел.

Если на первых этапах развития теория твердого тела занималась исключительно идеальными, совершенными кристаллами, структура которых не имеет каких-либо нарушений, то в настоящее время, наряду с такими кристаллами, интенсивно изучаются также неидеальные твердые тела, имеющие в своей структуре несовершенства (дефекты, дислокации). Изучение несовершенств структуры необходимо для объяснения явлений переноса в твердых телах (электрическая проводимость, теплопроводность, диффузия), а также в связи с проблемами прочности кристаллов, кинетики их роста и др.

Методы экспериментального и теоретического исследования кристаллов в значительной мере переносятся на аморфные твердые тела, хотя построение теории последних затруднено нерегулярностью их структуры. Свойства, определяемые главным образом характером связи между частицами, в большой степени являются общими для кристаллических и аморфных тел. Это относится, прежде всего, к транспортным свойствам.

IV.4.1. Кристаллическая решетка

Для кристаллических тел характерна правильная, симметричная структура. Частицы, образующие кристалл (атомы, молекулы, ионы) выстраиваются в ряды, плоскости, решетки. Симметрия внутренней структуры отражается во внешней форме отдельных кристаллов, представляющих многогранники с определенными углами между ребрами и гранями. Изучение симметрии кристаллических многогранников и бесконечной кристал-

лической структуры представляет важную область исследования кристаллов, составляющую предмет *кристаллографии*.

Кристаллическая структура выступает как совокупность частиц или групп частиц, связанных друг с другом различными преобразованиями симметрии: отражение, вращение, инверсия, переносы (заметим, что кристаллы могут иметь оси вращения только 1-, 2-, 3-, 4- и 6-го порядков). К основным симметрическим преобразованиям бесконечной кристаллической структуры относится *трансляция*, т. е. бесконечно повторяющийся перенос точки вдоль прямой на определенное расстояние, называемое *периодом трансляции*. Кристаллическая решетка, т. е. правильная система узлов, может быть образована путем бесконечного повторения точки тремя некомпланарными трансляциями. Уравнение решетки имеет вид:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}, \qquad \text{(IV. 58)}$$

где $\vec{T}$ — вектор узла решетки; n, m, l — целые числа; $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$ — некомпланарные векторы, величина которых представляет период трансляции в соответствующем направлении; эти векторы для данной решетки могут выбираться различным образом (рис. IV. 6 иллюстрирует двумерный случай).

В простой кубической решетке векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$ удобно направить вдоль осей x, y, z (значения их тогда одинаковы и равны ребру элементарной ячейки), но возможны и другие варианты.

Начальная точка отсчета при записи уравнения (IV. 58) может быть помещена в любой из узлов решетки, которые выступают как равноправные. Уравнение передает следующую закономерность структуры кристалла: физические свойства в некоторой точке пространства с координатами $\vec{r}$ точно воспроизводятся в любой другой точке с координатами $\vec{r} + \vec{T}$, где составляющие вектора $\vec{T}$ кратны элементарным трансляциям; если в некоторой точке O решетки находится частица, то в точке с радиусом-вектором $\vec{T}$ также находится частица, причем это справедливо и для n, m, $l \gg 1$.

Такая правильность структуры определяется как *дальний порядок*. Наличие дальнего порядка — свойство, присущее только кристаллам. В кристалле можно выделить элементарную (наименьшую) ячейку, повторением которой можно построить всю кристаллическую структуру. Часто встречающаяся триклинная решетка имеет элементарную ячейку с тремя неравными ребрами и углами. Элементарные ячейки для простой кубической, кубической объемно- и гранецентрированной решеток представлены на рис. IV. 7.

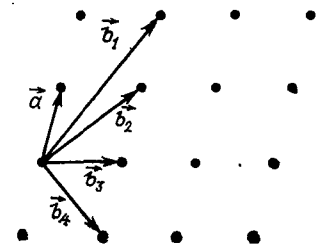


Рис. IV. 6. Выбор вектора $\vec{b}$ в двумерной решетке.

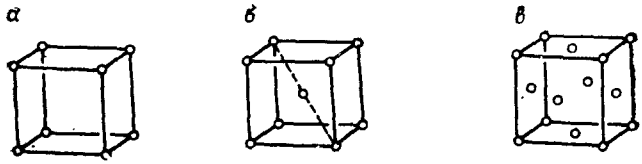


Рис. IV.7. Элементарные ячейки для простой кубической (*а*), кубических объемно- (*б*) и гранецентрированной (*в*) решеток.

Ячейка простой кубической решетки содержит одну частицу (в вершинах куба находятся восемь частиц; однако каждая из них принадлежит восьми примыкающим ячейкам, так что на долю рассматриваемой ячейки приходится одна восьмая частицы; при суммировании по всем вершинам это дает единицу). Ячейка кубической объемноцентрированной решетки содержит две частицы, кубической гранецентрированной четыре (одна частица от вершин и три от граней, по половине частицы от каждой из шести граней куба).

Ближайшие соседи частицы образуют первую *координационную сферу*; далее расположены частицы второй, третьей и т. д. координационных сфер. Для простой кубической решетки, например, имеем:

№ сферы	Число частиц в сфере	Расстояние от центрированной частицы
1	6	R
2	12	$R\sqrt{2}$
3	8	$R\sqrt{3}$
4	6	$2R$

Число частиц в первой координационной сфере, называемое *координационным*, составляет $z = 6$ для простой кубической решетки, $z = 8$ и $z = 12$ для кубических объемно- и гранецентрированной.

Имеется простая (но индивидуальная для каждого типа решетки) связь между плотностью кристалла и расстоянием между ближайшими соседями R. Пусть кристалл плотности ρ образован частицами с молярной массой M. Объем на одну частицу, независимо от типа решетки, составляет $v = M/N_{\text{Ав}}\rho$. Объем элементарной ячейки найдем как nv, где n — число частиц в ячейке. Определить расстояние между ближайшими соседями, зная тип и объем элементарной ячейки, не представляет труда. В случае кубических решеток соотношения следующие:

Тип кубической решетки	Объем элементарной ячейки $a^3 = nv$	Расстояние R
простая	v	$a = v^{1/3}$
объемноцентрированная	$2v$	$a\sqrt{3}/2 = (2v)^{1/3}3^{1/2}/2 = 3^{1/2}2^{-2/3}v^{1/3}$
гранецентрированная	$4v$	$a/\sqrt{2} = (4v)^{1/3}2^{-1/2} = 2^{1/6}v^{1/3}$

В кубической гранецентрированной решетке можно осуществить плотнейшую упаковку шаров (второй тип плотнейшей упаковки дает гексагональная решетка). При плотнейшей упаковке шары соприкасаются, так что расстояние R между ближайшими соседями равно диаметру шара. Отношение собственного объема шаров к общему объему (*степень заполнения*) при плотнейшей гранецентрированной упаковке составляет:

$$\frac{v_{\text{собств}}}{v} = {}^4/_3\pi\left(\frac{R}{2}\right)^3 / v = {}^4/_3\pi\left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3 / \left(\frac{a^3}{4}\right) = 0{,}74.$$

Такая же степень заполнения и у плотнейшей гексагональной упаковки.

Следствием регулярности структуры кристалла является его *анизотропия*, т. е. неодинаковость свойств в различных направлениях. Так, в направлениях b_1, b_2 и b_3 на рис. IV.8 различны средние расстояния между частицами; различны плотности частиц для плоскостей параллельных оси c, двумерными сечениями которых являются b_1, b_2, b_3 и др.

Как уже отмечалось, основной метод изучения структуры кристаллов — рентгенография, дополняемая нейтронографией. Длина волны рентгеновского излучения меньше межатомных расстояний в кристалле ($\approx 10^{-8}$ см), так что кристалл служит для рентгеновских лучей дифракционной решеткой. Близкое значение имеет и средняя длина волны де Бройля для тепловых нейтронов при средних температурах (заметим, что рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, нейтроны ядрами).

Дифракцию можно описать, привлекая представление, что падающие лучи «отражаются» от плоскостей кристалла. Отражение пучка монохроматического излучения от параллельных плоскостей происходит только под определенным углом, задаваемым *уравнением Брэгга*:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

где λ — длина волны; d — ближайшее расстояние между плоскостями; θ — угол падения луча; $n = 1, 2, \ldots$

При $\lambda > 2d$ решение отсутствует и дифракция не происходит, что наблюдается для световых волн (они не «чувствуют» дискретности структуры кристалла; для световых волн кристалл однороден). Для рентгеновских лучей и пучков нейтронов $\lambda < 2d$. Определяя углы, при которых происходит дифракция, получаем информацию о межплоскостных расстояниях в

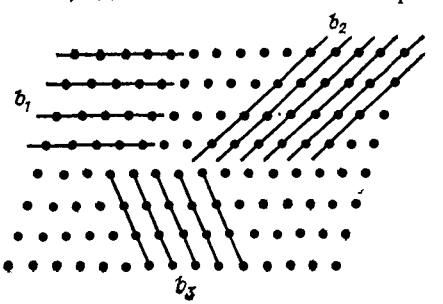


Рис. IV. 8. Двумерные сечения плоскостей, проведенных через узлы решетки вдоль оси $\vec{c}$ кристалла.

кристалле. По дифракционной картине можно судить о типе кристаллической решетки и характере расположения в ней частиц и групп их.

IV. 4.2. Классификация кристаллов по типу связи

По типу связи между частицами, образующими кристалл (атомы, молекулы, ионы), различают:

ионные кристаллы (NaCl, LiF);

кристаллы с ковалентной связью (C, Si, Ge, SiC);

молекулярные кристаллы с вандерваальсовыми взаимодействиями (Ar, CH_4);

кристаллы с водородной связью (H_2O, HF);

металлы (Na, Ca, Cu).

Ионный кристалл AX образован ионами A^+ и X^-, которые удерживаются вместе электростатическими (кулоновскими) силами. В случае идеальной ионной связи валентный электрон переходит от одного атома к другому (в кристалле NaCl, например, электрон с 3*s*-уровня натрия переходит на 3*p*-уровень хлора). Электронные оболочки образующихся ионов заполнены. Заметим, однако, что в действительности полного перехода электрона от одной частицы к другой не происходит, электронные оболочки частиц в ионных кристаллах все же несколько перекрываются, что означает частично ковалентный характер связи. Определяющими являются все же электростатические взаимодействия, благодаря которым ионные кристаллы обладают высокой энергией связи, прочностью, высокой температурой плавления.

Для кристаллов с *ковалентной* связью характерно значительное перекрывание электронных оболочек атомов. В алмазе, например, четыре внешние электрона атома углерода обобществлены четырьмя соседними атомами. Образуется простирающаяся по всему объему кристалла тетраэдрическая сетка связей C—C, прочность которых того же порядка, что и связь между атомами углерода в органических молекулах (и та же длина связи $1{,}54 \cdot 10^{-8}$ см). Кристалл является прочным, плавится при высоких температурах. Ковалентные кристаллы образованы элементами, промежуточными между металлами и неметаллами.

При образовании *молекулярного* кристалла, в котором взаимодействия сводятся к вандерваальсовым, перераспределения электронов между молекулами не происходит. Так как вандерваальсовы взаимодействия много слабее кулоновских и ковалентных, молекулярные кристаллы имеют заметно более низкие энергии связи и температуры плавления. Для них характерна плотнейшая упаковка частиц. Наиболее распространены молекулярные кристаллы, образованные органическими веществами (например, углеводородами). Примером неорганических молекулярных кристаллов является затвердевшие благородные газы.

Особеииости систем с *водородными* связями были отмечеиы при общем рассмотреиии межмолекулярных взаимодействий (см. разд. II.6). Типичиый пример кристалла такого типа — лед, тетраэдрическая структура которого определеиа способиостью молекулы воды вступать в четыре водородные связи с соседними молекулами. Водородные связи, как и ковалентные, вследствие своего направлеииого характера могут приводить к образоваиию *ажурных* структур, тогда как для кристаллов других типов характериа более плотная (часто, как в случае кристаллов с вандерваальсовыми взаимодействиями, плотиейшая) упаковка.

Общая черта рассмотренных четырех типов связи — локализация валеитиых электроиов, их принадлежиость определениым атомам (одиому или группе). Это позволяет объединиить вещества с такими связями в общее понятие *неметаллов*. Иной характер обиаруживает *металлическая* связь, которая осуществляется нелокализоваииыми электронами. Металл можно представить как совокупность положительиых ионов в узлах решетки и обобществлениых валентиых электронов, свободио движущихся по всему объему кристалла (*электронный газ*).

Наличие свободных электронов обуславливает хорошую электро- и теплопроводность металлов, их иепрозрачиость, блеск, ковкость. Металлические свойства проявляют элементы, легко отдающие электроиы — в частиости, элементы первых двух групп периодической системы. С увеличением числа валеитиых электроиов межатомные взаимодействия приобретают ковалентный характер. Кристаллическая структура металлов часто является плотноупакованной, с координациоииым числом 12 (граиецентрироваииая кубическая решетка для Cu, Ag, Pb, гексагоиальиая — для Zn и Mg). Некоторые металлы (щелочноземельные, вольфрам) кристаллизуются в объемноцентрированиой кубической структуре.

IV.4.3. Металлы, изоляторы и полупроводники

Специфические свойства металлов: высокие электро- и теплопроводность вплоть до абсолютиого иуля, уииверсальиая связь между двумя указаииыми характеристиками и др. — определеиы иаличием в металле свободных иелокализованных электронов, электроииого газа. В первом приближении этот газ можио считать идеальным. Особениость электронного газа состоит в том, что он не подчиияется классической статистике Больцмана и должен быть описаи кваитовой статистикой, относящейся к частицам с полуцелым спином, фермионам.

Для таких частиц справедлив *принцип запрета* Паули, согласно которому:

в даиион квантовом состояиии (одночастичном) ие может находиться более одной частицы,

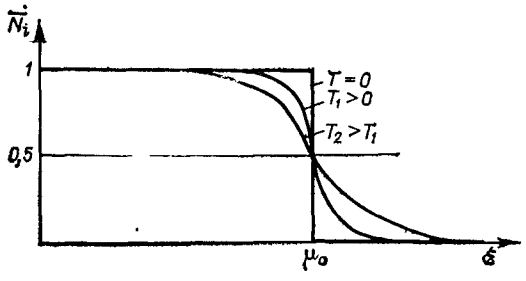


Рис. IV. 9. Распределение Ферми — Дирака при $T=0$ и вблизи абсолютного нуля ($\overline{N}_i$ — среднее число частиц в i-м квантовом состоянии).

Электронный газ при $T=0$ К полностью вырожден: все состояния с энергией $\mathscr{E}_i < \mu_0$ (μ_0 — уровень Ферми) заняты, все состояния с большей энергией — пусты (рис. IV. 9). При повышении температуры электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, переходят в возбужденные состояния, однако доля таких электронов с ростом температуры возрастает очень медленно, очень медленно изменяется с температурой средняя энергия электронного газа, что обусловливает чрезвычайно малую его теплоемкость. Квантовая статистика объяснила тот экспериментальный факт, что электронный газ при средних и даже высоких температурах дает пренебрежимо малый вклад в теплоемкость металла, тогда как согласно классическому закону равнораспределения этот вклад должен был бы составить $^3/_2R$ на 1 моль газа.

Теоретическое обоснование гипотезы электронного газа в металле дала квантовая теория твердого тела (*зонная теория*). Квантово-механическое рассмотрение показывает, что при сближении атомов вследствие взаимодействия между ними электронные энергетические уровни смещаются (проявляется принцип Паули), причем это смещение в наибольшей степени затрагивает внешние, валентные электроны. В результате из одинаковых уровней далеко отстоящих атомов образуется энергетическая зона близко расположенных уровней (рис. IV. 10).

Энергетический спектр электронов в твердом теле представляет совокупность разрешенных зон, между которыми находятся запрещенные зоны. Если верхняя разрешенная зона занята лишь частично, то электроны имеют возможность свободно двигаться по кристаллу и совокупность их подобна электронному газу. У щелочных металлов, например, внешняя s-зона заполнена наполовину (рис. IV. 10, *а*). У щелочноземельных элементов число состояний во внешней s-зоне совпадает с числом валентных электронов (по два от каждого атома), так что эта зона должна была бы заполниться целиком. Однако в кристалле наружные s- и p-зоны перекрываются; объединенная s—p-зона занята лишь частично (рис. IV. 10, *б*) и кристалл является металлом.

У неметаллов внешняя (валентная) зона занята полностью и отделена от соседней разрешенной *зоной разрыва* (рис. IV. 10, *в*). В этом случае электроны полностью локализованы, свободных электронов нет, электронная проводимость отсутствует. Проводимость может возникнуть при повышении тем-

пературы, если часть электронов вследствие теплового возбуждения из валентной зоны перейдет в более высокую зону (зону проводимости). Вероятность такого перехода зависит от температуры и ширины запрещенной зоны.

Последняя определяет различие между *изоляторами* и *полупроводниками*: у первых ширина запрещенной зоны очень значительна, у вторых сравнительно невелика (для Ge, например, 0,7 эВ, для Si 1,0 эВ). Поэтому в изоляторах электроны полностью остаются в валентной зоне даже при высоких температурах, т. е. распределение, представленное на рис. IV. 10, *в*, сохраняется.

В полупроводниках переход происходит в ощутимой степени уже при средних температурах. В валентной зоне появляются незанятые состояния (*дырки*), в зоне проводимости — свободные электроны (рис. IV. 11). И те, и другие могут двигаться в своей зоне и быть переносчиками электричества; при этом движение дырки связано с переносом положительного заряда. Проводимость, обусловленную движением дырок в валентной зоне, называют дырочной — *p-проводимость* (от positive); движение электронов частично занятой зоны определяет электронную проводимость — *n-проводимость* (от negative). Полупроводник показывает нулевую проводимость при низких температурах, но при повышении температуры проводимость появляется и растет с ростом температуры. Все же она заметно ниже, чем у металлов, так как меньше число переносчиков тока.

Помимо полупроводников описанного типа, которые обладают собственной проводимостью, имеются также так называемые примесные полупроводники. Роль примеси состоит в том, что она создает уровни внутри запрещенной зоны, благодаря чему оказываются возможными электронные переходы с энергией меньшей, чем ширина зоны. Примесь может быть

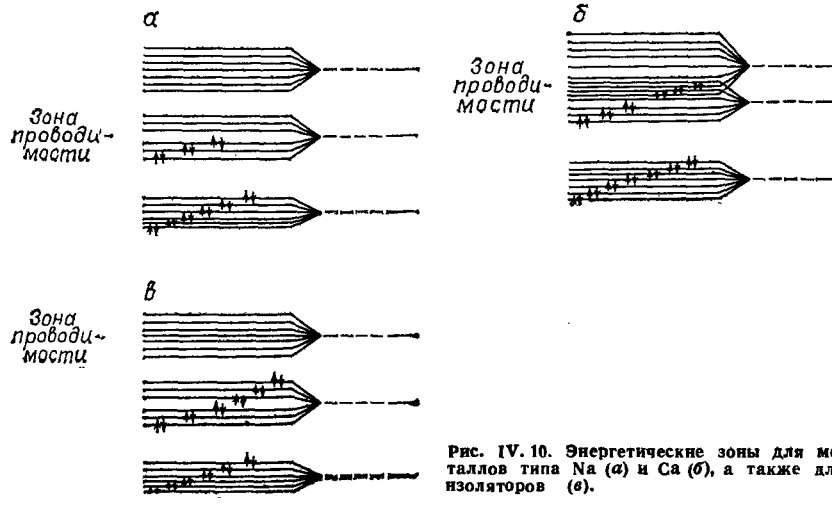


Рис. IV. 10. Энергетические зоны для металлов типа Na (*а*) и Ca (*б*), а также для изоляторов (*в*).

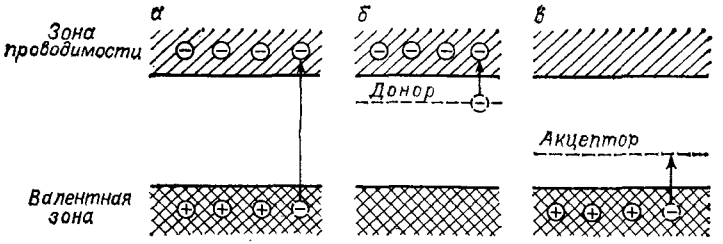


Рис. IV. 11. Энергетические зоны для полупроводников с собственной проводимостью (*а*), полупроводников *n*-типа (*б*) и *p*-типа (*в*); ⊖ — электроны, ⊕ — дырки.

донором или *акцептором* электронов (см. рис. IV. 11). В первом случае часть электронов с примесного уровня переходит в зону проводимости, что обуславливает возникновение электронной проводимости (полупроводники *n*-типа, подобные германию с примесью фосфора, мышьяка). Примесь-акцептор принимает часть электронов валентной зоны, вследствие чего в этой зоне появляются дырки и возникает дырочная проводимость (полупроводники *p*-типа такие, как германий с примесью алюмнния).

IV. 4.4. Энергия решетки молекулярных и ионных кристаллов

За нуль отсчета энергии кристалла принимают энергию изолированных структурных элементов при 0 К. В случае ионных кристаллов — это ионы, в случае кристаллов других типов — атомы или молекулы. Для одноатомного кристалла или ионного кристалла, построенного из нонизированных атомов, движение частиц сводится к колебаниям атомов около положений равновесия. Энергия передается выражением:

$$\overline{E} = U_0 + \overline{E}_{\text{кол}}, \qquad \text{(IV. 59)}$$

где U_0 — энергия статической решетки, в которой все атомы занимают равновесные положения (потенциальная энергия взанмодействия атомов в равновесной конфигурации); $\overline{E}_{\text{кол}}$ — средняя колебательная энергия.

В гармоническом приближении энергия U_0 отвечает минимуму потенциальной энергии системы; равновесные расстояния между атомами и значение U_0 не зависят от температуры. Описать влияние температуры на параметры и энергию равновесной статической решетки можно только с учетом ангармоничности колебаний (в случае ангармонических колебаний равновесные расстояния между атомами, отвечающие минимуму энергии Гиббса при заданных T и p, отличаются от расстояний для минимума потенциальной энергии). Дальнейшее рассмотрение будет относиться к гармоническому приближению.

Энергию связи в кристалле характеризуют положительной величиной, называемой энергией кристаллической решетки $E_{\text{э. к. р.}}$ Это — энергия, необходимая для разделения кристалла на невзаимодействующие структурные единицы, т. е. для превращения его в разреженный газ из атомов, молекул или ионов

(в случае ионных кристаллов). Энергия кристаллической решетки определяется при 0 К следующим образом:

$$E_{\text{э. к. р}} = -E_0 = -U_0 - E_{0\,\text{кол}}, \qquad \text{(IV. 60)}$$

где $E_{0\,\text{кол}}$ — нулевая колебательная энергия; для многих кристаллов она мала по сравнению с энергией статической решетки, и

$$E_{\text{э. к. р}} \approx -U_0. \qquad \text{(IV. 61)}$$

Ниже приводимые данные показывают, что значения $E_{\text{э. к. р}}$ для кристаллов могут сильно различаться в зависимости от типа связи:

Тип кристалла, пример	$E_{\text{э.к.р}}$, кДж/моль
ионный (NaCl, LiBr)	774, 800
ковалентный [C (алмаз), SiC]	711, 1180
металлический (Na, Ni)	109, 423
молекулярный вандерваальсовый (Ar, CH_4)	7,5, 10
с водородными связями (H_2O, HF)	50, 29

Энергию решетки кристаллов разного типа, за исключением ионных, определяют экспериментально по *теплоте возгонки* (сублимации), т. е. по величине $\Delta H = Q_p$ процесса: [A]$\longrightarrow$(A), где квадратные скобки относятся к кристаллу, круглые — к газу.

Состояние газа должно отвечать бесконечному разрежению. Энтальпию сублимации $\Delta H_0^{\text{субл}}$ при $T = 0$ К можем найти на основании данных об энтальпии сублимации $\Delta H_T^{\text{субл}}$ при произвольной температуре T и данных о теплоемкости кристалла и газа [для расчета воспользуемся формулой Кирхгофа (I. 16)]:

$$E_{\text{э. к. р}} \approx \Delta H_0^{\text{субл}} = \Delta E_0^{\text{субл}}.$$

Энергия решетки ионного кристалла при $T = 0$ К равна изменению энергии в следующем процессе: [AX] $\longrightarrow$ $(A^+) + (X^-)$. Эта величина может быть определена экспериментально с помощью *цикла Борна — Габера.*

Теоретический расчет $E_{\text{э. к. р}}$ включает оценку энергий U_0 и $E_{0\,\text{кол}}$. Для ковалентных и металлических кристаллов требуется квантово-механическое определение обеих величин. Величину U_0 молекулярных и ионных кристаллов можно достаточно хорошо оценить, пользуясь модельными потенциалами межчастичного взаимодействия.

В случае одноатомных вандерваальсовых кристаллов (твердые благородные газы) часто пользуются степенным потенциалом ($n - 6$). Энергия взаимодействия некоторого i-го атома со всеми остальными представится как:

$$u_i = \sum_{j \neq i} u_{ij} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}^n} - \frac{b}{r_{ij}^6} \right) =$$

$$= z_1 \left(\frac{a}{R_1^n} - \frac{b}{R_1^6} \right) + z_2 \left(\frac{a}{R_2^n} - \frac{b}{R_2^6} \right) + \ldots,$$

где z_1, z_2, ... — числа атомов в первой, второй и т. д. координационных сферах; R_1, R_2, ... — радиусы этих сфер; a и b — параметры потенциала парного взаимодействия.

В макроскопическом кристалле, где поверхностными эффектами можно пренебречь, все атомы равноценны, окружение их одинаково, так что $u_1 = u_2 = \ldots = u$. Полная энергия кристалла из N атомов есть: $U = Nu/2$ (деление на 2 обусловлено тем, что в суммарной энергии каждая пара должна быть учтена только один раз).

Так как энергия взаимодействия быстро убывает с увеличением расстояния между частицами, в первом приближении можно учесть взаимодействия атомов только с ближайшими соседями; тогда:

$$U \approx \frac{Nz_1}{2}\left(\frac{a}{R_1^n} - \frac{b}{R_1^6}\right). \qquad \text{(IV.62)}$$

Равновесное расстояние R_1, отвечающее минимуму потенциальной энергии кристалла, удовлетворяет условию: $\partial U/\partial R_1 = 0$.

Нетрудно убедиться, что в рассматриваемом приближении величина R_1 совпадает с расстоянием d, на котором энергия парного взаимодействия имеет минимум.

Энергию вандерваальсовых кристаллов, образованных многоатомными молекулами, оценивают часто, суммируя парные атом-атомные взаимодействия (об атом-атомных потенциалах см. разд. II.6).

Энергия решетки ионного кристалла A^+X^- также может быть представлена как сумма энергий парных взаимодействий. Основными слагаемыми парного потенциала в этом случае являются отталкивательный и кулоновский:

$$u(r_{ij}) = a/r_{ij}^n \pm e^2/r_{ij}, \qquad \text{(IV.63)}$$

где положительный знак при кулоновском слагаемом отвечает взаимодействию одноименно заряженных ионов, знак минус — взаимодействию разноименных ионов.

Энергия взаимодействия некоторого иона с окружением представится как:

$$u = z_1\left(\frac{a}{R_1^n} - \frac{e^2}{R_1}\right) + z_2\left(\frac{a}{R_2^n} + \frac{e^2}{R_2}\right) + \ldots. \qquad \text{(IV.64)}$$

Знаки перед кулоновскими слагаемыми чередуются, поскольку первая координационная сфера образована ионами противоположного знака, вторая сфера — ионами того же знака, что и центральный ион, и т. д. Кулоновские взаимодействия очень медленно убывают с расстоянием ($\sim R^{-1}$) и в сумме (IV.64) требуется учитывать большое число членов. Результат суммирования можно представить в виде:

$$u = aA/R_1^n - \alpha e^2/R_1,$$

где $A \approx z_1$; α — постоянная для данного типа решетки, называемая *постоянной Маделунга* *; в случае кристалла NaCl, где положительные и отрицательные ионы попеременно занимают узлы кубической решетки (ионы данного знака образуют гранецентрированную решетку), $\alpha = 1{,}747558$.

Энергия кристалла из N катионов и N анионов запишется в виде:

$$U = N\left(aA/R_1^n - \alpha e^2/R_1\right), \qquad \text{(IV. 65)}$$

где первое слагаемое в скобках связано с отталкиванием, а второе — кулоновское — сводится к притяжению:

$$U_{\text{кул}} = -N\alpha e^2/R_1. \qquad \text{(IV. 66)}$$

Учитывая, что для равновесной конфигурации: $\partial U/\partial R_1 = 0$, найдем связь между кулоновским и отталкивательным слагаемыми:

$$aA/R_1^n = (1/n)\,(\alpha e^2/R_1) = -u_{\text{кул}}/n.$$

Окончательно энергию ионного кристалла A^+X^- представим в виде:

$$U = -\frac{N\alpha e^2}{R_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = U_{\text{кул}}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad \text{(IV. 67)}$$

IV. 4.5. Теплоемкость одноатомных кристаллов

Из опыта известно — *правило Дюлонга — Пти,* — что теплоемкость одноатомных кристаллов при высоких и, за некоторыми исключениями, при средних температурах равна:

$$C_V = 3R \approx 25\,\text{Дж/(К}\cdot\text{г-атом)}. \qquad \text{(IV. 68)}$$

Это правило не выполняется, однако, при низких, а для ряда веществ (бор, алмаз, углерод) и при средних температурах. С уменьшением температуры теплоемкость убывает, причем $\lim_{T\to 0} C_V = 0$, как того требует третий закон термодинамики (см. разд. I. 10). Убывание теплоемкости вблизи абсолютного нуля происходит по степенному закону:

$$C_V = aT^3, \qquad \text{(IV. 69)}$$

где a — некоторая постоянная для данного кристалла.

Построение теории теплоемкости одноатомных кристаллов связано с рассмотрением колебательного движения атомов. В гармоническом приближении, которым мы ограничимся, энергия статической решетки постоянна, зависимость средней энергии (IV. 59) от T и, следовательно, теплоемкость кристалла определяются только колебательной составляющей:

$$C_V = d\bar{E}_{\text{кол}}/dT. \qquad \text{(IV. 70)}$$

---

* Постоянная Маделунга получается при суммировании величин $\pm z_i (R_i/R_1)^{-1}$, где $i = 1, 2, \ldots$ Для решетки данного типа (простой кубической, например) набор величин z_i и R_i/R_1 одинаков.

Рассмотрим колебательную составляющую энергии кристалла более подробно. $3N$ степеней свободы кристалла из N атомов распределяются следующим образом: три степени свободы поступательного движения, три степени свободы вращения кристалла как целого и $3N-6$ колебательных степеней свободы. Так как $N \gg 1$, то можно считать, что число колебательных степеней свободы составляет:

$$F_{\text{кол}} \approx 3N. \tag{IV.71}$$

В гармоническом приближении, т. е. когда разложение для потенциальной энергии по степеням смещений q_i от положений равновесия обрывается на квадратичном члене, имеем:

$$U = U_0 + {}^1/_2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} (\partial^2 U/\partial q_i\, \partial q_j)_0\, q_i q_j. \tag{IV.72}$$

Значения U_0 и производных относятся к равновесным положениям $q_1 = q_2 = \ldots = 0$; U_0 — минимальное значение энергии; $(\partial U/\partial q_i)_0 = 0$.

Колебательное движение атомов вследствие сильного взаимодействия между ними носит *коллективный характер*: смещение одного атома вызывает изменение состояния других атомов, прежде всего, ближайших соседей; те в свою очередь влияют на состояние своих соседей и т. д. Возмущение, вызванное смещением одного из атомов, распространяется по всему кристаллу в трех измерениях. Кристалл представляет систему $3N$ связаных осцилляторов. Как уже отмечалось при рассмотрении многоатомных молекул (см. разд. II.5), связанные гармонические колебания могут быть представлены в виде наложения нормальных колебаний.

Совокупность $3N$ связанных осцилляторов можно формально описать как совокупность $3N$ независимых одномерных гармонических осцилляторов, частоты которых носят название *собственных частот*. Энергия отдельного осциллятора опишется выражением типа $aq^2 + bq^2$ при классическом и выражением (II.7) при квантовом описании. Средняя энергия классического гармонического осциллятора составляет kT, что дает для кристалла $E_{\text{кол}} = 3NkT$ и

$$C_V = 3Nk. \tag{IV.73}$$

Молярное значение теплоемкости $3R$ отвечает правилу Дюлонга — Пти.

Для квантового гармонического осциллятора справедливы формулы (II.84). Колебательная энергия кристалла в целом представится в виде суммы средних энергий $3N$ нормальных осцилляторов:

$$\bar{E}_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N} \{h\nu_i/2 + h\nu_i/[\exp(h\nu_i/kT) - 1]\}, \tag{IV.74}$$

ν_i — собственная частота.

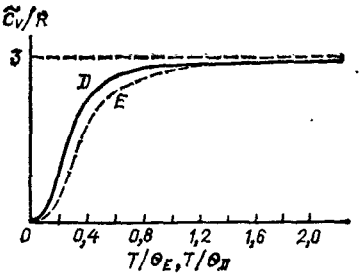


Рис. IV. 12. Теплоемкость одноатомного кристалла в зависимости от температуры:
D — зависимость Дебая; *E* — зависимость Эйнштейна.

Как было показано в разд. II. 5, квантовые осцилляторы при высоких температурах дают классическое значение теплоемкости. Действительно, если $h\nu_i/kT \ll 1$, то $\exp(h\nu_i/kT) - 1 \approx h\nu_i/kT$ и выражение (IV.74) обращается в следующее:

$$\overline{E}_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N} (h\nu_i/2) + 3NkT. \qquad \text{(IV.75)}$$

При дифференцировании по температуре получаем формулу (IV.73), т. е. правило Дюлонга — Пти. В области высоких температур дискретность энергетического спектра осциллятора не имеет значения и становятся справедливыми формулы классического приближения.

Температурную зависимость теплоемкости кристалла можно объяснить только при квантовом рассмотрении. *Квантовая теория* теплоемкости впервые была предложена Эйнштейном. Кристалл рассматривался как совокупность $3N$ независимых осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой ν. Величину

$$\theta_E = h\nu/k \qquad \text{(IV.76)}$$

называют *характеристической температурой* Эйнштейна. Дифференцирование средней колебательной энергии

$$\overline{E}_{\text{кол}} = 3N\{h\nu/2 + h\nu/[\exp(h\nu/kT) - 1]\} \qquad \text{(IV.77)}$$

дает:

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2}. \qquad \text{(IV.78)}$$

Зависимость $C_V(T/\theta_E)$ описывается универсальной кривой (рис. IV. 12). Индивидуальность кристалла проявляется через его значение θ_E. Для разных кристаллов одна и та же температура T соответствует различным приведенным температурам T/θ_E, т. е. различным точкам на кривой $C_V(T/\theta_E)$.

В соответствии со сказанным выше при высоких температурах ($T \gg \theta_E$) из формулы (IV.78) получаем классическое значение теплоемкости. Это значение практически достигается уже при $T \approx \theta_E$. При низких температурах ($T \ll \theta_E$) $\exp(\theta_E/T) \gg \gg 1$ и:

$$C_V \approx 3Nk(\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T). \qquad \text{(IV.79)}$$

Зависимость теплоемкости от температуры при $T \to 0$ ($\theta_E/T \to \infty$) определяется экспоненциальной функцией: $\lim\limits_{T\to 0} C_V = 0$.

Таким образом, теория Эйнштейна объяснила зависимость теплоемкости кристалла от температуры и обращение ее в ноль при $T \to 0$. Количественное согласие теории с опытными данными оказывается в общем удовлетворительным. Однако вблизи абсолютного нуля теоретическая экспоненциальная зависимость $C_V(T)$ отличается от экспериментальной степенной, даваемой формулой (IV.69). Значения теплоемкости, определенные по формулвм Эйнштейна, табулированы.

Дальнейшее усовершенствование теории теплоемкости кристаллов состояло в переходе от модели независимых осцилляторов к рассмотрению связанных колебаний. Значительным успехом на этом пути явилась *теория Дебая.*

В строгое выражение (IV.74) для средней энергии системы связанных гармонических осцилляторов входят собственные частоты ν_i. При нахождении статистических средних существенно знать не столько сами частоты, сколько распределение по ним, т. е. число колебаний в определенном интервале значений ν. Число колебаний с частотами от ν до $\nu + \Delta\nu$ обозначим $g(\nu)\Delta\nu$, где $g(\nu)$ — *спектральная функция.* Для макроскопического кристалла спектр частот очень плотный и приближенно можно считать, что величина ν меняется непрерывным образом. Спектральная функция для кристалла удовлетворяет следующему условию нормировки:

$$\int_0^\infty g(\nu)\, d\nu = 3N. \qquad \text{(IV.80)}$$

Средняя колебательная энергия связана со спектральной функцией соотношением:

$$\overline{E}_{\text{кол}} = \int_0^\infty \{h\nu/2 + h\nu/[\exp(h\nu/kT) - 1]\}\, g(\nu)\, d\nu. \qquad \text{(IV.81)}$$

Зависимость $g(\nu)$ для кристалла весьма сложная (рис. IV.13, *а*), и расчет ее представляет трудоемкую задачу, так как связан с рассмотрением связанных колебаний системы, имеющей очень большое число степеней свободы. Однако требования к точности передачи спектральной функции в теории теплоемкости кристалла не слишком велики. Мы видели, что

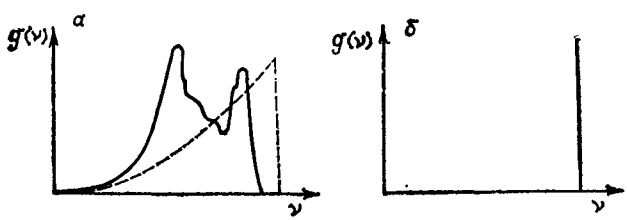


Рис. IV. 13. Спектральная функция для кристалла:
а — в теории Дебая (пунктирная кривая) и найденная с учетом дискретности структуры кристалла (сплошная кривая); *б* — в теории Эйнштейна.

теория Эйнштейна, где сложная зависимость $g(\nu)$ заменялась δ-функцией (рис. IV.13, *б*), дала в общем удовлетворительные результаты *.

В теории Дебая спектральная функция определяется следующим образом. Принимается во внимание, что для колебаний с низкими частотами (большими длинами волн) дискретность кристалла несущественна и его можно рассматривать как непрерывную среду. Делается допущение об изотропности этой среды, речь идет о спектральной функции упругих (звуковых) колебаний непрерывной изотропной среды. Для колебания, распространяющегося со скоростью c в данном направлении в объеме V, эта функция имеет вид:

$$g(\nu) = (4\pi V/c^3)\,\nu^2.$$

Так как в данном направлении могут распространяться два поперечных колебания (со скоростью c_t) и одно продольное (со скоростью c_l), то полная спектральная функция упругих колебаний представится как:

$$g(\nu) = 4\pi V\left(2/c_t^3 + 1/c_l^3\right)\nu^2. \qquad \text{(IV.82)}$$

Спектральная функция (IV.82), как было отмечено, относится к колебаниям с низкими частотами. На колебания с высокими частотами (малыми длинами волн) влияет дискретность структуры кристалла. *Приближение Дебая* состоит в том, что функция (IV.82) экстраполируется и на область высоких частот — до некоторой частоты ν_{max}, на которой фуикция обрывается (см. рис. IV.13, *а*). Частота $\nu_{\max}$ находится из условия нормировки спектральной функции (IV.80)

$$4\pi V\left(2/c_t^3 + 1/c_l^3\right)\int_0^{\nu_{\max}} \nu^2\, d\nu = 3N$$

откуда:

$$\nu_{\max} = \left(\frac{9}{4\pi}\,\frac{N}{V}\,\frac{c_l^3 c_t^3}{2c_l^3 + c_t^3}\right)^{1/3}. \qquad \text{(IV.83)}$$

Величина

$$\theta_D = h\nu_{\max}/k \qquad \text{(IV.84)}$$

носит название *характеристической температуры Дебая*. Формула (IV.83) связывает ее с плотностью кристалла N/V и

---

* По определенню, δ-функцня Дирака обладает следующнмн свойствамн:

$$\delta(x-a) = \begin{cases} \infty & \text{прн } x = a \\ 0 & \text{прн } x \neq 0 \end{cases} \quad \text{н} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\,dx = 1.$$

Спектральную функцию кристалла в прнближенни Эйнштейна ($3N$ осцилляторов, колеблюшихся с основной частотой ν_E) можно представнть как: $g(\nu) = 3N\delta(\nu - \nu_E)$.

скоростью распространения в нем упругих колебаний. Значения θ_D для некоторых кристаллов приведены ниже:

	Pb	Ag	Cu	NaCl	Be	C (алмаз)
θ_D, К	88	215	315	306	1000	1860

Через ν_{max} спектральную функцию Дебая можно выразить следующим образом:

$$g(\nu) = \begin{cases} 9N\nu^2/\nu_{max}^3 & \text{при } \nu \leqslant \nu_{max}; \\ 0 & \text{при } \nu > \nu_{max}. \end{cases} \qquad \text{(IV.85)}$$

Подстановка функции (IV.85) в формулу (IV.81) дает для средней колебательной энергии:

$$\overline{E}_{кол} = E_{0\,кол} + 3NkTD(\theta_D/T), \qquad \text{(IV.86)}$$

где

$$E_{0\,кол} = {}^9/_8 Nk\theta_D, \qquad \text{(IV.87)}$$

а $D(x)$ — *функция Дебая*, определяемая выражением:

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3}{\exp y - 1}\,dy. \qquad \text{(IV.88)}$$

В формуле (IV.86) аргументом функции служит $x = \theta_D/T$. Теплоемкость оказывается универсальной функцией приведенной температуры T/θ_D (см. рис. IV.12). При высоких температурах, а практически уже при $T \approx \theta_D$, теплоемкость принимает классическое значение. При низких температурах она стремится к нулю согласно степенной зависимости (IV.69), т. е. в соответствии с экспериментом. Эта зависимость известна как *закон T^3 Дебая*.

Характеристическую температуру θ_D можно определить по формуле (IV.83) из упругих характеристик вещества или на основании экспериментальных данных о теплоемкости в области ее неклассических значений. Высокие значения θ_D для алмаза и бериллия объясняют, почему для этих веществ правило Дюлонга — Пти при средних температурах не выполняется (для этих температур $T/\theta_D \ll 1$, что отвечает восходящей ветви кривой на рис. IV.12).

Теплоемкость одноатомных, близких к изотропным кристаллов весьма хорошо описывается формулой Дебая, хотя наблюдаются и некоторые расхождения. Теорию успешно применяют также к простым ионным кристаллам типа щелочногалогенидных. При этом в случае близких масс разноименных ионов колебательный спектр можно приближенно описать как дебаевский с одной характеристической температурой. При значительных различиях в массах ионов спектральная функция имеет две ветви, акустическую и оптическую, разделенные зоной разрыва. Акустическую ветвь можно аппроксимировать де-

баевской функцией, оптическую — эйнштейновской; соответственно, термодинамические функции включают дебаевскую и эйнштейновскую составляющие. Для многоатомных кристаллов формула Дебая передает тот вклад в термодинамические функции, который обусловлен смещениями центров масс молекул (решеточные колебания).

Существенное ограничение теории Дебая — требование изотропности кристалла; удовлетворительно описать свойства сильно анизотропных кристаллов она не может.

Современная теория теплоемкости кристаллов выводит колебательный спектр, исходя из их структуры и конкретных характеристик межатомных взаимодействий. Объектом рассмотрения являются не только одноатомные, но и молекулярные многоатомные кристаллы (для описания межмолекулярных взаимодействий при этом обычно используются атом-атомные потенциалы). Учитывается ангармоничность колебаний, что особенно важно для описания теплоемкости в области высоких температур.

IV.4.6. Точечные дефекты и дислокации

В предыдущих разделах речь шла об идеальном кристалле, в котором все частицы занимают свои правильные положения и движение их сводится к колебаниям. Однако модель идеального кристалла не позволяет объяснить механические и транспортные свойства реальных кристаллов. Значение силы сдвига, вызывающей остаточную деформацию, для реальных кристаллов оказывается на порядки меньше теоретического значения для идеального кристалла. Проводимость реальных кристаллов значительно выше, чем это было бы в случае идеальной решетки. Проводимость идеального ионного кристалла должна быть ничтожной, так как единственный возможный механизм ее — обмен местами соседних ионов противоположного знака (вхождение катиона в решетку анионов и наоборот), а это энергетически чрезвычайно невыгодный и при обычных температурах фактически нереализуемый процесс. Но, как показывает опыт, ионные кристаллы при обычных температурах обладают заметной проводимостью.

Особенность реальных кристаллов, объясняющая их механические и транспортные свойства, — несовершенство структуры, наличие дефектов. Изучение последних составляет одну из важнейших задач современной физической химии твердых тел и по объему занимает в работах последних десятилетий не меньшее место, чем исследование совершенных кристаллов.

Дефекты могут быть точечными, линейными и плоскостными. *Точечные дефекты* представляют нарушения структуры атомарных размеров по всем трем измерениям (размер дефекта в любом измерении не превышает нескольких межатомных расстояний). *Линейные дефекты*, называемые *дислокациями*, и

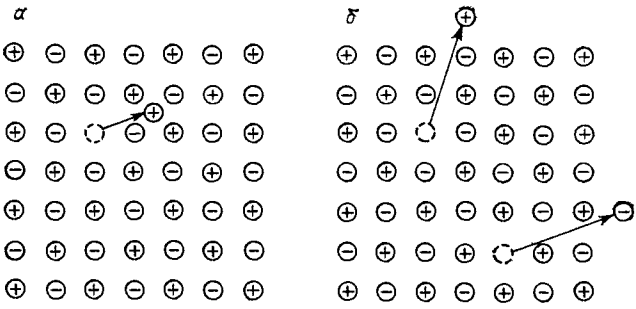


Рис. IV. 14. Кристалл с дефектами по Френкелю (*а*) и Шоттки (*б*).

плоскостные могут простираться на миллионы межатомных расстояний соответственно в одном или двух измерениях.

Основные виды точечных дефектов:

вакансия (*дырка*), т. е. незанятое место в решетке;

междоузельный атом;

примесный атом в решетке (примесь *замещения*) или в междоузлии (примесь *внедрения*).

Остановимся на дефектах первых двух видов в ионных кристаллах. Поскольку ионный кристалл должен оставаться электронейтральным, дефекты в нем возникают парами. Наиболее распространены дефекты —

по Френкелю: вакансия в подрешетке ионов A^+ или X^- и, соответственно, междоузельный ион A^+ или X^-;

по Шоттки: две вакансии, по одной в подрешетке катионов A^+ и анионов X^- (рис. IV. 14).

Образование этих дефектов не связано с нарушением стехиометрии кристалла. В некоторых кристаллах с изменением стехиометрии образуются дефекты другого рода; в частности, это так называемые:

F-центры — вакансия отрицательного иона и связанный электрон;

V-центры: вакансия положительного иона и связанная положительная дырка.

В реальных кристаллах дефекты не являются независимыми и взаимодействуют друг с другом; встречаются не только единичные дефекты, но и их ассоциаты: ассоциаты вакансий, ассоциаты из вакансии в своей подрешетке и междоузельного атома в другой подрешетке и др. Взаимодействия между дефектами существенно влияют на свойства кристалла и учет их — важная задача современной теории дефектов. Рассмотрение независимых дефектов составляет первое, самое грубое приближение, сравнительно оправданное при очень малой концентрации дефектов. Это приближение в дальнейшем и будет обсуждаться.

При образовании дефекта по Френкелю ионы, испытывающие время от времени большие смещения под влиянием тепловых флуктуаций, покидают свои правильные положения в узлах и переходят в междоузлие, результатом чего является возникновение вакансии в решетке. Междоузельный ион и вакансия теряют связь друг с другом и свободно движутся в кристалле; первый по междоузлиям, вторая по своей подрешетке. При встрече междоузельные ионы и вакансии могут рекомбинировать друг с другом.

Между образованием дефектов и рекомбинацией устанавливается динамическое равновесие. Равновесная концентрация дефектов зависит от природы кристалла и температуры. Как правило, дефекты по Френкелю образуют ионы лишь одного вида, тогда как другие ионы в междоузлия практически не выходят. Так, в кристаллах AgCl и AgBr дефекты сводятся к вакансиям на местах катионов Ag^+ и междоузельным ионам Ag^+. Междоузельные анионы фактически отсутствуют, что обусловлено большими эффективными радиусами ионов Cl^- и Br^-.

Дефекты по Шоттки, характеризующиеся равенством чисел катионных и анионных вакансий, зарождаются на поверхности кристалла или его внутренних микротрещин и диффундируют вглубь кристалла. Катионные и анионные вакансии перемещаются независимо друг от друга. Дефекты такого рода наблюдаются, например, в кристалле NaCl.

Наличием дефектов обусловлена ионная проводимость кристалла. В случае дефектов по Френкелю электричество переносится при движении вакансий и междоузельных ионов, причем в этом процессе обычно участвует ион лишь одного знака. Так, в кристалле AgBr переносчиком электричества является катион Ag^+. При наличии дефектов по Шоттки (кристалл NaCl) электричество переносится и катионами, и анионами (в процессе движения катионных и анионных вакансий).

Точечные дефекты присущи равновесным кристаллам и образование их следует из статистической теории этих систем. Процесс образования дефектов энергетически невыгоден, но он приводит к увеличению энтропии вследствие возрастания числа конфигураций системы. Действительно, идеальному кристаллу AX отвечает единственный способ распределения частиц A и X в решетке. В то же время для кристалла с дефектами имеется множество конфигураций, отличающихся по расположению вакансий или междоузельных атомов.

Рассмотрим кристалл с N узлами и N' междоузлиями, в котором образуются дефекты по Френкелю, и найдем их равновесную концентрацию. Число дефектов обозначим N_F и положим, что $N_F \ll N$, взаимодействием между дефектами можно пренебречь (таким образом, результат будет относиться к системе с очень малой концентрацией дефектов). Изменение объема системы и колебательной составляющей при образовании дефектов учитывать не будем и представим

статистическую сумму кристалла в виде:

$$Z = Z_{\text{ид}} Z', \tag{IV. 89}$$

где $Z_{\text{ид}}$ — статистическая сумма идеального, бездефектного кристалла; Z' — статистическая сумма, учитывающая наличие дефектов и определяемая как

$$Z' = \sum_{N_F} g(N, N', N_F) \exp(-N_F \mathscr{E}_F / kT). \tag{IV. 90}$$

Здесь $\mathscr{E}_F$ — изменение энергии при образовании одного дефекта; $N_F \mathscr{E}_F$ — изменение энергии при образовании N_F независимых дефектов; $g(N, N', N_F)$ — число конфигураций системы, имеющей N_F дефектов.

Вообще говоря, следует рассматривать $\mathscr{E}_F$ как изменение энергии Гельмгольца при переходе иона из определенного узла в определенное междоузлие, включая в эту величину не только изменение потенциальной энергии u_F, но также и локальные энтропийные изменения Ts_F при таком переходе ($\mathscr{E}_F = u_F - Ts_F$). Таким образом, $\mathscr{E}_F$ — полуфеноменологический параметр теории.

Найдем $g(N, N', N_F)$, учитывая, что число различных способов распределения N_F вакансий по N узлам составляет $N/[N_F!(N-N_F)!]$, а число способов размещения N_F ионов по N' междоузлиям есть $N'!/[N_F!(N'-N_F)!]$. Общее число различных конфигураций системы получим, перемножив эти величины, так как каждое состояние подсистемы узлов может комбинировать с каждым состоянием подсистемы междоузлий:

$$g = \frac{N!}{N_F!(N-N_F)!} \frac{N'!}{N_F!(N'-N_F)!}.$$

Наиболее вероятное (равновесное) значение N_F отвечает максимальному члену статистической суммы Z'. Приравнивая нулю производную от логарифма общего члена суммы (IV. 90), для наиболее вероятного значения N_F^* запишем уравнение:

$$N_F \mathscr{E}_F - kT(\partial \ln g / \partial N_F)|_{N_F^*} = 0;$$

откуда:

$$(N_F^*/N)(N_F^*/N') = \exp(-\mathscr{E}_F/kT). \tag{IV. 91}$$

Уравнение (IV. 91) и определяет равновесную концентрацию дефектов по Френкелю.

Заметим, что максимум общего члена статистической суммы Z' по макроскопическому параметру N_F должен быть очень резким и узким [см. (II. 19)]. Наиболее вероятное и среднее значение N_F практически совпадают. В виду характера распределения статистическая сумма по N_F может быть заменена ее максимальным членом *, так что (IV. 89) преобразуется как:

$$Z = Z_{\text{ид}} g(N, N', N_F^*) \exp(-N_F^* \mathscr{E}_F / kT). \tag{IV. 89а}$$

* Замена статистической суммы макроскопической системы на максимальный член суммы — распространенный прием в статистической термодинамике.

В соответствии с (IV.89а) изменение энергии Гельмгольца при образовании дефектов составляет:

$$F_F = N_F^* \mathscr{E}_F - kT \ln g\left(N, N', N_F^*\right).$$

Эта величина (практически совпадающая с изменением энергии Гиббса G_F при образовании дефектов) представляет сумму энергетического и энтропийного (комбинаторного) вкладов. Последний и определяет уменьшение энергии Гельмгольца при образовании дефектов в равновесной концентрации, тогда как энергетически процесс невыгоден ($\mathscr{E}_F > 0$).

Для равновесного числа дефектов по Шоттки N_S^* при $N_S \ll N$ получаем зависимость, аналогичную (IV.91):

$$\left(N_S^*/N\right)^2 = \exp\left(-\mathscr{E}_S/kT\right), \qquad \text{(IV.92)}$$

где $\mathscr{E}_s$ — изменение энергии Гельмгольца при образовании единичного дефекта.

Важный вид несовершенств в кристалле — линейные дефекты, или *дислокации*. Плотность дислокаций зависит от условий образования кристалла. Для металлов число дислокаций, проходящих через единицу площади, не менее 10^7 см$^{-2}$; для германия, кремния $\approx 10^4$ см$^{-2}$, а при особых условиях их удается снизить до 10^2 см$^{-2}$. В отличие от точечных дефектов, дислокации не являются статистически равновесными образованиями: в равновесном кристалле они должны отсутствовать, поскольку образование их связано с очень значительным возрастанием энергии, а энтропийный выигрыш при этом невелик. Однако в процессе кристаллизации дислокации всегда возникают. Механические напряжения вызывают движение дислокаций, причем этот процесс сопровождается появлением в кристалле точечных дефектов.

Различают дислокации краевые и винтовые. В первом случае (рис. IV.15, *а*) одна из атомных плоскостей имеет край внутри кристалла. При деформации сдвига дислокация перемещается по решетке перпендикулярно линии дислокации.

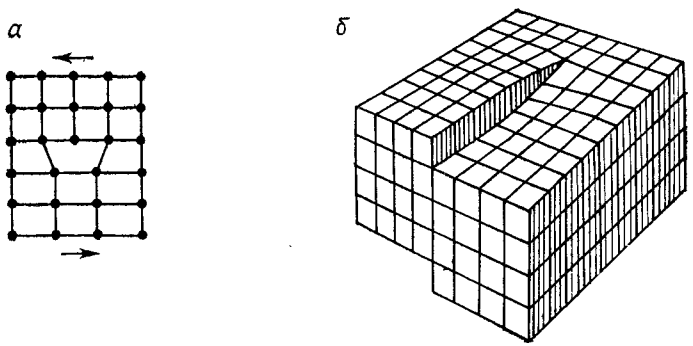


Рис. IV.15. Дислокации краевые (*а*) и винтовые (*б*).

В, случае винтовой дислокации (рис. IV. 15, *б*) одна часть решетки смещена относительно другой параллельно линии дислокации, которая обычно идет по спирали. Реальные дислокации часто представляют наложение краевых и винтовых. Линии дислокации либо замыкаются внутри кристалла, либо выходят на поверхность.

Винтовые дислокации облегчают рост кристалла, давая возможность атомам «садиться» на поверхностную ступеньку. Дислокации влияют на раскалывание кристаллов и другие механические свойства. Наличие дислокаций и взаимодействия между ними объясняет наблюдаемое для некоторых кристаллов явление деформационного упрочения, которое состоит в том, что при увеличении приложенного напряжения пластическая деформация возрастает.

IV.4.7. Аморфное состояние. Стекла и полимеры в аморфном состоянии

Аморфные твердые тела в отличие от кристаллических не имеют правильной симметричной структуры. Типичные аморфные вещества — янтарь и опал. К наиболее важным техническим аморфным материалам относятся стекла и полимеры. Стекла и многие полимеры могут существовать также и в кристаллическом состоянии (с кристаллизацией стекла связано явление его «*расстекловывания*»). Способность к образованию и кристаллического, и аморфного состояний свойственна также некоторым металлам. В то же время многие вещества в аморфном состоянии получить не удается; имеются вещества (смолы), известные только в аморфном состоянии.

По структуре аморфные вещества подобны переохлажденным жидкостям с очень большой вязкостью. Расположение частиц в аморфном веществе характеризуется ближней упорядоченностью: атомы в ближайшем окружении некоторого данного образуют своего рода координационные сферы; можно говорить о радиусах первой и второй сфер, числах частиц в них. Но в аморфном теле указанные характеристики не фиксированы жестко и для различных атомов они несколько отличаются. Ближний порядок, таким образом, размыт.

Дальний порядок в расположении частиц отсутствует, и в этом качественное отличие аморфных тел от кристаллических. Следствие отсутствия дальнего порядка — наличие изотропии. Другая особенность аморфных тел состоит в том, что у них нет резкого перехода к жидкому состоянию. Если кристалл при заданном давлении обладает вполне определенной температурой (точкой) плавления, то аморфное тело размягчается постепенно в некотором температурном интервале.

Аморфное состояние не является термодинамически наиболее устойчивым, его можно считать метастабильным; стабильное же состояние представляет кристалл. Однако аморфное состояние

может сохраняться неопределенно долгое время. Большая вязкость и малая диффузионная подвижность атомов обусловливают сохранение существующего пространственного положения атомов. Значительная перестройка структуры, необходимая для перехода от аморфного тела к кристаллическому, затруднительна и может не происходить в течение очень долгого времени. Сохранение определенного пространственного расположения атомов в аморфном теле проявляется в упругости его формы. Заметим, однако, что аморфные твердые тела все же имеют некоторую текучесть. Известно, что старые оконные стекла несколько «оплывают», утолщаются книзу.

Образованию аморфного вещества из жидкости способствует быстрое ее охлаждение. При этом структура жидкости не успевает перестроиться, вязкость становится высокой, в результате чего фиксируется структура жидкости, существовавшая при более высокой температуре. Быстрым охлаждением расплава получают, например, кварцевое стекло, тогда как при медленном охлаждении образуется кристаллический кварц.

Способность стекол и многих полимеров затвердевать в аморфном состоянии связана с особенностями их химического строения. Для стекол (силикатных, боратных и др.) характерно образование пространственной сетки связей. В случае силикатных стекол определяющим структуру фактором является способность оксида SiO_2 создавать простирающуюся по всему объему сетку связей, в которой каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра (атом кремния в центре), а каждый атом кислорода соединен с двумя атомами кремния (мостиковый кислород). Тетраэдры имеют общие вершины. В кристаллическом кварце тетраэдры образуют регулярную периодическую структуру, а в стеклообразном сохраняется локальная упорядоченность, но периодичность и регулярность «структуры пропадают.

Модель «*случайной сетки*», предложенная Захариазеном, предполагает, что сетка связей в стекле, как и в кристалле, простирается по всему объему и непрерывна, но искажена, в ней встречаются разные длины связей, разные углы между ними. Наряду с *сеточной моделью*, существует несколько иная модель стекла, называемая *кристаллитной* и допускающая, что в стекле имеются упорядоченные участки структуры — *кластеры*, разделенные областями с меньшей упорядоченностью.

При добавлении к оксиду кремния другого оксида A_nO_m возможны два способа размещения его атомов. Если вводимый компонент близок по химическим свойствам к основному (A = = Ge, B, P в случае силикатных стекол), то атомы A замещают атомы кремния в сетке (такие атомы называют *сеткообразователями*). При введении же в стекло оксидов щелочных и щелочноземельных металлов катионы металла размещаются в межатомных пустотах. Эти катионы называют *модификаторами*. Атомы кислорода занимают место в сетке, причем часть ато-

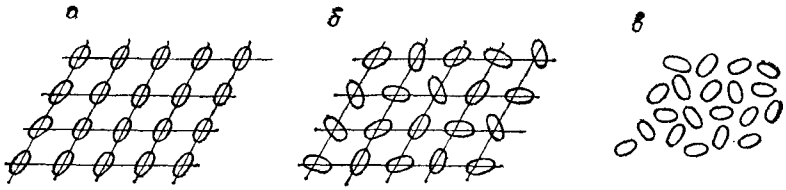


Рис. IV. 16. Различные состояния линейных полимеров:
а — кристаллическое; *б* — промежуточное, характеризующееся упорядоченным расположением цепей, но беспорядочными ориентациями звеньев; *в* — аморфное. Эллипсы обозначают проекции звеньев полимерной цепи.

мов оказывается связанными лишь с одним атомом кремния (немостиковый кислород, субион O^-). Катионы металла (допустим, Na^+ в стекле $Na_2O \cdot SiO_2$) размещаются в полостях вблизи субионов, будучи связанным с ними кулоновскими силами.

Что касается проводимости стекол, то при низких температурах они обычно проявляют свойства изоляторов. При повышении температуры появляется проводимость. Во многих стеклах, в особенности, содержащих щелочные металлы, это — ионная проводимость. Переносчиками электричества являются катионы металла, которые покидают свои правильные позиции у немостикового кислорода и занимают одну из разрешенных позиций у другого немостикового кислорода. В результате этого появляется субион O^- без катиона и субион O^- с двумя катионами (дефекты типа френкелевских). Халькогенидные стекла, содержащие такие элементы, как сера, селен, теллур, обнаруживают электронную проводимость полупроводникового типа.

Остановимся далее на некоторых особенностях аморфных полимеров и основное внимание при этом уделим линейным полимерам, молекулы которых представляют гибкие цепи, состоящие из многих подвижных звеньев.

Кристаллическое состояние линейного полимера характеризуется дальним порядком в расположении цепей и звеньев. В аморфном состоянии ориентации звеньев беспорядочны, цепи изогнуты; в расположении цепей имеется только ближний порядок. Промежуточным является состояние с упорядоченным расположением цепей, но беспорядочными ориентациями звеньев (рис. IV. 16). Кристаллические полимеры обладают регулярной плотнейшей упаковкой цепей, аморфные — случайной плотнейшей. При кристаллизации жидкого полимера цепи должны вытянуться и выстроиться параллельно друг другу. Однако увеличение вязкости с понижением температуры затрудняет этот процесс. Система может «заморозиться» в неупорядоченном состоянии, в особенности, если охлаждение происходит быстро, так что цепи не успевают перестраиваться. Так, натуральный каучук легко кристаллизуется при —25 °С, но, будучи быстро охлажден до —50 °С или ниже, сохраняется в аморфном состоянии. Кристаллизации способствует механическое растяжение полимера, которое приводит к вытягиванию цепей.

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. В стеклообразном состоянии полимер обладает жесткостью, т. е. оказывает сопротивление изменению формы; движение частиц состоит лишь в колебаниях атомов около положений равновесия. В высокоэластичном состоянии вещество легко изменяет форму и способно обратимо деформироваться на многие сотни процентов. Так, натуральный каучук может обратимо растягиваться в 10—15 раз по сравнению с первоначальной длиной.

Эластичность обусловлена тем, что звенья совершают колебательные движения с большими амплитудами (крутильные колебания), благодаря чему цепи способны менять форму, вытягиваться при растяжении материала и скручиваться при отсутствии внешней деформации. В случае чисто высокоэластичной деформации смещения цепей в целом относительно друг друга происходить не должно.

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью цепей в целом, которые могут скользить одна вдоль другой. Это состояние отвечает очень вязкой жидкости. Последовательность трех состояний при повышении температуры является следующей:

стеклообразное → высокоэластичное → вязкотекучее.

Температуру первого перехода называют температурой *стеклования*, а второго — *текучести* (в действительности, переход происходит в некотором интервале температур). Переход в высокоэластичное и вязкотекучее состояния наблюдается и у кристаллических полимеров. Низкомолекулярным веществам высокоэластичное состояние не свойственно.

Для технологии полимерных материалов все три состояния являются практически важными. Пластмассы и волокна эксплуатируются главным образом в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), каучуки и резины — в высокоэластичном. Качество каучука улучшают частичным сшиванием цепей, поскольку несшитые цепи при деформации не только вытягиваются, но и несколько смещаются. В результате наблюдается течение, приводящее к остаточным деформациям. Сшивка, однако, должна быть редкой, чтобы отрезки между мостиками, где проявляется гибкость цепи, были длинными. Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. Полимеры формуются в изделия большей частью в вязкотекучем состоянии.

IV. 5. ЖИДКОСТИ

Ранее отмечалось, что различия между газом и жидкостью обусловлены прежде всего различной плотностью этих систем. При любой температуре, заметно ниже критической, средние межмолекулярные расстояния в жидкости много меньше, чем в газе, что обусловливает значительно большую энергию

межмолекулярных взаимодействий в них. Отсюда — большие значения энтальпии и энтропии испарения. Для неполярных жидкостей молярная энтропия испарения в стандартной точке кипения (т. е. в точке кипения при 1 атм) примерно одинакова и составляет:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}} \approx 21 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)} \approx 88 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \quad \text{(IV. 93)}$$

Соотношение (IV. 93) известно под названием *правила Трутона*. Отметим, однако, что с приближением к критической точке значение $\Delta H_{\text{исп}}$ убывает и в самой этой точке обращается в нуль.

Плотность жидкости при температурах заметно ниже критической близка к плотности кристалла, изменения объема при плавлении кристаллов невелики. В результате средние энергии межмолекулярных взаимодействий для двух состояний отличаются не очень сильно, энтальпии плавления заметно меньше, чем энтальпии испарения в стандартной точке кипения. Близки теплоемкости веществ в жидком и кристаллическом состояниях.

IV. 5.1. Особенности структуры

В понимании особенностей жидкого состояния важнейшую роль сыграли начатые в 30-е гг. нашего столетия исследования рассеяния рентгеновских лучей жидкостями. Эти исследования показали, что в жидкостях расположение молекул в ближайшем окружении некоторой данной напоминает расположение их в кристалле. Имеется ближний порядок, хотя и не столь строгий, как в кристалле. Дальний же порядок, связанный с регулярностью структуры, в жидкостях отсутствует. Количественной характеристикой ближней упорядоченности является так называемая *радиальная функция распределения*.

Рассмотрим окружение некоторой определенной молекулы. При этом положение ее самой нас не интересует: наблюдатель как бы движется вместе с ней. Определим среднее число частиц в сферических слоях на разных расстояниях от этой молекулы. Объем сферического слоя радиуса r и толщины dr составляет долю $4\pi r^2 dr/V$ от общего объема жидкости V. Если бы распределение частиц было полностью беспорядочным, то среднее число их в слое составило бы:

$$d\overline{N}\,(r)_{\text{бесп}} = N \cdot 4\pi r^2\, dr/V = \rho \cdot 4\pi r^2\, dr, \quad \text{(IV. 94)}$$

где $\rho = N/V$ — плотность жидкости (среднее число частиц в единице объема); $4\pi r^2 dr/V$ — вероятность для определенной молекулы попать в сферический слой при беспорядочном распределении.

Однако молекула, выбранная за центральную, влияет на распределение частиц в своей окрестности, так что локальная плотность этих частиц не совпадает со средней плотностью ρ и является функцией расстояния r до центральной молекулы:

$$d\overline{N}\,(r) = \rho g\,(r) \cdot 4\pi r^2\, dr. \quad \text{(IV. 95)}$$

Здесь $g(r)$ — радиальная функция распределения; $\rho g(r)$ — локальная плотность в сферическом слое радиуса r.

Отличие функции $g(r)$ от единицы свидетельствует о корреляциях в положениях частиц. Функция $g(r)$ зависит от природы системы, температуры и плотности.

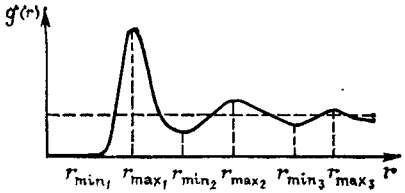


Рис. IV. 17. Радиальная функция распределения для жидкостей.

Функция $g(r)$ может быть экспериментально определена из данных о рассеянии рентгеновских лучей. В последние годы для нахождения этой функции служат также исследования дифракции нейтронов.

Для кристаллов функция $g(r)$ имеет вид четких, узких, разделенных друг от друга, пиков. Общий вид функции $g(r)$ для жидкостей представлен на рис. IV 17. Нулевое значение $g(r)$ при малых r обусловлено тем, что силы отталкивания ставят предел возможному сближению частиц. На больших расстояниях корреляции в положениях частиц жидкости утрачиваются: $\lim_{r\to\infty} g(r) = 1$.

Наличие максимумов и минимумов на кривой $g(r)$ свидетельствует о том, что имеются предпочтительные расстояния между молекулами, своего рода координационные сферы. Положения максимумов на кривой $g(r)$ r_{max_1} и r_{max_2} определяют радиусы первой и второй координационных сфер; среднее число частиц в первой координационной сфере, т. е. на расстояниях $r \leqslant r_{min_2}$, можно назвать *координационным числом жидкости.*

Опыт показывает, что для жидкостей вблизи точки плавления радиусы первой и второй координационных сфер, а также значения координационных чисел близки к аналогичным характеристикам для кристалла (для воды, например, координационное число близко к четырем; для сжиженного аргона — к двенадцати и т. д.). В то же время картина ближнего порядка в жидкости по сравнению с кристаллом смазана, значения чисел частиц в координационных сферах испытывают значительные флуктуации. На больших расстояниях корреляции утрачиваются, дальний порядок отсутствует.

Структурные особенности жидкости и вид радиальной функции для нее хорошо передаются представлением о так называемой *случайной плотной упаковке* (напомним, что для молекулярных кристаллов характерна *регулярная* плотная упаковка). Случайную упаковку шаров получают, например, при встряхивании их в баллонах с нерегулярной шероховатой поверхностью. При этом объем сфер составляет $\approx 0{,}64$ от общего объема, тогда как коэффициент заполнения для регулярной плотной упаковки 0,74. Относительное увеличение объема при плавлении аргона приблизительно и соответствует различию плотностей регулярной и случайной плотной упаковок шаров. Функция $g(r)$ аргона близка к радиальной функции распределения для случайной плотной упаковки твердых сфер

Таким образом, *фазовый переход* твердая фаза — жидкость, т. е. переход от пространственно упорядоченной системы к си-

стеме без дальнего порядка в расположениях центров масс, может быть связан с изменением *фактора упаковки*. Заметим, что переход типа плавления обнаруживается теоретически для модельной системы твердых непритягивающихся сфер, тогда как переход жидкость — пар возможен лишь в системах с притяжением между молекулами. Это подчеркивает важность геометрического фактора в фазовом переходе твердое тело — жидкость, роль собственного объема молекул, т. е. отталкивательных взаимодействий, в формировании структуры жидкости и кристалла.

Из сказанного выше следует, что по структуре жидкость отличается от кристалла отсутствием дальнего порядка. В ней, в отличие от кристалла, нельзя выделить фиксированную сетку правильных положений для частиц. Можно говорить лишь о временных положениях равновесия, зависящих от конфигурации окружения и перемещающихся по объему. Молекула с равной вероятностью может попасть в любой элемент объема жидкости, так что для i-й молекулы, например, вероятность находиться в элементе объема $d\vec{r}_i$ около точки с радиусом-вектором $\vec{r}_i$, составляет:

$$dw(\vec{r}_i) = d\vec{r}_i/V. \qquad \text{(IV. 96)}$$

Выражение (IV. 96) описывает равномерное распределение частиц по объему (корреляции сказываются лишь на вероятностях различных относительных положений частиц). Все элементы объема жидкости равновероятны, свойства ее во всех направлениях одинаковы, жидкость однородна, изотропна. Изотропность — общее свойство обычных жидкостей.

Заметим, однако, что для некоторых веществ возможно состояние, называемое *жидкокристаллическим* (его определяют иногда как четвертое состояние вещества). В данном состоянии вещество текуче, т. е. является жидкостью, но анизотропно, напоминая в этом отношении кристалл. Текучесть свидетельствует о подвижности центров масс молекул, анизотропия — о наличии в системе дальнего порядка. Вещества, способные образовывать жидкие кристаллы, обычно имеют вытянутые молекулы, несущие полярные группы.

В жидких кристаллах, называемых *нематическими*, дальняя упорядоченность чисто ориентационная. Она характеризуется тем, что существует преимущественное направление ориентации осей молекул, но центры масс расположены беспорядочно (рис. IV. 18, *а*). Возможность образования такой структуры определяется геометрическими характеристиками молекул, асимметрией их формы. Показано, что дальняя ориентационная упорядоченность возникает (в некотором интервале значений плотности) во флюиде из твердых стержней без притяжения, но на структуру реальных нематиков влияют, безусловно, и силы межмолекулярного притяжения. В жидких кристаллах, называемых смектическими, имеется одномерная или двумер-

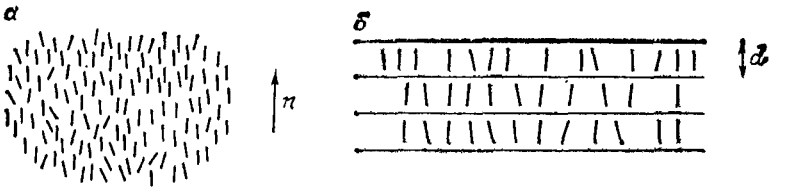


Рис. IV. 18. Расположение молекул:
а — в нематическом жидком кристалле; *б* — в одном из типов смектического жидкого кристалла (смектик А).

ная упорядоченность в расположении центров масс (рис. IV. 18, *б*).

Жидкие кристаллы, получающиеся из индивидуальных веществ в определенной области температур, называют *термотропными* (например, метоксибензилиденбутиланилин). *Лиотропные* жидкие кристаллы образуются с участием растворителя (в частности, это водные растворы мыл). Если индивидуальное вещество способно образовывать и нематическую, и смектическую фазы, то при повышении температуры фазовые переходы происходят в следующей последовательности:

твердая фаза → смектический жидкий кристалл → нематический жидкий кристалл → изотропная жидкость.

Высокая чувствительность структуры жидких кристаллов к изменениям температуры и внешним полям, влияние структурных перестроек на оптические, электрические и другие свойства обусловили широкое применение жидких кристаллов в различных областях современной техники.

Далее речь пойдет об обычных изотропных жидкостях. Перед тем, как перейти к более детальному рассмотрению их свойств, отметим, что жидкие системы и в природе, и в промышленности являются наиболее важной средой для протекания химических реакций. Благодаря интенсивности межмолекулярных взаимодействий и структурной подвижности жидкая среда представляет уникальные возможности для получения сложных химических и биологических композиций. Чрезвычайно большую роль в последних играет жидкокристаллическое состояние. Для химиков теория жидкостей интересна прежде всего как база построения теории растворов.

IV. 5.2. Общая характеристика теорий жидкого состояния

Ранее были отмечены особые трудности построения теории жидкостей — плотной системы без дальнего порядка. На первых этапах развития теория опиралась почти полностью на аналогию свойств жидкости и более простых для молекулярной интерпретации систем: газов и кристаллов. Самые первые теоретические представления, сформулированные Ван-дер-Ваальсом, рассматривали жидкость как бесструктурную, отличающуюся от газов лишь по плотности. Доказательство возможности описать жидкость и газ единым уравнением состояния явилось замечательным результатом, но, однако, для изучения свойств самой жидкости уравнение Ван-дер-Ваальса оказалось непригодным.

Обнаружение в опытах по дифракции рентгеновских лучей ближней упорядоченности в жидкостях, близкая аналогия многих свойств жидкостей и

кристаллов послужили основой для создания приближенных моделей жидкости, уподобляющих ее структуру кристаллической. Так называемые *решеточные модели*, развитие которых связано с именами Я. Френкеля, Эйринга, Леннард-Джонса, Девоншайра и др. дали ценные результаты в кинетической теории жидкостей и, в особенности, в теории их равновесных свойств. Они оказались пригодными прежде всего для оценки энергетических характеристик системы. Однако эти модели, даже в наиболее совершенных вариантах, все же упрощают структуру жидкости, приписывают ей излишнюю *квазикристалличность*, некоторый дальний порядок. В результате обычно — неудовлетворительное описание энтропийных характеристик.

Теории, называемые строгими, ставят своей задачей вывести все структурные характеристики, опираясь исключительно на сведения о молекулярных свойствах, потенциале межмолекулярного взаимодействия. Эти теории оперируют молекулярными функциями распределения, определяющими вероятность заданной конфигурации группы из двух или более частиц и позволяющими учесть корреляции в положениях частиц. Введенная ранее радиальная функция распределения может быть названа *двухчастичной корреляционной функцией*. Метод *молекулярных функций* распределения является общим для жидкостей и газов; однако единство подхода осуществляется на иной основе, чем в теории Ван-дер-Ваальса, где корреляции в системе не принимались во внимание, а газы и жидкости рассматривались как бесструктурные.

IV. 5.3. Строгие теории

Важнейшая задача строгих теорий — нахождение радиальной функции распределения $g(r)$. Это связано не только с возможностью экспериментально определить функцию $g(r)$ в опытах по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов и тем самым проконтролировать теоретические результаты. Наиболее существенно то, что для системы с парно-аддитивными взаимодействиями [см. (II. 111)] знание этой функции открывает путь к расчету всех термодинамических свойств системы.

Найдем связь между функцией $g(r)$ и средней энергией системы. Предположим для простоты, что силы межмолекулярного взаимодействия центральные. Так как все молекулы в жидкости равноправны, средние для них совпадают и

$$\bar{U} = N\bar{u}/2, \tag{IV. 97}$$

где $\bar{U}$ — средняя потенциальная энергия взаимодействия N частиц, $\bar{u}$ — средняя энергия взаимодействия одной частицы с окружением (деление на 2 требуется потому, что величина $N\bar{u}$ учитывает каждую пару дважды: для пары 1—2, например, один раз частица 1 выступает как центральная, частица 2 как сосед, а в другой раз наоборот).

Величину $\bar{u}$ оценим следующим образом. Среднее число соседей на расстоянии между r и $r + dr$ от выбранной молекулы определяется формулой (IV. 94). Энергия взаимодействия с ними составляет:

$$d\bar{u}(r) = u(r)\, d\bar{N}(r) = (N/V)\, u(r)\, g(r) \cdot 4\pi r^2\, dr,$$

где $u(r)$ — потенциал парного взаимодействия.

После интегрирования по всем значениям r получим

$$\bar{u} = \frac{N}{V} \int_0^\infty u(r)\, g(r) \cdot 4\pi r^2\, dr,$$

откуда с учетом (IV.97):

$$\overline{U} = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r)\, g(r) \cdot 4\pi r^2\, dr. \qquad \text{(IV.98)}$$

Полную среднюю энергию жидкости найдем как сумму средних кинетической и потенциальной энергий. Для одноатомной жидкости:

$$\overline{E} = \overline{T} + \overline{U} = {}^3/_2 NkT + \overline{U} \qquad \text{(IV.99)}$$

(энергия отсчитывается от нулевого уровня).

Можно показать, что уравнение состояния жидкости определяется соотношением:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi N}{3kTV} \int_0^\infty u'(r)\, g(r)\, r^3\, dr, \qquad \text{(IV.100)}$$

где $u'(r) = du(r)/dr$.

Второе слагаемое в правой части (IV.100) — обусловленная межмолекулярными взаимодействиями поправка к pV/NkT (*фактору сжимаемости*).

Формулы (IV.98)—(IV.100) справедливы и для жидкостей, и для газов.

В разд. IV.2 было показано, что термодинамические функции реальной системы при некоторой температуре T и объеме V (плотности $\rho = N/V$) можно рассчитать, если для всего интервала плотности от нулевой до исследуемой известна зависимость $p(V)$. Формула (IV.100) позволяет определить эту зависимость, если функция $g(r)$ найдена для различных плотностей.

Таким образом, зная функцию $g(r)$ при различных плотностях системы и пользуясь соотношением (IV.100), можно по формулам, приведенным в разд. IV.2, рассчитать все термодинамические функции. В основу расчета, однако, могут быть положены и другие соотношения, связывающие термодинамические функции и функцию $g(r)$.

Впервые возможность расчета функции $g(r)$ с использованием потенциала парного взаимодействия $u(r)$ была показана Кирквудом. Связь между функциями $g(r)$ и $u(r)$ получена в форме *интегральных уравнений*: уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона, Перкуса — Йевика, гиперционного и др. Эти уравнения не вполне точны, так как получены хотя и из строгих формул статистической термодинамики, но в результате некоторых упрощений (скорее математического, чем физического характера). Однако лучшие из этих уравнений, к которым принадлежит, в частности, уравнение Перкуса — Йевика, позволяют получить достаточно точные результаты.

В настоящее время с помощью интегральных уравнений для функции $g(r)$ наиболее полно изучены простые жидкости, т. е.

жидкости, в которых частицы взаимодействуют посредством центральных сил (системы типа сжиженных благородных газов). При этом взаимодействие чаще всего описывалось потенциалом Леннард-Джонса. Детально исследовался флюид твердых сфер — ввиду того, что, как отмечалось, он является простейшей моделью, способной передать структурные особенности жидкостей. В последние годы интерес смещается в сторону изучения более сложных систем: жидкостей, образованных полярными молекулами и молекулами несферической формы. Исследуют системы из двух- и многоатомных молекул, взаимодействие между которыми описывают посредством атом-атомных потенциалов.

Большие успехи связаны с развитием *теории возмущений* для жидкостей. Эти теории базируются на результатах, полученных для наиболее простых систем (в качестве такой стандартной системы часто выступает флюид твердых сфер) и ставят своей задачей найти ту поправку к термодинамическим функциям, которая обусловлена различиями в потенциалах взаимодействия для исследуемой системы и стандартной.

IV.5.4. Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло — это метод статистического моделирования на ЭВМ, в основе которого лежит использование случайных процессов, а именно, «случайных чисел», генерируемых в ходе моделирования. На то, что в основе метода, как и в основе игры в рулетку, лежат законы случая, указывает и название метода — по имени известной «столицы азартных игр».

Средние в том или ином статистическом ансамбле рассчитывают по методу Монте-Карло, проводя усреднение значений исследуемых величин по случайным конфигурациям, генерируемым на ЭВМ. Речь идет о конфигурационных средних, причем набор возможных конфигураций описывается как дискретный. Так, в случае канонического распределения рассчитываются средние типа:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i M_i \exp(-U_i/kT)}{\sum_i \exp(-U_i/kT)} = \sum_i M_i w_i, \qquad \text{(IV. 101)}$$

где i — номер конфигурации; M_i — некоторая зависящая от конфигурации величина; $\bar{M}$ — ее каноническое среднее значение;

$$w_i = \exp(-U_i/kT) \Big/ \sum_j \exp(-U_j/kT) \qquad \text{(IV. 102)}$$

вероятность i-й конфигурации для системы.

Конфигурации получают путем выборки случайных чисел, обычно равномерно распределенных на отрезке 0,1. В появлении различных чисел при выборке нет какой-либо закономер-

ности. После большого числа выборок числа равномерно располагаются на отрезке 0,1; количество чисел, попавших внутрь какого-либо промежутка ab на этом отрезке, пропорционально $|b-a|$ и не зависит от положения данного промежутка. Разработаны специальные алгоритмы получения последовательностей случайных (а точнее, псевдослучайных) чисел на ЭВМ.

При расчете на основе канонического распределения для N пронумерованных частиц в некоторой ячейке объема $V=abc$ задают исходную конфигурацию $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N$. Новую конфигурацию получают обычно, меняя координаты одной из частиц (номер этой частицы j можно выбрать случайным образом, с помощью случайного числа). Максимальное допустимое изменение координаты определим величиной d. Чтобы задать изменение координат x_j, y_j, z_j j-й частицы, генерируем три случайных числа ξ_1, ξ_2, ξ_3. Новые координаты j-й частицы составят: $x_j+\xi_1 d$; $y_j+\xi_2 d$ и $z_j+\xi_3 d$. Аналогичным образом можно генерировать следующие конфигурации.

Современные ЭВМ позволяют перебрать огромное число таких случайных конфигураций. Изображающие точки их равномерно распределятся в конфигурационном пространстве. Для каждой конфигурации подсчитывается потенциальная энергия U и интересующая нас величина M. Расчет среднего значения может быть выполнен по формуле (IV. 101). Математически данная задача сводится к расчету многократного интеграла методом случайной выборки (методом Монте-Карло).

Однако рассчитанное среднее совпадает со средним каноническим только в том случае, если число перебранных конфигураций достаточно велико и выборка *«представительная»*, т. е. учтены конфигурации, дающие основной вклад в рассматриваемые суммы. Для канонической системы — это конфигурации с большими значениями $\exp(-U_i/kT)$, что возможно при отрицательных энергиях. В то же время конфигурации, для которых $U_i/kT \approx \infty$ не дают вклада в средние.

При беспорядочной выборке, однако, энергетически выгодные и невыгодные конфигурации будут попадаться одинаково часто; «взвешиваем» мы их с помощью множителя $\exp(-U_i/kT)$ после. В результате большая часть вычислительной работы оказывается напрасной (для системы твердых сфер, например, все конфигурации, при которых хотя бы два шара перекрываются, не дают вклада в статистические средние, но для плотной системы такие конфигурации будут генерироваться очень часто). Чтобы сделать счет рациональным, разработан (Метрополисом и др.) метод генерирования таких цепей, в которых частота появления i-й конфигурации пропорциональна больцмановскому множителю $\exp(-U_i/kT)$, т. е. вероятности данной конфигурации w_i в канонической системе [см. (IV. 102)].

Это достигается путем введения *условных вероятностей* перехода от одной конфигурации (i) к другой (j). Условные

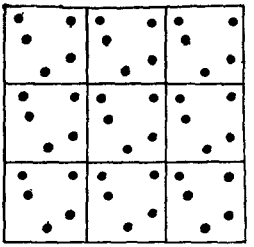


Рис. IV. 19. Система, на которую наложены периодические граничные условия.

вероятности w_{ij} зависят от энергии i- и j-й конфигураций и подчиняются соотношению:

$$w_{ij} \exp(-U_i/kT) = w_{ji} \exp(-U_j/kT). \quad \text{(IV. 103)}$$

Усреднение по такой цепи конфигураций дает непосредственно каноническое среднее. Метод может быть реализован не только в каноническом, но и в других ансамблях.

Несмотря на большие возможности современных вычислительных машин, проводить расчеты для систем макроскопического размера нереально. Надежные средние удается рассчитывать для систем, содержащих лишь десятки или сотни частиц. Однако из-за поверхностных эффектов такие системы отличаются по свойствам от макроскопических.

Чтобы избежать поверхностных эффектов и обойтись перебором конфигураций для системы из небольшого числа частиц, вводят так называемые *периодические граничные условия*: основную ячейку Монте-Карло окружают ей подобными (рис. IV. 19). Конфигурации ячеек-образов повторяют конфигурацию основной ячейки, так что достаточно учитывать (и изменять) координаты частиц в этой основной ячейке. В то же время энергия подсчитывается с учетом того, что частицы основной ячейки взаимодействуют не только друг с другом, но и с частицами соседних ячеек.

Таким образом, поверхностные эффекты исключаются, и на сравнительно небольшой ячейке удается моделировать свойства макроскопической системы. Конечно, размеры основной ячейки не должны быть слишком малыми, чтобы периодические граничные условия не исказили результатов.

При правильной реализации метод Монте-Карло позволяет получить точные, в пределах статистической ошибки, результаты для исходной модели межмолекулярных взаимодействий. Расчеты по этому методу имеют исключительную ценность для проверки аналитических теорий. Действительно, сопоставление теоретических результатов с опытом часто недостаточно для того, чтобы оценить качество самой теории. Причиной расхождений могут быть и нестрогости теории, и неточность исходной потенциальной функции, для которой проводились расчеты. В то же время сопоставление с результатами расчетов по методу Монте-Карло для той же потенциальной функции позволяет судить об адекватности именно теории, о заложенных в ней погрешностях.

IV. 5.5. Решеточные теории

Решеточные теории. как отмечалось, приписывают жидкости структуру, в той или иной степени близкую к кристаллической.

К простейшим теориям такого рода относится *теория свободного объема.*

Предполагается, что молекулы распределены по одинаковым ячейкам, число которых равно числу молекул N; $v = V/N$ — объем одной ячейки. В каждой ячейке находится по частице, пустых ячеек нет. При оценке потенциальной энергии системы действие соседних молекул на некоторую i-ю заменяется усредненным полем, которое передается функцией $\chi(\vec{r}_i)$; $\vec{r}_i$ — радиус-вектор, проведенный из центра i-й ячейки (рис. IV.20).

Таким образом, допускается, что потенциальная энергия частицы зависит лишь от ее координаты и не зависит от координат окружающих частиц. Форма функциональной зависимости $\chi(\vec{r})$ для всех ячеек одинакова. Тогда потенциальную энергию системы можно представить как:

$$U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = N\chi(0)/2 + \sum_{i=1}^{N} \psi(\vec{r}_i), \qquad \text{(IV. 104)}$$

где $\chi(0)$ — энергия частицы в центре ячейки; $\psi(\vec{r}_i) = \chi(\vec{r}_i) - \chi(0)$ — энергия частицы, отсчитываемая от значения в центре ячейки; $N\chi(0)/2$ — энергия системы, в которой все частицы находятся в центрах своих ячеек.

Нетрудно показать, что из зависимости (IV. 104) следует:

$$Z_{\text{конф}}/N! = \exp[-N\chi(0)/2kT]\, v_f^N, \qquad \text{(IV. 105)}$$

где

$$v_f = \int_v \exp[-\psi(\vec{r})/kT]\, d\vec{r}. \qquad \text{(IV. 106)}$$

Интеграл в выражении (IV. 106) берется по объему ячейки v, величину v_f называют *свободным объемом.* Очевидно, для идеального газа $v_f = v = V/N$.

Теория Эйринга связала величину $N\chi(0)/2$ с энергией испарения жидкости и приписала ей зависимость от объема в форме $-a/V$. Свободный объем v_f оценивался в теории с учетом лишь собственного объема молекул, т. е. отталкивательных взаимодействий. В более поздних работах были предложены методы расчета величины $\chi(0)$ и свободного объема, исходя из парного потенциала взаимодействия.

Теория свободного объема позволила удовлетворительно описать энергетические свойства жидкости, но дала сильно заниженные значения энтропии, что является неизбежным следствием излишней упорядоченности модели. Для исправления энтропии потребовались эмпирические поправки.

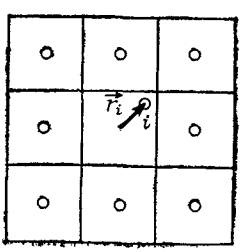


Рис. IV. 20. Ячеечная модель жидкости.

Однако имеются возможности и в рамках решеточных моделей отразить неодно-

родность структуры жидкости, более последовательно учесть ближние корреляции. Эффективными в этом случае оказываются *дырочные модели*, которые допускают, что помимо занятых ячеек, имеются также пустые (число ячеек больше числа частиц). В рамках этих моделей можно описать не только жидкость, но и газ, воспроизвести фазовый переход жидкость — пар.

В настоящее время решеточные модели представляют ценность главным образом для исследования сложных систем, которые пока мало поддаются строгим методам. В частности, это касается полимерных систем, ассоциированных жидкостей, подобных воде, жидких кристаллов. Наиболее полезными оказываются решеточные модели в применении не к чистым жидкостям, а к растворам. Эти модели представляют очень удобную основу при разработке полуэмпирических уравнений для практических расчетов термодинамических свойств.

IV. 5.6. Диэлектрические свойства жидкостей. Рефракция

Если диэлектрик помещается в электрическое поле, он *поляризуется*, т. е. происходит смещение электрических зарядов. При этом положительные заряды смещаются по направлению поля, т. е. к отрицательным внешним зарядам; отрицательные заряды смещаются в противоположном направлении. Явление поляризации характеризуется тем, что любой элемент объема диэлектрика приобретает дипольный момент.

Количественно диэлектрическая поляризация определяется вектором $\vec{P}$, представляющим средний дипольный момент единицы объема. Отличие диэлектрика от проводника состоит в том, что в первом заряды прочно связаны друг с другом и не могут перемещаться на большие расстояния (электрическая проводимость идеального диэлектрика нулевая), тогда как в проводнике заряды способны свободно двигаться. Они могут полностью «заэкранировать» внешнее поле, так что внутри проводника электрическое поле при равновесии отсутствует. Поскольку в диэлектрике заряды, будучи связанными друг с другом, неспособны полностью заэкранировать внешнее поле, внутри диэлектрика на заряды действует поле, отличающееся, правда, от внешнего.

Поляризация диэлектрика обусловлена преимущественной ориентацией дипольных моментов полярных молекул в направлении поля (*ориентационная*, или *дипольная* поляризация), а также появлением у молекул *индуцированных дипольных моментов*. Последние возникают вследствие смещения электронных оболочек атомов относительно ядер (*электронная поляризация*), а также при смещении атомов молекулы друг относительно друга (*атомная поляризация*).

Для одноатомных систем поляризация сводится к электронной. В случае веществ, образованных полярными молекулами,

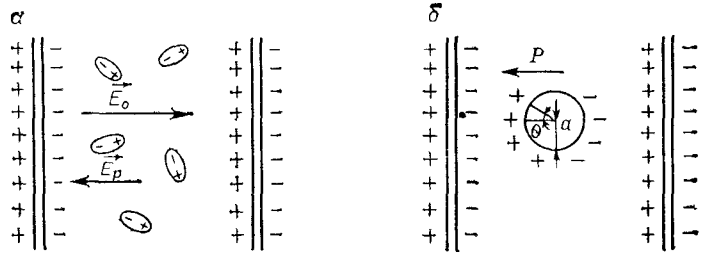


Рис. IV. 21. Поляризация диэлектрика:

а — поле сторонних $\vec{E}_0$ и связанных $\vec{E}_p$ зарядов; *б* — иллюстрация к определению поля в полости радиуса *a*.

поляризация в постоянном электрическом поле определяется всеми указанными выше составляющими.

Время релаксации τ — время установления равновесного значения — наименьшее для электронной поляризации (10^{-14}—10^{-15} с) и наибольшее для ориентационной.

Поляризация в переменном электрическом поле определяется соотношением между периодом изменения поля T и временем релаксации τ. При $\tau \ll T$ поляризация та же, что и в постоянном электрическом поле. Если $\tau \gg T$, то поляризации не происходит, так как за полупериод $T/2$ изменения поля частицы не успевают сместиться в заметной степени. В промежуточном случае соизмеримых значений τ и T поляризация происходит неполностью, смещения частиц не успевают за внешним полем.

Изменения вектора поляризации $\vec{P}$ отстают от изменений напряженности $\vec{E}$, возникает разность фаз этих векторов, что ведет к *диэлектрическим потерям* (*диссипации* энергии, «трению», сопровождающемуся нагреванием диэлектрика в переменном электрическом поле).

При изменении частоты внешнего поля в широком диапазоне поляризация диэлектрика для заданной величины E изменяется. В области низких радиочастот она совпадает со *статической поляризацией* и включает в общем случае ориентационный, атомный и электронный вклады; в микроволновой области спектра ориентационный вклад исчезает, в видимой и ультрафиолетовой областях поляризация является чисто электронной.

Рассмотрим некоторые количественные характеристики изотропного диэлектрика. Как уже отмечалось, молекулы диэлектрика в электрическом поле поляризуются, т. е. приобретают направленный по полю индуцированный дипольный момент. В случае полярных молекул наблюдается также преимущественная ориентация постоянных дипольных моментов в направлении поля (рис. IV. 21, *а*).

Электрическое поле, создаваемое молекулами диэлектрика, называют часто полем *связанных зарядов* (поляризацию можно

рассматривать как смещение связанных зарядов). Суммарное поле в диэлектрике является наложением внешнего поля E_0, создаваемого сторонними зарядами (т. е. зарядами, не входящими в молекулы диэлектрика), и поля связанных зарядов:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{св}. \qquad \text{(IV. 107)}$$

Допустим, что внешнее поле $\vec{E}_0 = \text{const}$. Величина $\vec{E}_{св}$ в любом заданном элементе объема, однако, изменяется с изменением конфигурации системы, т. е. с изменением расположения связанных зарядов. При усреднении по различным состояниям системы получим среднее макроскопическое поле в рассматриваемом элементе объема:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_p, \qquad \text{(IV. 108)}$$

где $\vec{E}_p = \overline{\vec{E}_{св}}$.

В области слабых полей поляризация $\vec{P}$ пропорциональна напряженности макроскопического поля $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \qquad \text{(IV. 109)}$$

где коэффициент пропорциональности χ носит название *диэлектрической восприимчивости* [соотношение (IV. 109) и последующие записаны для гауссовой системы единиц].

При поляризации диэлектрика на поверхности его возникает избыток связанных зарядов одного знака (см. рис. IV. 21, *а*). Поле $\vec{E}_p$ можно представить, как создаваемое избыточными зарядами на границе диэлектрика при их поверхностной плотности:

$$\sigma = P_n = P \cos \theta, \qquad \text{(IV. 110)}$$

где P_n — проекция вектора поляризации на внешнюю нормаль к поверхности; θ — угол между вектором $\vec{P}$ и нормалью к площадке.

По направлению поле связанных зарядов противоположно внешнему. В случае плоского конденсатора $P_n = P$; $E_p = -4\pi P$ и

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi \vec{P}. \qquad \text{(IV. 111)}$$

Для характеристики поля, источником которого являются только сторонние заряды, вводят вектор *электрического смещения* (*электрической индукции*) D, который, по определению, есть:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}. \qquad \text{(IV. 112)}$$

Из сопоставления (IV. 111) и (IV. 112) видно, что $\vec{D} = \vec{E}_0$. Для вакуума векторы $\vec{D}$ и $\vec{E}$ совпадают.

Из соотношений (IV. 109) и (IV. 112) следует:

$$\vec{D} = (1 + 4\pi\chi)\vec{E} = \varepsilon \vec{E}, \qquad \text{(IV. 113)}$$

Величину $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ называют *диэлектрической проницаемостью*; она равна:

$$\varepsilon = \vec{D}/\vec{E}. \qquad \text{(IV. 114)}$$

Для вакуума $\varepsilon = 1$; для диэлектрика $\varepsilon > 1$. Так как $\chi = (\varepsilon - 1)/4\pi$, выражение (IV. 109) можно представить в виде:

$$\vec{P} = [(\varepsilon - 1)/4\pi]\vec{E}. \qquad \text{(IV. 115)}$$

Величину ε для диэлектрика в постоянном электрическом поле называют *статической диэлектрической проницаемостью* и обозначают часто ε_0. Эту величину можно определить путем измерения емкости c конденсатора, между пластинами которого помещен диэлектрик:

$$\varepsilon_0 = c/c_0, \qquad \text{(IV. 116)}$$

где c_0 — емкость конденсатора в вакууме *.

Величина ε зависит от температуры и давления. Если поляризация происходит в переменном поле, то ε является также функцией частоты.

Зависимость диэлектрической проницаемости неполярных жидкостей от температуры и давления обусловлена главным образом тем, что с изменением этих параметров изменяется плотность системы. Как показывает эксперимент, диэлектрическая проницаемость жидкости с увеличением ее плотности возрастает. Исследование формы зависимости диэлектрической проницаемости от плотности тесно связано с изучением зависимости от плотности *показателя преломления* n, так как величины ε и n, измеренные при одинаковых чистотах, связаны соотношением

$$\varepsilon = n^2 \qquad \text{(IV. 117)}$$

(в случае показателя преломления речь идет только об оптической области спектра).

Для описания связи между диэлектрической проницаемостью (показателем преломления) и плотностью предложены различные соотношения, эмпирические и опирающиеся на теорию диэлектриков. Остановимся на некоторых из них.

Рассмотрим наиболее простой случай жидкости, образованной неполярными изотропными молекулами (поляризуемость молекулы — скаляр, тогда как у анизотропных молекул это тензор). Для слабых полей индуцированный дипольный момент молекулы представится выражением:

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha\vec{E}_{\text{лок}},$$

где α — поляризуемость (см. ниже); $\vec{E}_{\text{лок}}$ — локальное (эффективное) поле, действующее на молекулу и представляющее наложение внешнего поля и поля всех остальных поляризованных молекул диэлектрика.

---

* Емкостью конденсатора называют отношение заряда на его пластинах к разности потенциалов. Емкость плоского конденсатора составляет $c = \varepsilon_0 s/(4\pi d)$, где s — площадь пластины; d — расстояние между ними.

Это поле Лоренц оценил следующим образом. Вокруг рассматриваемой молекулы опишем сферу радиуса a, который мал по сравнению с размерами диэлектрика, но заметно больше, чем средние расстояния между частицами (рис. IV.21, *б*). В случае однородного распределения молекул внутри сферы поле, действующее с их стороны на центральную молекулу, равно нулю. Тогда величину $\vec{E}_{\text{лок}}$ можно представить как сумму внешнего поля $\vec{E}_0$, поля, создаваемого связанными зарядами на внешней поверхности диэлектрика и равного $-4\pi\vec{P}$ [см. (IV.111)], а также поля, обусловленного связанными зарядами на поверхности сферической полости. Проекцию последнего на ось z (направление внешнего поля) обозначим E'.

Найдем вначале вклад в величину E' от зарядов на сферическом кольце, расположенном под углом от θ до $\theta + d\theta$ к оси z (площадь кольца $2\pi a^2 \sin\theta\, d\theta$). Согласно (IV.110) плотность зарядов на кольце равна $P\cos\theta$, так что поле, создаваемое кольцом в центре сферы, имеет проекцию на ось z: $-P\cos\theta \cdot 2\pi a^2 \times \times \sin\theta\cos\theta\, d\theta/a^2$. Следовательно:

$$E' = -2\pi \oint P\cos^2\theta \sin\theta\, d\theta = 4\pi P/3 \qquad \text{(IV.118)}$$

и

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P} + 4\pi\vec{P}/3 = \vec{E} + 4\pi\vec{P}/3, \qquad \text{(IV.119)}$$

где величина $\vec{E}$ дается формулой (IV.111).

С учетом выражения (IV.115) найдем:

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \left(1 + \frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\right)\vec{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E}. \qquad \text{(IV.120)}$$

Для диэлектрической поляризации получим:

$$\vec{P} = \frac{N}{V}\vec{\mu}_{\text{инд}} = \frac{N}{V}\alpha\frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E},$$

откуда, если учесть соотношение (IV.115), следует, что:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\alpha. \qquad \text{(IV.121)}$$

Выражение (IV.121) известно под названием *формулы Клаузиуса — Моссотти*; она устанавливает линейную зависимость величины $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ от плотности жидкости.

Из формулы (IV.121) и соотношения (IV.117) для видимой области спектра вытекает следующая связь между показвтелем преломления и плотностью жидкости:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\alpha \qquad \text{(IV.122)}$$

(*формула Лорентца — Лоренца*).

Согласно формулам (IV.121) и (IV.122) величины ε и n для данного неполярного вещества при заданной частоте поля зави-

сят только от плотности. Изменения этих величин с изменением температуры происходят постольку, поскольку плотность жидкости зависит от температуры. Величина

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{4}{3} \pi N_{\text{Ав}} \alpha, \qquad \text{(IV. 123)}$$

где V — молярный объем, носит название *молярной рефракции*. Она определяется *электронной поляризуемостью* (в видимой области спектра $\alpha = \alpha_{\text{эл}}$) и мало зависит от агрегатного состояния вещества. Приближенно молярную рефракцию можно рассчитать в предположении аддитивности вкладов атомов и связей в общую поляризуемость $\alpha_{\text{эл}}$; вклады эти можно определить из справочных таблиц. Если сферически симметричные атомы моделировать в виде проводящих шариков радиуса r, то поляризуемость можно приравнять кубу этого радиуса:

$$\alpha \approx r^3. \qquad \text{(IV. 124)}$$

Такую же зависимость дает приближенное квантово-механическое рассмотрение, причем r соответствует радиусу электронной оболочки.

Таким образом, величина $^4/_3 \pi \alpha$ примерно равна собственному объему сферической молекулы; моляриая рефракция $^4/_3 \pi N_{\text{Ав}} \alpha$ имеет тот же порядок, что величина $b/4$, где b — постоянная уравнения Ван-дер-Ваальса, равная учетвереиному собственному объему молекул.

Как уже отмечалось, при одинаковых частотах величины ε и n^2 совпадают и формулы (IV. 121) и (IV. 122) идентичны. Однако статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 отличается от n^2; в случае двух- и многоатомных молекул в величину $(\varepsilon_0 - 1)/(\varepsilon_0 + 2)$ дает вклад не только электронная, ио и атомная поляризуемость, и эта величина больше, чем $(n^2-1)/(n^2+2)$. Разумеется, формулы (IV. 121) и (IV. 122) — приближенные даже в случае неполярных молекул. Более строгое рассмотрение требует прежде всего учета корреляций в положениях соседиих частиц, т. е. перехода к аппарату *корреляционных функций*. Развитие такого подхода было начато работами Кирквуда.

Остановимся далее кратко на соотношениях для полярных веществ, молекулы которых имеют собственный дипольный момент μ_0. В этом случае поляризация в статическом поле есть:

$$\vec{P} = \vec{P}_{\text{инд}} + \vec{P}_{\text{ор}} = \frac{N}{V} \alpha \vec{E}_{\text{лок}} + \frac{N}{V} \mu_0 \overline{\cos \theta} \frac{\vec{E}_{\text{лок}}}{E_{\text{лок}}}, \qquad \text{(IV. 125)}$$

где $\mu_0 \overline{\cos \theta}$ — среднее значение проекции собственного дипольного момента молекулы на направление поля.

Для разреженных газов и разбавленных растворов полярного вещества в неполярном локальное поле определяют так же, как в случае неполярных веществ: $\vec{E}_{\text{лок}} = {}^1/_3 (\varepsilon + 2) \vec{E}$, а среднее значение проекции $\mu_0 \cos \theta$ находят по *формуле Больцмана* для невзаимодействующих друг с другом частиц во внеш-

нем поле:

$$\mu_0 \overline{\cos\theta} = \mu_0 \cdot {}^1/_2 \int_0^{\pi} \cos\theta \exp(\mu_0 E_{\text{лок}} \cos\theta/kT) \sin\theta\, d\theta \approx$$

$$\approx {}^1/_2 \mu_0 \int_0^{\pi} \cos\theta (1 + \mu_0 E_{\text{лок}} \cos\theta/kT) \sin\theta\, d\theta = \mu_0^2 E_{\text{лок}}/3kT. \quad \text{(IV. 126)}$$

При выводе (IV. 126) мы учли, что элемент поверхности для распределения по углу θ составляет ${}^1/_2 \sin\theta\, d\theta$. Эту величину получаем после интегрирования элемента поверхности сферы единичного радиуса $\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ по углу φ (от 0 до 2π) и нормировки с помощью множителя $1/4\pi$. Кроме того, была сделана допустимая для слабых полей замена: $\exp(\mu_0 E_{\text{лок}} \cos\theta/kT) \approx 1 + \mu_0 E_{\text{лок}} \cos\theta/kT$, так что задача свелась к вычислению $\overline{\cos\theta}_{\text{бесп}} = 0$ и $\overline{\cos^2\theta}_{\text{бесп}} = {}^1/_3$, где средние значения относятся к беспорядочному распределению частиц по ориентациям.

Подстановка (IV. 126) и (IV. 120) в (IV. 125) дает:

$$\vec{P} \approx \frac{N}{V}\left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right)\vec{E}_{\text{лок}} \approx \frac{N}{V}\left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right)\frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E}.$$

С учетом связи (IV. 115) между векторами $\vec{E}$ и $\vec{P}$ и того, что рассмотрение относится к статическому полю, находим:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right), \quad \text{(IV. 127)}$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость.

Формулой (IV. 127) пользуются для определения дипольных моментов молекул на основании измерения статической диэлектрической проницаемости газов и разбавленных растворов полярных веществ в неполярных. Однако к полярным жидкостям формула (IV. 127) неприменима, так как локальное поле в этом случае не передается выражением (IV. 120).

Помимо вкладов, учтенных в этой формуле, необходимо принять во внимание так называемое реактивное поле, связанное с действием полярной молекулы на самое себя через посредство окружающей среды: дипольная молекула в центре сферы поляризует окружающие молекулы и в результате возникает добавочное поле, действующее на центральную молекулу. С учетом реактивного поля для полярных жидкостей *Онзагером* получена следующая формула:

$$\frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0 (n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\frac{\mu_0^2}{3kT} \quad \text{(IV. 127a)}$$

(величина n^2 совпадает с диэлектрической проницаемостью при высоких частотах, вклад в которую дает только электронная поляризуемость).

Формула (IV 127а) достаточно хорошо описывает свойства слабо полярных жидкостей с диэлектрической проницаемостью в несколько единиц. Однако для сильно полярных и ассоциированных жидкостей (например, воды) она дает заниженные значения диэлектрической проницаемости. Допущения, заложенные в *модели Онзагера*, в этом случае оказываются слишком грубыми. Более строго диэлектрические свойства полярных жидкостей рассмотрены Кирквудом и другими авторами на основе молекулярно-статистического подхода с учетом корреляций в ориентациях молекул.

IV. 6. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

IV. 6.1. Типы фазовых равновесий

В однокомпонентных гетерогенных системах фазы не различимы по составу, но отличаются друг от друга по агрегатному состоянию, а твердые фазы могут иметь различное строение. Поэтому гетерогенные равновесия в однокомпонентных системах бывают четырех типов:

равновесие жидкость — пар (испарение, кипение);
равновесие твердое тело — жидкость (плавление);
равновесие твердое тело — газ (возгонка);
равновесие между двумя твердыми модификациями вещества (например, сера ромбическая — сера моноклиническая, олово серое — олово белое).

Состояние однокомпонентных систем однозначно определяется двумя параметрами, в качестве которых наиболее целесообразно выбирать давление и температуру. Число степеней свободы двухфазных однокомпонентных систем равно единице ($f = 1 - 2 + 2$). Следовательно, задание постоянного давления определяет температуру сосуществования фаз и наоборот, закрепление температуры сосуществования однозначно определяет давление паров над жидкостью или твердым телом. Графически зависимость p от T в однокомпонентной двухфазной системе изображается одной кривой.

Максимальное число фаз в однокомпонентной системе равно 3 ($f = 1 - 3 + 2 = 0$). Трехфазная система инвариантна. Строго определенные температура и давление одновременного существования вещества в трех фазах называются параметрами *тройной точки.*

IV. 6.2. Зависимость температуры сосуществования двух фаз от давления

Связь между приращениями давления и температуры сосуществования двух фаз дается *уравнением Клаузиуса — Клапейрона*, вывод которого основан на условиях термодинамического

равновесия между фазами *:

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)} \text{ и } \mu^{(1)} = \mu^{(2)}. \tag{IV. 128}$$

При изменении одного из параметров (p или T) химический потенциал компонента в каждой фазе должен изменяться. Однако, если это изменение происходит так, что равновесие между фазами сохраняется, то, очевидно, новые химические потенциалы фаз должны быть также равны друг другу. Последнее достигается лишь при условии равенства приращений обеих величин, т. е.:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}. \tag{IV. 129}$$

Как было сказано ранее (см. разд. I. 5.2), химический потенциал чистого вещества равен молярной энергии Гиббса (знак $\sim$ опущен)

$$\mu^{(1)} = G^{(1)}; \quad \mu^{(2)} = G^{(2)}; \tag{IV. 130}$$

и следовательно:

$$dG^{(2)} = dG^{(1)}. \tag{IV. 131}$$

Тогда, согласно (I. 48) получаем:

$$-S^{(1)}\,dT + V^{(1)}\,dp = -S^{(2)}\,dT + V^{(2)}\,dp. \tag{IV. 132}$$

В уравнении (IV. 132) экстенсивные величины S и V являются молярными. Из (IV. 132) следует:

$$dp/dT = [S^{(2)} - S^{(1)}]/[V^{(2)} - V^{(1)}] = \Delta S/\Delta V \quad \text{или}$$

$$dT/dp = [V^{(2)} - V^{(1)}]/[S^{(2)} - S^{(1)}] = \Delta V/\Delta S. \tag{IV. 133**}$$

Разности $V^{(2)} - V^{(1)} \equiv \Delta V$ и $S^{(2)} - S^{(1)} \equiv \Delta S$ обозначают изменение молярных объема и энтропии при переходе вещества из 1-й фазы во 2-ю. Пользуясь выражением (I. 36) для равновесных изотермических процессов можно записать:

$$\Delta S = Q/T, \tag{IV. 134}$$

где Q — молярная теплота перехода вещества из 1-й фазы во 2-ю.

В окончательном виде уравнение Клаузиуса — Клапейрона выглядит следующим образом:

$$dp/dT = Q/T\,\Delta V \quad \text{или} \quad dT/dp = T\,\Delta V/Q \tag{IV. 135}$$

Производная dp/dT описывает изменение давления пара над жидкостью или твердым телом при испарении и возгонке. Про-

---

* Здесь и далее условимся с целью единообразия обозначать индексом (2) фазу, устойчивую выше температуры сосуществования; индексом (1) — фазу, существующую ниже этой температуры [например, $\mu^{(2)}$ — химический потенциал компонента в паре; $\mu^{(1)}$ — химический потенциал компонента в жидкости]. Записывая равенство химических потенциалов, в случае однокомпонентной системы можно опустить индекс компонента при μ.

** В целях единообразия принято в качестве уменьшаемого в разностях $V^{(2)} - V^{(1)}$ и $S^{(2)} - S^{(1)}$ записывать величину молярных энтропии и объема второй (устойчивой выше T сосуществования) фазы.

изводная dT/dp характеризует изменение температуры сосуществования фаз при изменении внешнего давления на систему.

Рассмотрим теперь отдельно гетерогенные равновесия, в которых одна из фаз газообразная (испарение, возгонка). Если обозначить молярные теплоты испарения и возгонки через λ и σ, то для равновесий

жидкость — пар —

$$dp/dT = \lambda/T\,\Delta V \quad \text{и} \quad dT/dp = T\,\Delta V/\lambda \qquad \text{(IV. 136)}$$

твердое тело — газ —

$$dp/dT = \sigma/T\,\Delta V \quad \text{и} \quad dT/dp = T\,\Delta V/\sigma. \qquad \text{(IV. 137)}$$

Молярный объем газа больше молярного объема жидкости или твердого тела, поэтому

$$\Delta V > 0. \qquad \text{(IV. 138)}$$

Также положительны теплоты испарения и возгонки.

Следовательно, температура и давление сосуществования фаз меняются в этих случаях симбатно, т. е. при повышении температуры возрастает давление насыщенного пара над жидкой или твердой фазой, а при увеличении давления на систему повышается температура кипения или возгонки. Соответствующие изменения происходят при уменьшении параметров состояния.

Для нахождения давления насыщенного пара по температуре сосуществования фаз, или наоборот — температуры сосуществования по данным о давлении, уравнения (IV. 136) и (IV. 137) следует проинтегрировать. В принципе, возможно строгое интегрирование уравнений Клаузиуса — Клапейрона, но для этого необходимо знать $\Delta V = f(T)$ и $\lambda = f(T)$ или $\sigma = f(T)$, что требует большого числа трудно определяемых данных. Поэтому значительно чаще пользуются приближенным интегрированием, основанным на следующих допущениях:

считается, что молярный объем газа настолько превышает молярный объем жидкости или твердого тела, что последним вообще можно пренебречь, т. е. $\Delta V \approx V^{(2)}$;

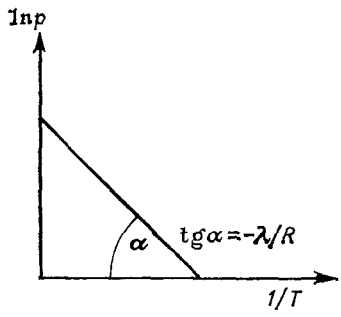
пар рассматривается, как идеальный газ, т. е. $V^{(2)} = RT/p$;

предполагается, что теплоты испарения или возгонки не зависят от температуры, т. е. $\lambda \neq f(T)$ или $\sigma \neq f(T)$.

Последнее допущение может быть принято лишь для не очень большого интервала температур. Интегрируя (IV. 136) и (IV. 137) при вышеуказанных предположениях получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{или} \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\sigma}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(IV. 139)}$$

Уравнения (IV. 139) позволяют рассчитать кривую зависимости p от T для определенного интервала температур и давлений, получив соотношение этих параметров в одном опыте. Если же известна связь между p и T для нескольких экспериментальных точек, то возможен расчет молярных теплот испарения или возгонки.



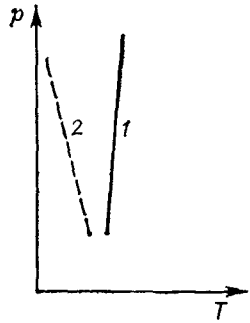


Рис. IV. 22. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры.

Рис. IV. 23. Возможные варианты зависимости температуры плавления от давления.

Для проверки экспериментальных данных о равновесии в однокомпонентных системах типа жидкость — пар или твердое тело — газ часто интегрированное уравнение Клаузиуса — Клапейрона применяется в несколько иной форме. Для этого от выражений (IV. 136) и (IV. 137) берется неопределенный интеграл:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R}\frac{1}{T} + \text{const} \quad \text{(IV. 140а)}; \qquad \ln p = -\frac{\sigma}{R}\frac{1}{T} + \text{const.} \quad \text{(IV. 140б)}$$

Нетрудно заметить, что выражения (IV. 140) являются уравнениями прямой в координатах $\ln p - (1/T)$ (рис. IV. 22). Если полученные в эксперименте данные укладываются на прямую, то это может служить свидетельством точности результатов опыта. Однако, если совпадение экспериментальных точек с прямой отсутствует, то это может указывать как на неправильность опытных данных, так и на неподчинение системы допущениям, принятым при интегрировании $[\lambda \neq f(T)]$.

При рассмотрении процессов плавления и перехода из одной твердой модификации в другую первостепенную роль играют производные температуры по давлению, характеризующие изменение температуры сосуществования жидкой и твердой или двух твердых фаз при изменении внешнего давления на систему. Если молярную теплоту плавления обозначить через ρ, то для равновесия жидкость — твердое тело получим:

$$dT/dp = T\,\Delta V/\rho. \qquad \text{(IV. 141)}$$

Для рассматриваемого процесса изменение молярного объема при переходе из одной фазы в другую ($\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$) бывает как положительным, что наблюдается для большинства веществ, так и отрицательным, что свойственно, например, воде. Поэтому в разных системах температура плавления при повышении давления может как возрастать (рис. IV. 23, кривая *1*), так и падать (кривая *2*). Поскольку значение ΔV при переходе твердого тела в жидкое обычно очень мало, то для смещения

температуры плавления необходимо весьма значительное изменение давления.

Приближенное интегрирование выражения (IV. 141) в предположении независимости от T величин ρ и ΔV, оправдывается в небольших интервалах температур:

$$\ln (T_2/T_1) = (\Delta V/\rho)(p_2 - p_1). \qquad \text{(IV. 142)}$$

Следует заметить, что рассуждение, приведенное выше для равновесия твердое тело — жидкость, справедливо также для процесса перехода твердых тел из одной модификации в другую.

IV. 7. РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ

Работа 1. Определение коэффициентов уравнения Антуана по экспериментальным p — T-данным

Даны экспериментальные давления пара над жидкостью $p_1, \ldots, p_n$ при температурах $t_1, \ldots, t_n$. Аппроксимировать зависимость p — T *уравнением Антуана*:

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t}, \qquad \text{(IV. 143)}$$

где A, B, C — параметры уравнения; t — температура, °С.

Применяя метод наименьших квадратов, найдем такие значения параметров, при которых сумма квадратов отклонений рассчитанных величин $\lg p_i$ от экспериментальных минимальна, т. е. минимальна функция:

$$F = \sum_{i=1}^{n} \left[\lg p_i - \left(A + \frac{B}{C + t_i}\right)\right]^2. \qquad \text{(IV. 144)}$$

Поскольку выражение в квадратных скобках формулы (IV. 144) линейно по параметрам A и B, поиск параметров удобно вести следующим образом: менять параметр C и для каждого фиксированного C отыскивать значения A и B, отвечающие минимуму функции (IV. 144). Задача сводится к одномерному поиску параметра C, а внутри процедуры варьирования C для каждого текущего C определяются оптимальные значения A и B.

Запишем уравнение для расчета A и B при заданном C, обозначив $y_i = \lg p_i$ и $x_i = -1/(C + t_i)$, выражение (IV. 144) представим в виде:

$$F = \sum_{i=1}^{n} [y_i - (A + Bx_i)]^2.$$

Условия минимума функции $F(A, B)$ следующие:

$$\partial F/\partial A = -2 \sum_{i=1}^{n} [y_i - (A + Bx_i)] = 0;$$

$$\partial F/\partial B = -2 \sum_{i=1}^{n} [y_i - (A + Bx_i)]\, x_i = 0,$$

что дает систему линейных уравнений:

$$An + B\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i; \quad A\sum_{x=1}^{n} x_i + B\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum_{j=1}^{n} x_i y_i. \quad \text{(IV. 145)}$$

Значения коэффициентов при A и B и свободные члены определены исходными данными $p_i - t_i$ и зависят от C. Решая систему уравнения (IV. 145), находим оптимальные значения A и B при заданном C. Соответствующие значения функции F обозначим $F^*(C)$.

Одномерный поиск параметра C, отвечающего минимуму функции $F^*(C)$, можно вести, изменяя C с некоторым шагом в направлении уменьшения величины $F^*(C)$. Если на каком-то шаге происходит увеличение F^*, то знак шага изменяется, а величина его уменьшается вдвое. Процедура продолжается до тех пор, пока шаг не станет меньше некоторой наперед заданной малой величины ε (допустим, 10^{-5}).

Найденный параметр C и соответствующие оптимальные значения A и B являются решением задачи, т. е. отвечают минимуму целевой функции (IV. 144).

В задаче предусматривается ввод следующих величин: число экспериментальных точек n; массив экспериментальных значений температуры и давления $t_1, \ldots, t_n$; $p_1, \ldots, p_n$; начальное значение C (≈ 200—300); начальный шаг изменения C (например, $d = 10$); наименьшее допустимое значение шага ε (при $d \leqslant \varepsilon$ поиск параметра C заканчивается).

На печать вывести: значения параметров A, B, C; рассчитанные значения $\lg p_i$ ($i = 1, \ldots, n$); величину F и среднее квадратичное отклонение рассчитанных значений $\lg p_i$ от экспериментальных, равное $(F/n)^{1/2}$.

Работа 2. Расчет равновесия жидкость — пар с помощью уравнения Редлиха — Квонга

Разработать алгоритм поиска равновесного давления и молярных объемов сосуществующих жидкости и пара при заданной температуре $T < T_{кр}$, считая, что к системе применимо уравнение Редлиха — Квонга (IV. 25).

I. Поиск осуществить следующим образом. Значения $V^{(ж)}$ и $V^{(п)}$ для заданных p, T находим как наименьший и наибольший корни кубического уравнения (IV. 25). Равновесное давление двухфазной системы рассчитаем методом итераций как такое значение p, при котором совпадают фугитивности жидой и газообразной фаз. Эти фугитивности, определяемые формально соотношением (IV. 46) с одинаковым выбором стандартного химического потенциала $\mu^\circ(T)$ для жидкости и пара, одинаковы в силу равенства химических потенциалов сосуществующих фаз. Для равновесных жидкостей и пара можно приравнять и коэффициенты фугитивности, которые найдем с помощью общего выражения (IV. 53) после подстановки в него

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V (V + b)}$$

и интегрирования.

Получим:

$$\ln\gamma = \ln\frac{f}{p} = \frac{b}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} - \ln\frac{V-b}{V} -$$

$$- \frac{a}{bRT^{3/2}}\ln\frac{V+b}{V} - \ln\left[\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)}\right].$$

Условие равновесия между фазами может быть записано в форме: $\ln\gamma^{(ж)} - \ln\gamma^{(п)} = 0$.

II. Выполнить расчет для конкретного неполярного вещества. Его параметры a, b найти, исходя из критических параметров и пользуясь соотношениями:

$$a = \Omega_a R^2 T_{кр}^{5/2}/p_{кр}; \quad b = \Omega_b RT_{кр}/p_{кр},$$

где

$$\Omega_a = [9(2^{1/3}-1)]^{-1} = 0{,}42748023; \quad \Omega_b = (2^{1/3}-1)/3 = 0{,}08664035.$$

Указание. Выбирая метод решения уравнения

$$V^3 - \frac{RT}{p}V^2 + [(a - b^2pT^{1/2} - bRT^{3/2})/pT^{1/2}]V - \frac{ab}{pT^{1/2}} = 0,$$

учтем, что при $T < T_{кр}$ оно имеет три действительных корня. Следовательно, для уравнения в неполном виде

$$y^3 + py + q = 0$$

$$p < 0 \qquad (p/3)^3 + (q/2)^2 < 0.$$

В этом случае удобным является тригонометрический метод, согласно которому:

$$y_1 = 2(|p|/3)^{1/2}\cos(\alpha/3); \quad y_{2,3} = -2(|p|/3)^{1/2}\cos(\alpha/3 \pm \pi/3);$$

где $\cos\alpha = -q/[2(|p|/3)^{3/2}]$.

При решении задачи удобно перейти к безразмерной переменной $V^* = V/b$. Кубическое уравнение $x^3 + cx^2 + dx + f = 0$ приводится к неполному виду путем подстановки: $x = y - c/3$; $p = -c^2/3 + d$; $q = 2(c/3)^3 - cd/3 + f$.

Работа 3. Расчет второго вириального коэффициента. Определение параметров потенциала Леннард-Джонса по данным о втором вириальном коэффициенте газа

Для газов, молекулы которых взаимодействуют согласно потенциалу Леннард-Джонса (II. 107), приведенный второй вириальный коэффициент $B^* = B/b$, где $b = {}^2/_3\pi N_{Ав}\sigma^3$, является универсальной функцией приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon$.

Путем подстановки потенциала (II. 107) в выражение для второго вириального коэффициента после некоторых преобразований, включая разложение экспоненты в ряд, можно провести интегрирование в аналитическом виде и получить:

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*[-(2j+1)/4]}, \qquad \text{(IV. 146)}$$

где $b^{(j)} = -\frac{2^{j+1/2}}{4j!}\Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right)$:

Значения первых тридцати коэффициентов $b^{(i)}$ приведены ниже:

i	$b^{(i)}$	i	$b^{(i)}$	i	$b^{(i)}$	i	$b^{(i)}$
0	1,7330010	8	—9,9286513	16	—3,387244	24	—2,0778030
1	—2,5636934	9	—4,1329383	17	—1,091339	25	—5,6376036
2	—8,665005	10	—1,6547753	18	—3,4305829	26	—1,5024114
3	—4,2728224	11	—6,3872683	19	—1,0530464	27	—3,9350796
4	—2,1662512	12	—2,3818733	20	—3,1597475	28	—1,0135315
5	—1,0682056	13	—8,5982461	21	—9,2768372	29	—2,5684633
6	—5,0545862	14	—3,0100597	22	—2,6673193	30	—6,4073832
7	—2,289012	15	—1,0236007	23	—7,5168046		

Расчет второго вириального коэффициента B конкретного газа, для которого параметры ε и σ известны, может быть выполнен следующим образом. Находим приведенную температуру $T^* = kT/\varepsilon$, отвечающую интересующей нас температуре T. По формуле (IV. 146) путем непосредственного суммирования вычисляем величину $B^*(T^*)$ и, наконец, определяем $B = B^* \times \times {}^2/_3\pi N_{\text{Ав}}\sigma^3$.

Задача I. Составить программу расчета величины B^* для произвольной заданной приведенной температуры T^* согласно выражению (IV. 146) с учетом двадцати членов ряда. Значение коэффициентов взять из приведенной выше табл. Провести расчеты для области значений T^* от 0,3 до 5,0 (величину T^* изменять с интервалом 0,2). Построить графнк зависимостн $\lg B^*$—$\lg T^*$.

Задача II. Составнть программу поиска параметров парного потенциала по экспериментальным данным о втором вириальном коэффициенте газа при нескольknх температурах, т. е. при наличии массивов данных $T_1, \ldots, T_m$; $B_1, \ldots, B_m$, где B_i — экспериментальное значение второго вириального коэффициента при T_i $(i = 1, \ldots, m)$. Используя один из методов оптимизации, нскать такие значення ε/k и b, которым отвечает мнинмальная велнчина

$$S = \sum_{i=1}^{m} [B_i(T_i) - B_{i\,\text{расч}}(T_i)]^2.$$

Задача III. Оцеиить параметры ε/k и σ для газов, перечисленных ниже, иа основанни помещенных там же экспериментальных данных B и T:

T, К	B, см³/моль			T, К	B, см³/моль
	Ar	N_2	CH_4		Xe
273,16	—21,45	—10,05	—53,62	298,2	—130,2
298,16	—15,76	—4,46	—43,26	348,2	—94,5
323,16	—11,24	—0,25	—34,58	373,2	—81,2
348,16	—7,25	3,38	—27,45	498,2	—39,1
373,16	—4,00	6,50	—21,26	548,2	—28,0
398,16	—1,18	9,21	—15,93	573,2	—23,5
423,16	1,38	11,51	—11,24		

Начальные значения параметров найти следующим графическим способом, которым иногда и ограничиваются при ориентировочной оценке параметров. Так как

$$\lg B = \lg B^* + \lg b; \quad \lg T = \lg T^* + \lg (\varepsilon/k),$$

то кривые $\lg B - \lg T$ и $\lg B^* - \lg T^*$ могут быть полностью совмещены друг с другом, *если потенциал* (6—12) годится *для рассматриваемой системы.* На основании экспериментальных данных построим кривую $\lg B - \lg T$ для газа и наложим полученный график на график зависимости $\lg B^* - \lg T^*$ из *Задачи 1.* Путем параллельного переноса совместим обе кривые [*полное* совмещение кривых подтверждает, что парные взаимодействия в системе могут быть описаны потенциалом (6—12)]. Для любых двух совмещенных точек кривых:

$$\lg B - \lg B^* = \lg b; \quad \lg T - \lg T^* = \lg (\varepsilon/k).$$

Приближенно можно оценить ε/k и b из значений критических параметров, учитывая, что для леннард-джонсовских флюидов справедливо:

$$\varepsilon/k \approx 0{,}77 T_{кр}; \quad b \approx 0{,}75 V_{кр}; \quad b\ (см^3) \approx 18{,}4\ [T_{кр}\ (К)/p_{кр}\ (атм)].$$

Работа 4. Расчет по методу Монте-Карло радиальной функции распределения для двумерного флюида твердых сфер

Объектом исследования является двумерная система, образованная твердыми непритягивающимися дисками диаметра σ. Потенциал взаимодействия между частицами имеет ту же форму (II. 104), что и для трехмерной системы твердых сфер. Потенциальная энергия рассматриваемого флюида равна нулю для всех конфигураций, при которых никакие диски друг с другом не перекрываются, и равна бесконечности, если перекрываются хотя бы два диска. Больцмановский множитель $\exp(-U_i/kT)$, определяющий вероятность i-й конфигурации для системы канонического ансамбля, в первом случае равен единице, во втором нулю. Следовательно, все конфигурации без перекрывания дисков равновероятны, и только они дают вклад в канонические средние. Температура на распределение вероятностей и конфигурационные свойства системы с заданными значениями V, N не влияет, $\bar{U} = 0$.

Реализация метода Метрополиса [см. (IV. 103)] для рассматриваемой системы очень простая. Генерируя на ЭВМ цепь случайных конфигураций, отбрасываем те из них, для которых

T, К	B, см³/моль	T, К	B, см³/моль	T, К	B, см³/моль
	Кг		Кг		Кг
110	—375	150	—200,7	300	—50,5
120	—308	170	—159,0	400	—22,0
130	—264	200	—116,9	500	—8,1
140	—229,5	250	—75,7	600	2,0

хотя бы у одной пары частиц $(k-l)$ $r_{kl}<\sigma$, и учитываем одинаковым образом все остальные конфигурации (конфигурации без перекрывания дисков) Непосредственное усреднение по таким конфигурациям дает каноническое среднее. Так, каноническое среднее $\bar{A}$ рассчитаем по формуле:

$$\bar{A}=\frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L}A_{(i)}, \qquad \text{(IV. 147)}$$

где L — общее число учтенных конфигураций; A_i — значение свойства для i-й конфигурации.

Пусть N частиц находятся в основной ячейке Монте-Карло размера a^2, где a — ребро ячейки. При оценке энергии межчастичных взаимодействий введем периодические граничные условия и будем учитывать взаимодействие k-й частицы основной ячейки с ближайшим к ней «образом» частицы l в основной или примыкающей ячейке. Это можно сделать, оперируя лишь координатами частиц из основной ячейки, которые и хранятся в памяти ЭВМ.

Расстояние между частицами l и k определяем по формуле:

$$r_{kl}=(x_k-x_l)^2+(y_k-y_l)^2. \qquad \text{(IV. 148)}$$

Находим разность x_k-x_l для частиц k и l основной ячейки. Если эта разность по абсолютной величине меньше $0{,}5a$, то она и подставляется в (IV. 148); в противном случае вместо нее подставляется величина $a-|x_k-x_l|$. Аналогично поступаем для координаты y.

Начальную конфигурацию можно задать произвольным образом, но так, чтобы никакие частицы не перекрывались. При $N=M^2$, где M — целое положительное число, удобно расположить частицы регулярно по узлам квадратной решетки. Новые конфигурации будем получать путем случайного изменения координат одной из частиц. Номер смещаемой частицы и величину смещения определяем выборкой на ЭВМ трех случайных чисел ξ_1, ξ_2, ξ_3 из интервала 0,1. Номер k смещаемой частицы найдем как целую часть величины $\xi_3 N+1$.

Новые координаты этой частицы составят $x_k+\xi_1 d$ и $y_k+\xi_2 d$, где x_k, y_k — старые координаты, d — максимальный шаг. Этот шаг обычно подбирают для исследуемой системы исходя из того, что число принимаемых новых конфигураций должно составлять около половины от общего числа генерированных. При изменении d за начальное значение можно принять, например $d=0{,}05\sigma$.

После смещения частицы k определяем новые расстояния между этой частицей и другими частицами $l=1, \ldots, N$; $l\neq k$, учитывая ближайший к частице k образ частицы l. Если обнаруживается, что для какой-то пары $r_{kl}<\sigma$, новая конфигурация отбрасывается, а исходная конфигурация учитывается повторно. Если при всех $l\neq k$ $r_{kl}\geqslant\sigma$, новая конфигурация принимается.

Для нее определяется интересующая нас характеристика системы A (или ряд характеристик); соответствующее значение учитывается в сумме (IV. 147).

Для нахождения радиальной функции распределения будем искать средние числа частиц в кольцах толщины Δr различного радиуса при условии, что в центре находится некая частица. Величину Δr зададим произвольно (допустим, $0{,}2\sigma$) и пронумеруем кольца в порядке возрастания r, начиная с наименьшего возможного значения $r=\sigma$. Для каждой учтенной конфигурации в качестве центральной выберем переместившуюся частицу. Пусть для нее ΔN_j — число соседей в j-м кольце ($j = 1, \ldots, m$), где m — номер последнего учитываемого кольца. Числа ΔN_j ($j = 1, \ldots, m$) образуют массив текущих значений чисел частиц в окружении центральной. Значения ΔN_j для данного j суммируются и определяются средние значения по серии из M конфигураций

$$\Delta \bar{N}_j = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^{M} \Delta N_{j(l)}$$

(число M задаем по желанию).

Рассчитываются также общие средние $\Delta \bar{N}_j^{\text{общ}}$ по всем конфигурациям (первые серии при этом не учитываются). Связь средних $\Delta \bar{N}_j$ с радиальной функцией распределения $g(r)$ следующая:

$$\Delta \bar{N}_j = g(r_j)\,(N/a^2) \cdot 2\pi r_j \Delta r,$$

что позволяет найти значения g для различных r.

Зависимость $g(r)$ представляется ступенчатой функцией — как следствие принятого способа разбиения окружающего пространства частицы на кольца конечной толщины Δr.

При расчетах целесообразно пользоваться относительными величинами, выражая расстояние в единицах σ.

Провести расчеты для заданных значений N, a, σ. Результаты расчета представить в виде графика $g(r)$. Для нескольких слоев построить зависимость $\Delta \bar{N}_j$ и $\Delta \bar{N}_j^{\text{общ}}$ от числа серий.

Глава V

БИНАРНЫЕ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Гомогенные системы

Гомогенную двух- или многокомпонентную систему, состав которой может непрерывно изменяться (по крайней мере, в некоторых пределах), называют раствором. Раствор, являющийся фазой переменного состава, может быть жидким, твердым или газообразным. Для определенности будем говорить о бинарных растворах.

Вещества, образующие раствор, при заданных T и p могут находиться в одинаковых или разных агрегатных состояниях. Взаимная растворимость ве-

ществ, агрегатное состояние которых одинаково, может быть полной или ограниченной. В первом случае при смешении компонентов в любых пропорциях образуются гомогенные растворы, область существования которых охватывает всю концентрационную шкалу мол. долей от 0 до 1.

При ограниченной взаимной растворимости компонентов растворы в некоторой области составов расслаиваются, т. е. образуют две фазы, одинаковые по агрегатному состоянию, но отличающиеся по концентрациям. Расслаиваться могут твердые, жидкие и газообразные растворы (последние — при высоких давлениях, как, например, в системах азот — аммиак, гелий — аммиак, вода — бутан и др.).

В многокомпонентных расслаивающихся растворах число равновесных фаз может быть больше двух. В том случае, когда растворенное вещество находится в другом агрегатном состоянии, чем растворитель (раствор твердого вещества или газа в жидкости, газа в твердом веществе и др.), область существования растворов простирается от чистого растворителя до состава, отвечающего насыщенному раствору.

В зависимости от состояния веществ в растворе выделяют растворы электролитов и неэлектролитов — *молекулярные растворы*. Растворы электролитов содержат ионы, образовавшиеся при диссоциации молекул растворенного вещества или при разъединении в среде растворителя ионов, уже имевшихся в кристалле. В растворах неэлектролитов заряженные частицы в сколько-нибудь ощутимых количествах отсутствуют.

Наличие заряженных частиц в растворах электролитов определяет ряд специфических черт этих систем и выделяет их в самостоятельный раздел физической химии. Однако многие физико-химические вопросы являются общими для растворов электролитов и неэлектролитов. В частности, это касается формального описания концентрационных зависимостей термодинамических функций, о котором пойдет речь в разд. V. 1. Однако основной материал настоящего раздела касается растворов неэлектролитов. Вопросы физической химии растворов электролитов рассмотрены в гл. VII.

V. 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СМЕСИ ГАЗОВ

V. 1.1. Парциальные молярные величины

Для определения состояния k-компонентной гомогенной системы требуется задать $k+1$ переменных (*число степеней свободы* или вариантность составляют $k+1$). Если в рассмотрение включается изменение массы системы, то число независимых переменных увеличивается на единицу и составляет $k+2$ (*полная вариантность* системы). Состояние системы и ее массу можно задать с помощью набора переменных T, p, n_1, ..., n_k или другим образом.

Пусть A — некоторая экстенсивная термодинамическая величина ($A = U, H, F, G, S, V, C_p, C_V$ и др.). Рассматривая ее как функцию $A(T, p, n_1, \ldots, n_k)$, определим *парциальную молярную величину* A_i соотношением *:

$$A_i = (\partial A/\partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} \qquad (V.1)$$

Величина A_i характеризует изменение функции A при добавлении к бесконечно большому количеству системы 1 моль i-го компонента в условиях постоянства T, p и чисел моль других

* Значок $n_{j\neq i}$ при производной указывает, что закреплены числа моль всех компонентов кроме i-го; значок n_j указывает на закрепление всех чисел моль $n_1, \ldots, n_k$.

компонентов. Поскольку речь идет об очень большой (в пределе бесконечно большой) системе, состояние ее при внесении 1 моль компонента остается неизменным (можно было бы рассматривать процесс добавления бесконечно малого количества i-го компонента к системе конечного размера, но перейти к изменению функции A в расчете на 1 моль добавляемого компонента i). При $x_i = 1$ парциальная молярная величина A_i обращается в молярную величину A для индивидуального вещества i.

В системе, содержащей несколько компонентов, величина A_i определяется не только природой i-го компонента, но и свойствами системы в целом по той причине, что молекулы i-го компонента взаимодействуют с молекулами других компонентов; в неявном виде величина A_i учитывает все изменения, происходящие в системе при внесении i-го компонента.

Парциальная молярная величина — функция состояния системы; вообще говоря, она зависит от $k+1$ переменных и может быть представлена как $A_i(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1})$.

Заметим, что производная от экстенсивной функции по числу моль i-го компонента является парциальной молярной величиной только в том случае, если выполняются условия закрепления переменных, указанные в соотношении (V. 1); так:

$$H_i = (\partial H/\partial n_i)_{T, p, n_j \neq i}; \quad V_i = (\partial V/\partial n_i)_{T, p, n_j \neq i};$$
$$S_i = (\partial S/\partial n_i)_{T, p, n_j \neq i}.$$

Химический потенциал компонента, как известно, может быть представлен производной от различных термодинамических функций [см. (I. 123а)]

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S, V, n_j \neq i} = (\partial H/\partial n_i)_{S, p, n_j \neq i} = (\partial F/\partial n_i)_{T, V, n_j \neq i} =$$
$$= (\partial G/\partial n_i)_{T, p, n_j \neq i},$$

но только последняя из записанных производных является парциальной молярной величиной ($\mu_i = G_i$).

Зависимость парциальных молярных величин от T и p определяется соотношениями, аналогичными тем, которые справедливы для соответствующих экстенсивных свойств. Так, из соотношений (I. 164б) после дифференцирования по числу моль i-го компонента при условии постоянства T, p и $n_{j \neq i}$ найдем:

$$(\partial \mu_i/\partial T)_{p, x_1, \ldots, x_{k-1}} = -S_i; \quad (\partial \mu_i/\partial p)_{T, x_1, \ldots, x_{k-1}} = V_i.$$

Экстенсивные свойства — однородные функции первой степени относительно массы системы. Если состояние системы фиксировано и происходит лишь изменение количества системы в t раз, то:

$$A(T, p, tn_1, \ldots, tn_k) = tA(T, p, n_1, \ldots, n_k).$$

По теореме Эйлера об однородных функциях находим:

$$A = \sum_{i=1}^{k} (\partial A/\partial n_i)_{T,\, p,\, n_j \neq i} n_i = \sum_{i=1}^{k} A_i n_i \qquad (V.2)$$

Например:

$$H = \sum_{i=1}^{k} H_i n_i; \quad V = \sum_{i=1}^{k} V_i n_i; \quad G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i \quad \text{и т. д.} \qquad (V.3)$$

Полный дифференциал от функции $A(T, p, n_1, \ldots, n_k)$ имеет вид:

$$dA = (\partial A/\partial T)_{p,\, n_j} dT + (\partial A/\partial p)_{T,\, n_j} dp + \sum_{i=1}^{k} A_i\, dn_i. \qquad (V.4)$$

В то же время согласно (V.2):

$$dA = \sum_{i=1}^{k} A_i\, dn_i + \sum_{i=1}^{k} n_i\, dA_i. \qquad (V.5)$$

Приравнивая выражения (V.4) и (V.5), получим уравнение, которое называют *обобщенным уравнением Гиббса — Дюгема*:

$$-(\partial A/\partial T)_{p,\, n_j} dT - (\partial A/\partial p)_{T,\, n_j} dp + \sum_{i=1}^{k} n_i\, dA_i = 0. \qquad (V.6)$$

При T, $p = \text{const}$:

$$\sum_{i=1}^{k} n_i\, dA_i = 0. \qquad (V.7)$$

В частном случае $A = G$ с учетом того, что $(\partial G/\partial T)_{p,\, n_j} = -S$; $(\partial G/\partial p)_{T,\, n_j} = V$, находим:

$$S\, dT - V\, dp + \sum_{i=1}^{k} n_i\, d\mu_i = 0. \qquad (V.8)$$

(*уравнение Гиббса — Дюгема*); при изотермо-изобарных изменениях состояния

$$\sum_{i=1}^{k} n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (V.9)$$

Применим записанные выше соотношения к системе, в которой $\sum_{i=1}^{k} n_i = 1$, т. е. $n_i = x_i$; $dn_i = dx_i$. В этом случае величина A является молярной. Поскольку масса системы закреплена, число независимо изменяющихся переменных составляет $k + 1$. За независимые выберем переменные T, p, x_1, ..., x_{k-1}; мол. доля k-го компонента выступает как зависимая переменная:

$$x_k = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i; \quad dx_k = -\sum_{i=1}^{k-1} dx_i. \qquad (V.10)$$

Молярную величину $\tilde{A}$ можно рассматривать как функцию $\tilde{A}(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1})$ (далее знак $\sim$ опущен):

$$dA = (\partial A/\partial T)_{p, x_j} dT + (\partial A/\partial p)_{T, x_j} dp + \sum_{i=1}^{k-1} (\partial A/\partial x_i)_{T, p, x_j \neq i, k} dx_i. \quad \text{(V. 11)}$$

В то же время уравнение (V. 4), записанное для молярной величины A, имеет следующий вид:

$$dA = (\partial A/\partial T)_{p, x_j} dT + (\partial A/\partial p)_{T, x_j} dp + \sum_{i=1}^{k} A_i dx_i =$$

$$= (\partial A/\partial T)_{p, x_j} dT + (\partial A/\partial p)_{T, x_j} dp + \sum_{i=1}^{k-1} (A_i - A_k) dx_i. \quad \text{(V. 11a)}$$

Сопоставляя (V. 11а) и (V. 11), находим:

$$(\partial A/\partial x_i)_{T, p, x_j \neq i, k} = A_i - A_k. \quad \text{(V. 12)}$$

Производная от молярной величины по мол. доле i-го компонента дает разность парциальных молярных величин i-го компонента и того компонента (k-го), мол. доля которого — зависимая переменная. В силу условий (V. 10) нельзя изменять мол. долю только одного компонента: при изменении мол. доли x_i и постоянстве других независимых переменных $x_{j \neq i, k}$ $dx_k = -dx_i$.

Производную (V. 12) можно приравнять изменению функции A в таком процессе, когда к бесконечно большой системе при T, $p = \text{const}$ добавляется 1 моль i-го компонента, а из нее изымается одновременно 1 моль k-го компонента. Соотношение (V. 12) для 1 моль системы примет вид:

$$A = \sum_{i=1}^{k} A_i x_i. \quad \text{(V. 13)}$$

Из формул (V. 12) и (V. 13) нетрудно получить соотношение

$$A_k = A - \sum_{i=1}^{k-1} x_i (\partial A/\partial x_i)_{T, p, x_j \neq i, k}, \quad \text{(V. 14)}$$

которым удобно пользоваться для расчета парциальных молярных величин, когда известна аналитическая зависимость $A(x_1, \ldots, x_{k-1})$. Для бинарной системы:

$$A_2 = A - x_1 (\partial A/\partial x_1)_{T, p}; \quad \text{(V. 15)}; \qquad (\partial A/\partial x_1)_{T, p} = A_1 - A_2. \quad \text{(V. 16)}$$

Записанные соотношения определяют простой графический метод нахождения парциальных молярных величин в бинарной системе (*метод отрезков*): касательная к кривой $A(x_1)$ при

T, p = const отсекает на осях ординат, отвечающих чистым компонентам 1 и 2, отрезки, равные парциальным молярным величинам A_i для соответствующих компонентов (рис. V. 1). Действительно:

$$DF/BF = DF = (\partial A/\partial x_1)_{T,\,p} = A_1 - A_2; \quad CE/DF = BE/BF = x_1.$$

откуда:

$$CE = x_1\,(\partial A/\partial x_1)_{T,\,p}; \quad GE = CG - CE = A - x_1\,(\partial A/\partial x_1)_{T,\,p} = A_2$$

Следовательно, $OB = A_2$; $DK = A_1$, что и требовалось доказать. Метод обобщается на трехкомпонентные системы.

Уравнение Гиббса — Дюгема при $n_i = x_i$ запишем для двухкомпонентной системы в изотермо-изобарных условиях:

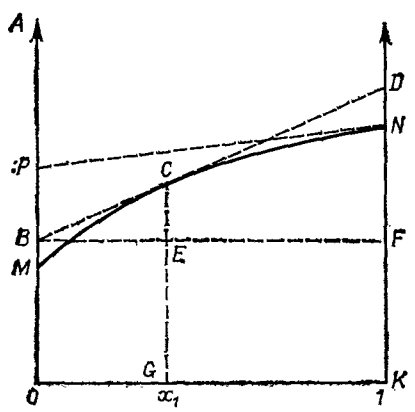
$$x_1\,dA_1 + x_2\,dA_2 = 0. \qquad \text{(V. 17)}$$

Для химических потенциалов:

$$x_1\,d\mu_1 + x_2\,d\mu_2 = 0; \quad d\mu_2 = -\frac{x_1}{1 - x_1}\,d\mu_1. \qquad \text{(V. 18)}$$

Из соотношения Гиббса — Дюгема следует, что при T, p = = const парциальные молярные величины A_1 и A_2 в бинарной системе (и, в частности, μ_1, μ_2) изменяются в противоположных направлениях; если на одной из кривых, например $A_1(x_1)$ имеется максимум, то на кривой $A_2(x_1)$ при том же составе должен быть минимум (рис. V. 2).

Уравнение Гиббса — Дюгема позволяет рассчитать A_2, если известна зависимость $A_1(x_2)$. Так, на основании экспериментальных данных о концентрационной зависимости химического потенциала одного из компонентов (1) можно определить зави-



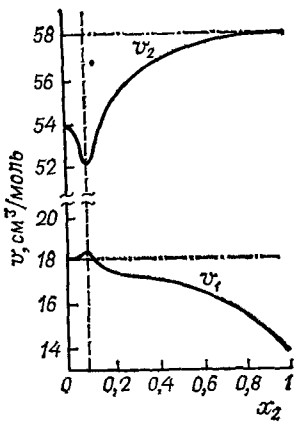


Рис. V. 1. Графический метод определения парциальных молярных величин.

Рис. V. 2. Парциальные молярные объемы компонентов в системе вода (1) — этанол (2) при 20 °С.

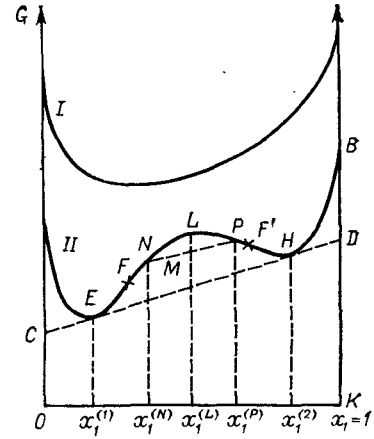


Рис. V. 3. Зависимость $G(x_1)$ для растворов, гомогенных во всей области концентраций (*I*), и для расслаивающихся растворов (*II*).

симость от состава химического потенциала компонента (2):

$$\mu_2(x_1) - \mu_2(x_1') = -\int_{x_1'}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1}\, d\mu_1,$$

где x_1' и x_1 — два состава раствора.

Если в эксперименте определяются оба химических потенциала, то соотношение (V. 18) может служить для проверки данных на термодинамическую согласованность.

Важная сторона анализа концентрационных зависимостей термодинамических функций — проверка их на выполнение условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния системы (см. разд. I. 7.3). В соответствии с этими условиями для устойчивой системы:

$$(\partial\mu_i/\partial n_i)_{T,\,p,\,n_j\neq i} \geqslant 0. \qquad \text{(V. 19)}$$

В случае бинарной системы:

$$(\partial\mu_1/\partial x_1)_{T,\,p} \geqslant 0; \quad (\partial\mu_2/\partial x_1)_{T,\,p} \leqslant 0. \qquad \text{(V. 20)}$$

Равенство производных нулю наблюдается на границе устойчивости. При нарушении неравенств (V. 19) и (V. 20) однородный раствор не может существовать, состояние его лабильно; происходит расслоение раствора, разделение на фазы, отличающиеся по составу.

Условия устойчивости системы относительно непрерывных концентрационных изменений состояния могут быть записаны через энергию Гиббса. Для устойчивого раствора необходимо выполнение следующего неравенства:

$$(\partial^2 G/\partial x_i^2)_{T,\,p,\,x_j\neq i,\,k} \geqslant 0. \qquad \text{(V. 20а)}$$

Рассмотрим кривые $G(x_1)$ при T, $p = \text{const}$ для бинарного раствора, гомогенного во всей области составов, и в случае ограниченной взаимной растворимости компонентов (рис. V. 3). На примере графиков $G(x_1)$ проиллюстрируем условие устойчивости (V. 20а) и некоторые другие соотношения, приведенные в настоящем разделе. Для чистого компонента величина G совпадает с химическим потенциалом: $G(x_1 = 1) = \mu_1^0$; $G(x_1 = 0) = \mu_2^0$. Касательная к кривой $G(x_1)$ при произвольном значении x_1 отсекает на осях $x_1 = 1$ и $x_1 = 0$ отрезки, равные химическим потенциалам μ_1 и μ_2 в растворе: $(\partial G/\partial x_1)_{T,\,p} = \mu_1 - \mu_2$. Заметим,

что кривая $G(x_1)$ подходит к осям ординат, отвечающим чистым компонентам, имея вертикальную касательную, поскольку $\lim_{x_i \to 0} \mu_i = -\infty$.

В самопроизвольном процессе смешения (взаимного растворения) компонентов при T, $p = \text{const}$ энергия Гиббса, в соответствии с принципом равновесия, должна понижаться (устойчивому состоянию системы при заданных T, p, n_1, ..., n_k отвечает минимальное значение G). Поэтому значение G для раствора всегда ниже, чем значение, отвечающее простой сумме энергий Гиббса чистых компонентов, взятых в соответствующих количествах; кривая $G(x_1)$ лежит ниже прямой, соединяющей точки чистых компонентов.

Неравенство (V.20а) есть требование относительно кривизны кривой $G(x_1)$. Для растворов, гомогенных во всей области составов, кривизна при любых $0 \leqslant x_1 \leqslant 1$ положительна (рис. V.3, кривая *I*). Отрицательные значения производной $(\partial^2 G/\partial x_1^2)_{T,p}$ отвечают лабильным состояниям, неустойчивым даже относительно бесконечно малых изменений состояния. На рис. V.3 кривая *II* — это участок FF' между точками перегиба F и F'. В лабильной области разделение однородной системы [состава $x_1^{(L)}$, например] на две примыкающие фазы (состава $x_1^{(N)}$ и $x_1^{(P)}$) приводит к уменьшению энергии Гиббса. Суммарная энергия Гиббса фаз лежит на прямой NP и при брутто-составе $x_1^{(L)}$ представляется точкой M. Эта точка оказывается ниже точки L, изображающей энергию Гиббса однородной системы.

Процесс разделения однородной системы на части разного состава, начавшийся из-за флуктуационных изменений, продолжается самопроизвольно и приводит к образованию двух фаз, конечным образом отличающихся по составу (составы фаз $x_1^{(1)}$ и $x_1^{(2)}$). Точки перегиба F и F' определяют границу между лабильными и метастабильными состояниями. Граница между метастабильными и стабильными состояниями представляется точками E и H и отвечает составам равновесных фаз. Эти точки найдем, проведя общую касательную к двум ветвям кривой $G(x_1)$, лежащим по разные стороны от лабильной области (касательная для двух составов, отвечающих равновесным фазам, должна быть общей, так как химические потенциалы компонентов в сосуществующих равновесных фазах равны).

При описании концентрационных зависимостей термодинамических свойств разбавленных растворов для растворенного вещества (компонент 2) вводят иногда так называемые кажущиеся молярные величины. Для некоторого свойства A ($A = H$, V и др.) обозначим эту величину через Φ_A и определим следующим соотношением:

$$A = n_1 A_1^0 + n_2 \Phi_A, \qquad \text{(V.21)}$$

где величина A относится к раствору, содержащему n_1 моль растворителя (1) и n_2 моль растворенного вещества (2); A_1^0 — молярное значение A для чистого растворителя (сравним с выражением $A = n_1A_1 + n_2A_2$, в котором стоят парциальные молярные величины A_1 и A_2).

В применении к энтальпии соотношение (V.21) запишется следующим образом:

$$H = n_1H_1^0 + n_2\Phi_H,$$

где Φ_H — кажущаяся молярная энтальпия растворенного вещества.

Кажущиеся и парциальные молярные величины совпадают в общем случае только для предельно разбавленного раствора, где $A_1 = A_1^0$; $\lim\limits_{x_2 \to 0} \Phi_A = \lim\limits_{x_2 \to 0} A_2 = A_2^*$ (на рис. V.1 значение A_2^* представлено отрезком OP).

V.1.2. Функции смешения

Функцией смешения ΔA^m называют изменение термодинамической функции A при образовании раствора из чистых компонентов. Этими величинами характеризуют процесс смешения обычно тогда, когда раствор и все чистые компоненты находятся в одинаковом агрегатном состоянии и свойства раствора изучаются в широкой области концентраций. Рассматривают процесс смешения в изотермо-изобарных или изотермо-изохорных условиях. Для конденсированных систем наибольший интерес представляют функции смешения при постоянном давлении. Молярное значение этих функций определяется соотношением (знаки $\sim$ опущены):

$$\Delta A^m = A(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1}) - \sum_{i=1}^{k} x_i A_i^0(T, p), \qquad \text{(V.22)}$$

где $A_i^0 = A(T, p, x_i = 1)$ — значение функции A для чистого компонента i при заданных T и p.

Очевидно, для чистых компонентов $\Delta A^m = 0$ (рис. V.4).

Парциальная молярная функция смешения есть:

$$\Delta A_i^m = A_i(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1}) - A_i^0(T, p). \qquad \text{(V.23)}$$

Например, $\Delta G_i^m = \Delta\mu_i^m = \mu_i - \mu_i^0$. Функции ΔA^m и ΔA_i^m связаны соотношениями, аналогичными соотношениям (V.12)—(V.14):

$$\Delta A^m = \sum_{i=1}^{k} x_i \Delta A_i^m; \qquad \text{(V.24)} \qquad \left(\partial \Delta A^m / \partial x_i\right)_{T, p, x_{j \neq i,k}} = \Delta A_i^m - \Delta A_k^m; \qquad \text{(V.25)}$$

$$\Delta A_k^m = \Delta A^m - \sum_{i=1}^{k-1} x_i \left(\partial \Delta A^m / \partial x_i\right)_{T, p, x_{j \neq i,k}}. \qquad \text{(V.26)}$$

Графически величины ΔA_i^m могут быть определены по методу отрезков (см. рис. V.4).

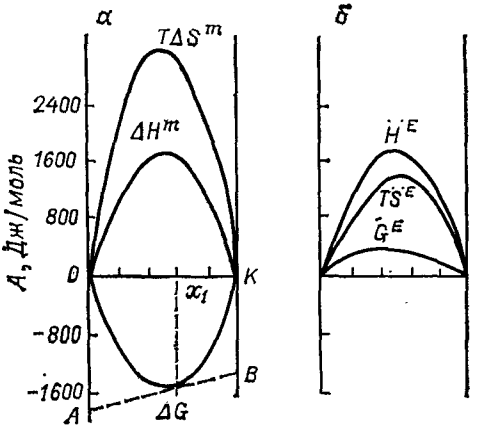


Рис. V. 4. Термодинамические функции смешения (*а*) и избыточные функции (*б*) в системе метилэтилкетон(1) — вторичный бутиловый спирт (2) при 60 °С.

Отрезки BK и $A0$ представляют значения $\Delta\mu_1^m$ и $\Delta\mu_2^m$ для состава $x_1=0{,}6$.

Если исследуется ограниченная область составов растворов, где один из компонентов (1) выступает как растворитель, а второй (2) как растворенное вещество, то для характеристики изменения энтальпии при образовании раствора нередко пользуются следующими величинами:

интегральная молярная энтальпия растворения $\Delta H^{\text{инт}}_{\text{раств}} = \Delta H^m/n_2$, т. е. энтальпия образования раствора из чистых компонентов (энтальпия смешения), пересчитанная на 1 моль растворенного вещества;

дифференциальная молярная энтальпия растворения $H_2 - H_2^0$ — приращение энтальпии при добавлении 1 моль чистого растворенного вещества к бесконечно большому количеству раствора;

дифференциальная молярная энтальпия разбавления $H_1 - H_1^0$, равная приращению энтальпии при добавлении 1 моль растворителя к бесконечно большому количеству раствора;

относительные парциальные молярные энтальпии в несимметричной системе отсчета, равные $H_1 - H_1^0$ для растворителя и $H_2 - H_2^*$ для растворенного вещества, где $H_2^* = \lim\limits_{x_2 \to 0} H_2$ — парциальная молярная энтальпия этого вещества в предельно разбавленном растворе;

относительная кажущаяся молярная энтальпия растворенного вещества $\Phi_H - \Phi_H^*$, где $\Phi_H^* = \lim\limits_{x_2 \to 0} \Phi_H = H_2^*$.

V. 1.3. Смеси идеальных газов

Рассмотрим газ из k компонентов, в котором взаимодействием между частицами можно пренебречь. Пусть N_1 частиц сорта 1, ..., N_k частиц сорта k находится в объеме V при температуре T. Статистическая сумма такого k-компонентного идеального газа представится выражением:

$$Z(T, V, N_1, \ldots, N_k) = \prod_{i=1}^{k} Q_i^{N_i}/N_i!, \qquad \text{(V. 27)}$$

где $Q_i = Q_i(T, V)$ — статистическая сумма молекулы сорта i, определяемая формулами (II. 54), (II. 57а), (II. 64).

Форма зависимости величины Q_i от объема вытекает из выражения:

$$Q_i = \frac{q_i^0 V}{RT} \exp(-\mathscr{E}_{i\,0}/kT), \qquad \text{(V. 28)}$$

где $\mathscr{E}_{i\,0}$ — нулевая энергия молекулы i, $q_i^\circ = q_i^\circ(T)$ — стандартная статистическая сумма.

Учитывая общую связь между давлением и статистической суммой Z [см. (II. 33)], найдем:

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i; \quad p_i = N_i kT/V = x_i p. \qquad \text{(V. 29)}$$

Следовательно:

общее давление p смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_i компонентов, причем парциальное давление совпадает с давлением чистого газа i плотности $\rho_i = N_i/V$ — *закон Дальтона.*

С помощью выражений (II. 27)—(II. 29) и общих статистико-термодинамических формул нетрудно убедиться, что парциальная молярная функция A_i ($A_i = F_i$, S_i, G_i и др.) для компонента i смеси идеальных газов совпадает со значением функции A_i^0 для чистого газа плотности N_i/V:

$$A_i(T, N_1/V, \ldots N_k/V) = A_i^0(T, N_i/V).$$

(Заметим, однако, что $V_i = V$).

Химический потенциал i-го компонента представится как:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \qquad \text{(V. 30)}$$

где $\mu_i^\circ(T)$ — стандартный химический потенциал, равный химическому потенциалу чистого идеального газа i при единичном давлении; связь стандартного химического потенциала со стандартной статистической суммой молекулы определяется выражением (II. 73).

Молярное изменение энергии Гиббса при изотермическом смешении идеальных газов определится в виде:

$$\Delta G^m = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i - \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i'(x_i = 1) = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln(p_i/p_i^0). \qquad \text{(V. 31)}$$

Здесь p_i и μ_i — парциальное давление и химический потенциал i-го компонента газовой смеси; p_i^0 и μ_i' — давление и химический потенциал чистого газа i.

Для изотермо-изобарного процесса смешения

$$p_1^0 = p_2^0 = \ldots = p_k^0 = p \qquad \text{(V. 32)}$$

(p — давление смеси). При этом:

$$p_i^0 = N_i kT/V_i^0; \quad p = NkT/V, \qquad \text{(V. 33)}$$

где V_i^0 — объем газа i до смешения; V — объем смеси; $N = \sum_{i=1}^{k} N_i$ — общее число частиц в системе.

Равенства (V.32), очевидно, выполняются тогда, когда:

$$V_i^0/V = N_i/N = x_i. \tag{V.34}$$

Таким образом, если до смешения молекулы сорта i двигались в объеме V_i^0, то после смешения для них доступен бо́льший объем $V = \sum_{i=1}^{k} V_i^0$. Процесс смешения можно представить следующим образом. В исходном состоянии чистые газы, имеющие одинаковые давления и занимающие объемы $V_1^0, \ldots, V_k^0$ $(V_1^0 : V_2^0 : \ldots : V_k^0 = N_1 : N_2 : \ldots : N_k)$, разделены перегородками. Смешение наступает после удаления перегородок при сохранении общего объема системы. Поскольку $p_i = x_i p = x_i p_i^0$; $p_i/p_i^0 = x_i$, из формулы (V.31) для изотермо-изобарного процесса смешения получим:

$$\Delta G^m = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i < 0; \tag{V.35}$$

$$\Delta S^m = -(\partial \Delta G^m/\partial T)_p = -R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i > 0; \tag{V.36}$$

$$\Delta H^m = 0; \quad \Delta V^m = 0. \tag{V.37}$$

Увеличение энтропии (уменьшение энергии Гиббса) при изотермо-изобарном смешении газов обусловлено изменением статистических сумм молекул вследствие увеличения объема, доступного для движения молекул (от V_i^0 для молекул сорта i до V). Однако энтропия системы в рассмотренном изотермо-изобарном процессе изменяется лишь в том случае, если смешиваемые газы образованы разными частицами. При удалении перегородки между газами из одинаковых частиц энтропия не изменяется:

$$S(T, p, N_1 + N_2) = S_1(T, p, N_1) + S_2(T, p, N_2),$$

что выражает аддитивность этой функции.

Это принципиальное различие в энтропийных характеристиках процесса смешения разных и одинаковых частиц, известное как *парадокс Гиббса*, объясняется неразличимостью тождественных частиц. Хотя статистические суммы молекул после удаления перегородки изменяются вследствие изменения объема, статистическая сумма системы в целом остается неизменной, поскольку одновременно происходит изменение множителя, учитывающего неразличимость тождественных частиц: $1/N_1!N_2!$ для начального состояния и $1/(N_1 + N_2)!$ для конечного.

V. 1.4. Смеси реальных газов

Смеси реальных газов описываются такими же уравнениями состояния, как и чистые газы, с той лишь разницей, что параметры уравнений для смеси зависят от состава. Так, параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для бинарной смеси обычно представляют в виде

$$\begin{aligned} a &= a_{1\,1}x_1^2 + 2a_{1\,2}x_1x_2 + a_{2\,2}x_2^2; \\ b &= b_{1\,1}x_1^2 + 2b_{1\,2}x_1x_2 + b_{2\,2}x_2^2, \end{aligned} \qquad \text{(V. 38)}$$

где $a_{i\,i}$ и $b_{i\,i}$ — параметры чистых компонентов; постоянные $a_{1\,2}$ и $b_{1\,2}$ характеризуют взаимодействия между разнородными молекулами; их приближенно оценивают с помощью следующих комбинационных правил:

$$a_{1\,2} = (a_{1\,1}a_{2\,2})^{1/2}; \quad b_{12}^{1/3} = 1/2\left(b_{1\,1}^{1/3} + b_{2\,2}^{1/3}\right) \qquad \text{(V. 39)}$$

[результат применения комбинационных правил (II. 108) Лоренца — Бертло для параметров $\varepsilon_{1\,2}$ и $\sigma_{1\,2}$ — потенциала взаимодействия].

Вириальное уравнение состояния газовой смеси представится в форме

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T, x_1)}{\widetilde{V}} + \ldots, \qquad \text{(V. 40)}$$

где

$$B(T, x_1) = B_{1\,1}(T)\,x_1^2 + 2B_{1\,2}(T)\,x_1(1 - x_1) + B_{2\,2}(T)(1 - x_1)^2. \qquad \text{(V. 41)}$$

Вириальные коэффициенты $B_{i\,i}$ ($i = 1, 2$) относятся к чистым компонентам. Смешанный вириальный коэффициент $B_{1\,2}$ обусловлен взаимодействиями между разнородными молекулами, связь его с потенциалом парного взаимодействия $u_{1\,2}$ определена формулой, аналогичной формуле (IV. 33).

Зависимость химического потенциала компонента реальной газовой смеси от давления может быть найдена при интегрировании соотношения $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,\,x_i} = V_i$, где V_i — парциальный молярный объем i-го компонента смеси. С учетом того, что при $p \to 0$ $\mu_i \to \mu_{i\,\text{ид}}$, получим:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i + \int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p}\right) dp. \qquad \text{(V. 42)}$$

где μ_i° — стандартный химический потенциал, равный химическому потенциалу гипотетического чистого идеального газа i при единичном давлении $p_i = x_i p$.

Формула (V. 42) позволяет рассчитать химические потенциалы компонентов в реальной газовой смеси, если для этой смеси известно уравнение состояния. Зависимость химического потенциала от давления и состава реальной газовой смеси может быть представлена формально через фугитивность компонента f_i:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i, \qquad \text{(V. 43)}$$

где $f_i = f_i(T, p, x_1, \ldots, x_k)$, стандартный химический потенциал $\mu_i^\circ(T)$ определяется так же, как в выражении (V.42), т. е. относится к идельному газу прн единичном давленин; $\lim\limits_{p\to 0} f_i = p_i$.

Коэффицнент фугитивностн есть:

$$\gamma_i = f_i/p_i = f_i/px_i; \quad \lim_{p\to 0} \gamma_i = 1. \tag{V.44}$$

Сопоставляя выражения (V.42) и (V.43), находим:

$$\ln f_i = \ln p_i + \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p}\right) dp. \tag{V.45}$$

По этой формуле рассчитывают фугитивности компонентов, исходя из уравнения состояния газовой смеси.

Приращение химнческого потенциала при изотермическом смешении газов представнтся выражением:

$$\Delta\mu_i^m = RT \ln \left(f_i/f_i^0\right), \tag{V.46}$$

где f_i — фугнтнвность i-го компонента смеси; f_i^0 — фугнтивность чистого газа.

Если смешение изотермо-изобарное, то:

$$f_i = \gamma_i p x_i; \quad f_i^0 = \gamma_i^0 p; \tag{V.47}$$

$$\Delta\mu_i^m = RT \ln \left(\gamma_i x_i/\gamma_i^0\right). \tag{V.48}$$

Коэффициенты фугитнвности γ_i и γ_i^0 относятся к компоненту i в смеси и в чистом состоянии прн одинаковом давлеини p.

Рассмотрим смесь реальных газов, близких по характеристикам межмолекулярного взаимодействия. В случае равенства потенциалов взаимодействия $u_{1\,1}$, $u_{2\,2}$ и $u_{1\,2}$ для чистых газов и смеси при заданных температуре и плотности одинаковыми оказываются все обусловленные межмолекулярными взаимодействиями вклады в термодинамические функции. Проиллюстрнруем это, основываясь на уравнении состояния (V.40) с учетом второго вириального коэффициента. Одинаковые потенциалы взаимодействия дают одинаковые вириальные коэффициенты $B_{1\,1}$, $B_{1\,2}$ и $B_{1\,2}$ [связь между u_{ij} и B_{ij} определена формулой (IV.33)]. Из выражения (V.41) получим, что вириальный коэффициент B смеси от состава не зависит и совпадает с вириальными коэффициентами чистых газов 1 и 2. Поэтому при одинаковых T, p совпадают молярные объемы чистых газов (V_i^0) и смеси (V): $\Delta V^m = 0$. Отсюда:

$$\Delta V_i^m = V_i - V_i^0 = 0; \quad V_i = V_i^0, \tag{V.49}$$

т. е. парциальный молярный объем i-го компонента смеси равен молярному объему чистого газа i при том же давлении. В этом случае формула (V.45) дает $f_i/p_i = f_i^0/p_i^0$ или:

$$\gamma_i = \gamma_i^0. \tag{V.50}$$

С учетом равенств (V.47) можно записать:

$$f_i(p, x_i) = x_i f_i^0(p). \qquad \text{(V.51)}$$

Для функций смешения получим:

$$\Delta\mu_i^m = RT \ln x_i; \quad \Delta G^m = RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i; \qquad \text{(V.52)}$$

$$\Delta S^m = -(\partial \Delta G^m/\partial T) = -R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i; \quad \Delta H^m = \Delta G^m + T\Delta S^m = 0;$$

$$\Delta V^m = 0 \quad \text{(что отмечалось ранее).}$$

Совокупность уравнений (V.51) и (V.52) характеризует термодинамические свойства идеальной газовой смеси. Функции смешения для нее такие же, как для смеси идеальных газов; однако понятия «идеальная газовая смесь» и «смесь идеальных газов» не равнозначны; идеальная газовая смесь может быть образована и реальными газами, с коэффициентами фугитивности, отличными от единицы. Как уже отмечалось, реальные газы образуют идеальную смесь, строго говоря, в том случае, если одинаковы потенциалы для всех имеющихся в системе типов взаимодействия. Однако рассмотренными соотношениями пользуются иногда для приближенных оценок свойств газовых смесей произвольного типа. Выражения (V.50) и (V.51) известны под названием *правила Льюиса*, которое можно сформулировать следующим образом:

коэффициент фугитивности γ_i компонента газовой смеси равен коэффициенту фугитивности γ_i^0 чистого газа i при давлении p, равном общему давлению смеси.

При количественных расчетах фугитивностей основываются на соотношении (V.45) и уравнении состояния газовой смеси.

V.2. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

V.2.1. Идеальные и разбавленные растворы

Идеальным обычно называют раствор, в котором зависимость химических потенциалов компонентов от состава имеет следующий вид:

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \qquad \text{(V.53)}$$

где $\mu_i^0(T, p)$ — химический потенциал чистой жидкости i при рассматриваемых температуре и давлении.

Функции смешения идеального раствора определяются формулами (V.52). Парциальное давление пара компонентов идеального раствора подчиняется *закону Рауля*:

$$p_i = x_i p_i^0, \qquad \text{(V.54)}$$

где p_i^0 — давление насыщенного пара чистой жидкости i при заданной температуре.

Закон Рауля следует из зависимости (V.53) и условий равновесия $[\mu_i^{ж} = \mu_i^{п}]$ между раствором (жидкостью) и паром; предполагается при этом, что пар ведет себя как идеальный газ. Действительно:

для раствора —

$$\mu_i^{\circ}(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^{(ц)} = \mu_i^{\circ (ц)}(T) + RT \ln p$$

для чистой жидкости —

$$\mu_i^{\circ}(T, p) = \mu_i^{\circ (ц)}(T) + RT \ln p_i^0.$$

Отсюда $RT \ln x_i = RT \ln (p_i/p_i^0)$ и получаем выражение (V.54).

В случае неидеального газа закон Рауля принимает форму:

$$f_i = x_i f_i^0, \qquad \text{(V.54а)}$$

где f_i и f_i^0 — фугитивности i-го компонента раствора и чистой жидкости i.

Иногда определение идеального раствора связывают именно с выполнением для его компонентов закона Рауля. Однако, вообще говоря, не имеет значения, какое из соотношений (V.53) или (V.54) принять за исходное, поскольку эти соотношения вытекают одно из другого и дают функции смешения (V.52). Функции смешения при T, $p = \text{const}$ оказываются одинаковыми для идеального жидкого раствора, идеальной газовой смеси и для смеси идеальных газов. Энергетические изменения при образовании идеального раствора являются нулевыми, изменяются только энтропийные характеристики. Подобное поведение систем взаимодействующих частиц, как уже отмечалось при рассмотрении идеальных смесей реальных газов, возможно лишь в случае совпадения потенциалов взаимодействия пар всех типов (для бинарного раствора 1—2 это пары 1—1, 2—2 и 1—2). Для жидких растворов требование одинаковости потенциалов $u_{1\,1}$, $u_{2\,2}$ и $u_{1\,2}$, как условия идеальности смеси, является более жестким, чем для смесей реальных газов, поскольку межмолекулярные взаимодействия с увеличением плотности системы играют все бóльшую роль.

Таким образом, условием образования идеального раствора является близость молекулярных свойств компонентов. Эти условия выполняются, в частности, для систем, компоненты которых отличаются лишь по изотопному составу (CH_3COOH—CD_3COOD, например), для смесей некоторых изомеров (пентан—изопентан), оптических изомеров и др.

Для идеального раствора выражение (V.53) справедливо во всей области составов. Для реальных растворов эти зависимости выполняются лишь как предельная закономерность при высоких разбавлениях. Рассмотрим раствор 1—2 при $x_2 \to 0$ (предельно разбавленный раствор компонента 2 — растворенного вещества в компоненте 1 — растворителе). В таком растворе

молекулы 2, находясь в среднем на очень больших расстояниях друг от друга, практически не взаимодействуют между собой. Каждая молекула растворенного вещества имеет в своем окружении только молекулы растворителя; в растворе наблюдаются лишь взаимодействия 1—1 и 1—2. Добавляемые молекулы вещества 2, пока раствор остается предельно разбавленным и взаимодействия 2—2 не проявляются, попадают в среднем в одинаковые условия взаимодействия с окружением. Каждая вновь добавляемая молекула вносит такой же вклад в среднюю энергию системы, объем и др., как и предыдущая. Парциальные энергетические характеристики раствора остаются неизменными и концентрационная зависимость химических потенциалов компонентов определяется чисто энтропийным вкладом $RT \ln x_i$, как и в случае идеального раствора. Таким образом, при $x_2 \to 0$

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \approx \mu_1^0(T, p) - RTx_2, \qquad (V.55)$$

Нами учтено, что $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$; $\mu_1^0(T, p)$ — химический потенциал чистого растворителя;

$$\mu_2 = \mu_2^*(T, p) + RT \ln x_2. \qquad (V.56)$$

Так как зависимости (V.55) и (V.56) в общем случае распространяются лишь на узкую концентрационную область вблизи чистого компонента 1, величину μ_2^* нельзя приравнять химическому потенциалу чистой жидкости 2:

$$\mu_2^*(T, p) = \lim_{x_1 \to 0} (\mu_2 - RT \ln x_2), \qquad (V.57)$$

где величина μ_2^* — химический потенциал гипотетической чистой жидкости, в которой компонент 2 обладает теми же парциальными молярными энергетическими свойствами, что и в предельно разбавленном растворе. Для идеального раствора $\mu_2^*(T, p) = \mu_2^0(T, p)$.

Из условия равенства химических потенциалов компонентов в растворе и паре найдем, что парциальное давление пара растворителя при предельном разбавлении подчиняется закону Рауля. Для растворенного вещества

$$\mu_2^*(T, p) + RT \ln x_2 = \mu_2^{0(\text{п})}(T) + RT \ln p_2;$$

откуда:

$$p_2 = Kx_2, \qquad (V.58)$$

где коэффициент K, называемый *константой Генри*, описывается выражением:

$$K = \exp\left\{\left[\mu_2^*(T, p) - \mu_2^{0(\text{п})}(T)\right]/RT\right\} = K(T, p). \qquad (V.59)$$

Для раствора идеального во всей области составов $0 \leqslant x_2 \leqslant 1$, $K = p_2^0$; в общем случае неидеального раствора $K \neq p_2^0$. Уравнение (V.58), устанавливающее линейную зависимость парциального давления p_2 от мол. доли растворенного вещества,

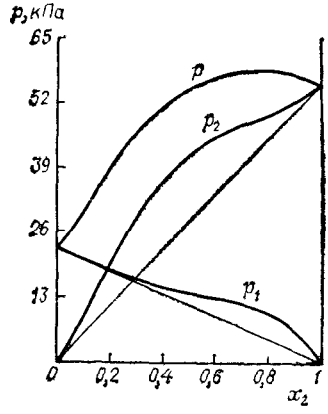


Рис. V. 5. Парциальные давления компонентов в системе этанол (1) — хлороформ (2) при 45 °С.

выражает *закон Генри.* В общем случае неидеального газа этот закон можно представить через фугитивность:

$$f_2 = Kx_2. \qquad (V.60)$$

Уравнение (V.58) [(V.60)] выполняется как предельная закономерность; область применимости его зависит от того, насколько сильно раствор при конечных концентрациях отличается по своим свойствам от идеального. Характер зависимости парциальных давлений компонентов реального раствора от состава иллюстрируется рис. V. 5.

Из соотношений (V.55) и (V.56) следует:

$$\lim_{x_2 \to 0} (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,\,p} = \infty; \quad \lim_{x_2 \to 0} (\partial \mu_1 / \partial x_2)_{T,\,p} = -RT. \qquad (V.61)$$

Нетрудно убедиться, что:

$$\lim_{x_2 \to 0} (\partial S_2 / \partial x_2)_{T,\,p} = -\infty; \quad \lim_{x_1 \to 0} (\partial S_1 / \partial x_1) = R.$$

Таким образом, при $x_2 \to 0$ концентрационные производные химического потенциала и парциальной энтропии конечны для первого компонента и бесконечны по абсолютной величине для второго.

Соотношение Гиббса — Дюгема (V.17), которое можно представить в виде

$$(\partial A_1 / \partial x_2)_{T,\,p} = -[x_2/(1-x_2)]\,(\partial A_2 / \partial x_2)_{T,\,p} \qquad (V.62)$$

в случае μ_i и S_i при $x_2 \to 0$ содержит в левой части конечную величину, в правой части неопределенность $0 \cdot \infty$. Если значение $\lim_{x_2 \to 0} (\partial A_2 / \partial x_2)_{T,\,p}$ конечно, то из соотношения (V.62) следует, что $\lim_{x_2 \to 0} (\partial A_1 / \partial x_2)_{T,\,p} = 0$. Такие значения наблюдаются для парциальных внутренней энергии, энтальпии, объема.

V. 2.2. Термодинамические функции реального раствора. Избыточные термодинамические функции. Активности

Избыточной термодинамической функцией A^E называют разность между функцией смешения рассматриваемого раствора и идеального раствора той же концентрации:

$$A^E = \Delta A^m(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1}) - \Delta A^m_{\text{ид}}(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1}).$$

Учитывая свойства идеального раствора, запишем:

$$\mu_i^E = \Delta\mu_i^m - RT \ln x_i; \quad G^E = \Delta G^m - RT \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i; \qquad \text{(V.63)}$$

$$S^E = \Delta S^m + R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i;$$

$$H^E = \Delta H^m; \quad V^E = \Delta V^m.$$

В соответствии со знаком функции G^E говорят о *положительных* или *отрицательных отклонениях* раствора от идеального поведения.

Для описания концентрационной зависимости химического потенциала компонентов реального раствора вводят величину, называемую *активностью*. Химический потенциал разделяют на два слагаемых: зависящее и не зависящее от концентрации. Оба слагаемых являются функциями T и p. Слагаемое, не зависящее от концентрации, называют стандартным химическим потенциалом ($\mu_i^{ст}$); концентрационно зависимое слагаемое выражается через активность a_i:

$$\mu_i = \mu_i^{ст}(T, p) + RT \ln a_i, \qquad \text{(V.64)}$$

где $\mu_i^{ст} = \mu_i(a_i = 1)$.

По форме зависимости (V.64) и (V.53) аналогичны. Однако активность, заменяющая мол. долю в случае реального раствора, является функцией концентрации (а также T и p), и вид этой функции выражение (V.64) не раскрывает. Для характеристики отличий активности от концентрации вводят *коэффициент активности*:

$$\gamma_i = a_i/x_i. \qquad \text{(V.65)}$$

Эта величина также имеет формальный смысл; $\gamma_i = \gamma_i(T, p, x_1, \ldots, x_{k-1})$. Способ разделения химического потенциала на два слагаемых (способ выбора стандартного состояния) может быть различным.

Если все компоненты в чистом состоянии при заданных T и p являются жидкостями и выступают в растворе как равноправные, то за стандартное принимают обычно состояние чистых жидкостей:

$$a_i = 1; \quad \gamma_i = 1 \quad \text{при} \quad x_i = 1 \quad (i = 1, \ldots, k);$$

$$\mu_i^{ст}(T, p) = \mu_i^0(T, p); \qquad \text{(V.66)} \qquad \mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i, \qquad \text{(V.67)}$$

где $\mu_i^0(T, p)$ — химический потенциал чистой жидкости i.

Такой способ выбора стандартного состояния (нормировки активностей) называют *симметричным*.

Другой способ нормировки, называемый *несимметричным*, применяют тогда, когда один из компонентов выступает как растворитель, другой — как растворенное вещество (пусть это

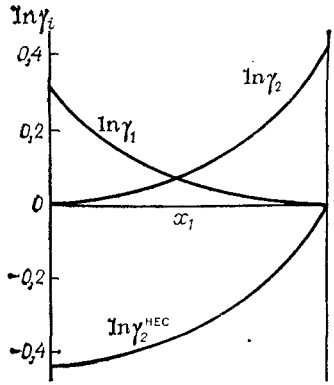


Рис. V. 6. Коэффициенты активности компонентов в системе сероуглерод (1) — бензол (2) при 298,16 К для симметричного способа нормировки (γ_1 и γ_2) и при несимметричной нормировке $\left(\gamma_1 \text{ и } \gamma_2^{\text{нес}};\ \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2^{\text{нес}} = 1\right)$

компонент 2). В этом случае принимают, что:

$$\gamma_1^{\text{нес}} = \gamma_2^{\text{нес}} = 1 \qquad \text{при} \quad x_2 \to 0. \quad \text{(V. 68)}$$

Для растворителя стандартное состояние, как и в предыдущем случае — чистая жидкость: $\mu_1^{\text{ст}} = \mu_1^0$ и $\gamma_1^{\text{нес}} = \gamma_1$; а химический потенциал μ_1 представляется выражением (V.67). Для растворенного вещества при $x_2 \to 0$ $a_2 = x_2$, так что выражение (V.64) обращается в (V.56): $\mu_2^{\text{ст}}(T, p) = \mu_2^*(T, p)$. Величина μ_2^* подчиняется соотношению (V.57).

Таким образом, стандартный химический потенциал растворенного вещества — это химический потенциал гипотетической чистой жидкости ($x_2 = 1$), в которой компонент 2 обладает теми же парциальными молярными энергетическими характеристиками, что и в предельно разбавленном растворе. При произвольной концентрации:

$$\mu_2 = \mu_2^*(T, p) + RT \ln a_2^{\text{нес}} = \mu_2^*(T, p) + RT \ln \gamma_2^{\text{нес}} x_2. \quad \text{(V 69)}$$

Приравнивая выражения (V.69) и (V.67) для $i = 2$, находим:

$$RT \ln \gamma_2^{\text{нес}} = RT \ln \gamma_2 + \mu_2^0(T, p) - \mu_2^*(T, p). \quad \text{(V.70)}$$

При $x_2 \to 0$ получаем:

$$\mu_2^0(T, p) - \mu_2^*(T, p) = -RT \ln \gamma_2^\infty. \quad \text{(V.71)}$$

где $\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2$ — коэффициент активности растворенного вещества в предельно разбавленном растворе для симметричного способа нормировки $\left(\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2^{\text{нес}} = 1\right)$.

Подстановка (V.71) в (V.70) дает (рис. V.6):

$$\ln \gamma_2^{\text{нес}} = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2^\infty; \quad \gamma_2^{\text{нес}} = \gamma_2/\gamma_2^\infty \quad \text{V 72)}$$

Энергия смешения Гиббса связана с активностями компонентов при симметричном способе нормировки соотношением:

$$\Delta \tilde{G}^m = RT \sum_i x_i \ln a_i. \quad \text{(V. 73)}$$

Избыточную энергию Гиббса можно представить как:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad \text{(V. 74)}$$

С учетом условий равновесия между раствором и паром запишем при симметричном способе нормировки:

$$a_i = f_i/f_i^0; \quad \gamma_i = f_i/f_i^0 x_i, \tag{V.75}$$

а в случае идеального газа:

$$a_i = p_i/p_i^0; \quad \gamma_i = p_i/p_i^0 x_i, \tag{V.76}$$

где p_i — парциальное давление i-го компонента над раствором; p_i^0 — равновесное давление чистой жидкости; аналогичный смысл имеют фугитивности в выражениях (V.75).

Формулы (V.75) или (V.76) часто служат для экспериментального определения активностей по данным о равновесии растворов с паром. Для предельно разбавленного раствора:

$$\lim_{x_2 \to 0} (p_2/x_2) = \gamma_2^\infty p_2^0 = K,$$

где K — константа Генри.

При несимметричном способе нормировки:

$$a_2^{\text{нес}} = p_2/K; \quad \gamma_2^{\text{нес}} = p_2/x_2 K.$$

Из выражений (V.64) и (V.69) следует, что при T, p = = const

$$d\mu_i = RTd \ln a_i = RTd \ln a_i^{\text{нес}}.$$

Уравнение Гиббса — Дюгема через активности записывается следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i d \ln a_i = 0. \tag{V.77}$$

Так как $\sum_{i=1}^{k} x_i d \ln x_i = \sum_{i=1}^{k} dx_i = 0$, то:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i d \ln \gamma_i = 0. \tag{V.78}$$

С помощью уравнения (V.78) из данных о концентрационной зависимости коэффициента активности одного компонента бинарной системы можно рассчитывать коэффициент активности другого, причем

$$\ln \gamma_2 (x_2) = \int_{x_2}^{1} \frac{1 - x_2}{x_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right)_{T,\, p} dx_2; \tag{V.79}$$

$$\ln \gamma_2^{\text{нес}} (x_2) = - \int_{0}^{x_2} \frac{1 - x_2}{x_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right)_{T,\, p} dx_2. \tag{V.80}$$

Зависимость активностей компонентов от температуры и давления определим путем дифференцирования соотношения:

$$\ln a_i = (\mu_i - \mu_i^{ст})/RT.$$

Получим при $\mu_i^{ст} = \mu_i^0$ (чистая жидкость):

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p}\right)_{T, x_j} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, x_j} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} - \frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right) = \frac{V_i - V_i^0}{RT} = \frac{\Delta V_i^m}{RT}; \quad (V.81)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p, x_j} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, x_j} = \frac{1}{R}\left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} - \frac{\partial (\mu_i^0/T)}{\partial T}\right] = -\frac{H_i - H_i^0}{RT^2} = -\frac{\Delta H_i^m}{RT^2}. \quad (V.82)$$

Для растворенного вещества при несимметричном способе нормировки:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{нес}}{\partial p}\right)_{T, x_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{нес}}{\partial p}\right)_{T, x_2} = \frac{V_2 - V_2^*}{RT}; \quad (V.83)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^{нес}}{\partial T}\right)_{p, x_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{нес}}{\partial T}\right)_{p, x_2} = \frac{H_2 - H_2^*}{RT^2}, \quad (V.84)$$

где звездочкой отмечены парциальные молярные величины для компонента 2 при $x_2 \to 0$ (в предельно разбавленном растворе).

Часто концентрацию растворенного вещества выражают не в мол. долях, а в других концентрационных единицах:

моляльность m (число моль растворенного вещества на 1000 г растворителя);

молярность c (число моль растворенного вещества на 1 дм^3 раствора).

В этом случае при несимметричном способе нормировки:

$$\mu_2 = \mu_{m\,2}^*(T, p) + RT \ln \left[\gamma_{m\,2}^{нес} m\right]; \quad (V.85)$$

$$\mu_2 = \mu_{c\,2}^*(T, p) + RT \ln \left[\gamma_{c\,2}^{нес} c\right], \quad (V.86)$$

где $\gamma_{m\,2}$ и $\gamma_{c\,2}$ — моляльный и молярный коэффициенты активности.

В предельно разбавленном растворе $\gamma_{m\,2}^{нес} = \gamma_{c\,2}^{нес} = 1$ и:

$$\mu_{m\,2}^* = \lim_{m \to 0} (\mu_2 - RT \ln m); \quad \mu_{c\,2}^* = \lim_{c \to 0} (\mu_2 - RT \ln c),$$

где $\mu_{m\,2}^*$ и $\mu_{c\,2}^*$ — значения химического потенциала компонента 2 при $m = 1$ и $c = 1$ в гипотетическом растворе, где парциальные энергетические характеристики этого компонента те же, что в предельно разбавленном растворе.

Для растворителя иногда вводят коэффициент активности, называемый *осмотическим*. Его определяют соотношением:

$$g_1 = \ln a_1 / \ln x_1. \quad (V.87)$$

Этот коэффициент более чувствителен к изменению концентрации разбавленного раствора, чем коэффициент γ_1 [последний при $x_2 \to 0$ меняется с изменением концентрации много медленнее, чем коэффициент γ_2, что видно из соотношения Гиббса — Дюгема (V.78)].

При $x_2 \ll 1$

$$\ln a_1 \approx -gx_2 \approx -g\frac{mM_1}{1000}, \qquad x_2 = \frac{m}{m + 1000/M_1} \approx \frac{mM_1}{1000}. \tag{V.88}$$

Однако для не очень разбавленных растворов соотношения (V.88) перестают быть справедливыми. Вместо осмотического коэффициента активности g, называемого *рациональным*, пользуются иногда *практическим осмотическим коэффициентом* φ, определяемым соотношением:

$$\varphi = -\frac{1000 \ln a_1}{mM_1}. \tag{V.89}$$

Тогда:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) - RT\varphi mM_1/1000. \tag{V.90}$$

Коэффициенты g и φ совпадают только в очень разбавленных растворах. При средних концентрациях коэффициент φ оказывается отличным от единицы даже для идеального раствора. Подстановка выражения (V.90) для растворителя и (V.85) для растворенного вещества в уравнение Гиббса — Дюгема и интегрирование дает следующие связи:

$$\ln \gamma_{m\,2}^{\text{нес}} = \varphi - 1 + \int_0^m (\varphi - 1)\, d \ln m; \quad (V.91) \qquad \varphi = 1 + \frac{1}{m}\int_0^m m d \ln \gamma_{m\,2}^{\text{нес}}. \quad (V.92)$$

Уравнения (V.91) и (V.92) находят применение для расчета коэффициента активности γ_2 по данным об осмотическом коэффициенте φ и наоборот.

V.2.3. Теории растворов неэлектролитов

Задача теории растворов, как и теории других реальных систем, — установление связи между наблюдаемыми на опыте свойствами системы, ее структурными характеристиками и межмолекулярными взаимодействиями в ней. В случае растворов особое внимание уделяется концентрационным зависимостям термодинамических функций.

Молекулярно-статистические теории растворов, как и теории жидкостей, можно разделить на *строгие* и *модельные*. Цель первых и вторых — определение структурных и термодинамических свойств системы, но строгие теории исходят только из потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия,

а модельные основываются на некоторой упрощенной структурной картине раствора.

Строгие теории оперируют молекулярными функциями распределения. Для систем с *парно-аддитивными* взаимодействиями основная задача состоит в определении бинарных корреляционных функций $g_{i\,j}(r)$. В случае бинарного раствора таких функций три: $g_{1\,1}$, $g_{2\,2}$ и $g_{1\,2}$ для пар 1—1, 2—2 и 1—2. Функция $g_{1\,2}$, например, определяет среднее число частиц сорта 2 в сферическом слое толщины dr на расстоянии r от частицы 1:

$$dN_{2\,(1)}(r) = (N_2/V)\, g_{1\,2}(r) \cdot 4\pi r^2\, dr. \qquad \text{(V.93)}$$

Знание функций $g_{i\,j}$ позволяет найти

среднюю энергию межмолекулярных взаимодействий —

$$\bar{U} = \frac{2\pi N^2}{V} \sum_{i,\,j} x_i x_j \int_0^\infty u_{i\,j}(r)\, g_{i\,j}(r)\, r^2\, dr. \qquad \text{(V.94)}$$

уравнение состояния —

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi N}{3kTV} \sum_{i,\,j} x_i x_j \int_0^\infty g_{i\,j}(r) \frac{du_{ij}(r)}{dr} r^3\, dr, \qquad \text{(V.95)}$$

и другие термодинамические функции.

Расчеты корреляционных функций для раствора проводятся теми же методами, что и для жидкостей: решение интегральных уравнений, расчеты методами Монте-Карло и молекулярной динамики, применение теории возмущений. В настоящее время теоретически сравнительно хорошо исследованы смеси твердых сфер, отличающихся по размеру, смеси леннард-джонсовских жидкостей. В последние годы объектом изучения строгих теорий становятся не только смеси простых жидкостей, но также растворы с *нецентральными* межмолекулярными взаимодействиями (случай полярных молекул, молекул асимметричной формы).

С развитием строгих подходов связаны главные успехи, достигнутые в последние два-три десятилетия в теории растворов. Приближенные модельные теории, в частности, *решеточные*, игравшие ведущую роль на первых этапах становления теории растворов, продолжают применяться и развиваться также в настоящее время. Однако их роль в значительной мере изменилась. Они сохраняют свое значение, главным образом, при изучении сложных систем, которые пока мало поддаются строгим методам (растворы, включающие длинные молекулы, ассоциированные растворы). Эти модели оказываются очень полезными при разработке полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств растворов, корреляции данных, предсказании неизученных свойств системы на основании имеющейся ограниченной экспериментальной информации. Приближенные модели привлекательны также тем, что они дают сравнительно наглядно-

ную и простую интерпретацию наблюдаемым зависимостям, очень полезны для качественных и полуколичественных суждений о свойствах системы.

Далее будут кратко охарактеризованы модели для исследования растворов разного типа: образованных близкими по размерам неполярными молекулами, включающих молекулы разного размера, и модели ассоциированных растворов.

Описание систем, образованных близкими по размерам сферическими неполярными молекулами, связано с понятием *регулярного* раствора. По формально термодинамическим признакам регулярным называют раствор, для которого:

$$G^E = Ax_1x_2; \quad \mu_1^E = Ax_2^2; \quad \mu_2^E = Ax_1^2,$$

где параметр A может быть зависящим от температуры или постоянным.

Однако теория вкладывает в понятие регулярного раствора определенную молекулярную модель (*теория Скетчарда — Гильдебранда* и основанная на решеточных представлениях теория *строго регулярных растворов*). Для регулярного раствора отклонение от идеальности обусловлено главным образом энергетическим вкладом, избыточная энтропия либо нулевая, либо очень небольшая.

Растворы, включающие молекулы близкой химической природы, но разного размера, по своему термодинамическому поведению близки к так называемым *атермическим*, для которых $H^E = 0$; $S^E \neq 0$; $G^E = -TS^E$ и отклонения от идеальности целиком обусловлены энтропийным вкладом.

В общем случае существенную роль могут играть и энергетический и энтропийный вклады. Для систем с полярными компонентами важным является учет ориентационных эффектов.

V.2.4. Растворы, образованные близкими по размерам неполярными молекулами

Растворы, образованные сферическими неполярными молекулами (смеси простых жидкостей), интенсивно исследуются различными теоретическими методами, оперирующими потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Эти методы упоминались выше. В частности, большое внимание уделяется применению теории возмущений к так называемым *конформным* растворам, т. е. растворам, где взаимодействия всех типов (1—1, 2—2 и 1—2) описываются потенциалами одинаковой формы (допустим, потенциалом Леннард-Джонса, но с разными значениями ε_{ij} и σ_{ij}; $i, j = 1, 2$).

Для конформных растворов сферических частиц одинакового размера ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{12}$) при небольших различиях в параметрах ε_{ij} получаются следующие выражения для коэффициентов активности:

$$RT \ln \gamma_1 = -\Delta U^\circ_{\text{исп}} c_{12} x_2^2; \quad RT \ln \gamma_2 = -\Delta U^\circ_{\text{исп}} c_{12} x_1^2, \qquad \text{(V.96)}$$

где $c_{12} = (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/\varepsilon^{\circ}$; параметр ε и энергия испарения $\Delta U^{\circ}_{\text{исп}}$ относятся к некоторой стандартной жидкости, близкой по свойствам к исследуемым.

Формулы (V.96) определяют зависимость $G^E(x_1)$, симметричную относительно точки $x_1 = 0{,}5$. Для смесей, в которых $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$, в соответствии с комбинационными правилами (II.108) $c_{12} < 0$; γ_1 и γ_2 больше единицы; отклонения раствора от идеальности *положительны*.

Для приближенных оценок избыточных термодинамических функций растворов, образованных неполярными компонентами с близкими молярными объемами (допустимы различия не более, чем в 2—3 раза) широко применяется *теория регулярных растворов Скетчарда — Гильдебранда*. Исходное предположение теории состоит в том, что изменение энтропии при изотермо-изохорном смешении компонентов имеет идеальное значение:

$$\Delta S^m_{T,V} = -R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i.$$

Энергия притяжения (когезии) между молекулами типа i характеризуется в теории величиной

$$\delta_i = (\Delta U_{i\ \text{исп}}/V_i)^{1/2}, \qquad (V.97)$$

где $\Delta U_{i\ \text{исп}}$ — молярная энергия испарения чистой жидкости i, V_i — ее молярный объем.

Величина $c_{ii} = \delta_i^2$ представляет плотность энергии когезии. Для смешанных взаимодействий принимается правило среднего геометрического: $c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2}$. Так как молярные объемы компонентов могут, вообще говоря, отличаться, то вероятности образования контактов разного типа связывают не с мол., а с об. долями компонентов:

$$\Phi_i = x_i V_i \Big/ \sum_{j=1}^{k} x_j V_j.$$

Эти вероятности для контактов 1—1, 2—2 и 1—2 приравнивают величинам Φ_1^2, Φ_2^2 и $2\Phi_1\Phi_2$. Если $V_1 = V_2$, то соответствующие вероятности (доли пар) составят x_1^2, x_2^2 и $2x_1x_2$, как в идеальном растворе. При сделанных допущениях получаются следующие выражения

для молярных избыточных энергии Гиббса и энтальпии —

$$G^E = H^E = (x_1V_1 + x_2V_2)\,\Phi_1\Phi_2\,(\delta_1 - \delta_2)^2; \qquad (V.98)$$

для коэффициентов активности —

$$RT \ln \gamma_1 = V_1\Phi_2^2(\delta_1 - \delta_2)^2; \quad RT \ln \gamma_2 = V_2\Phi_1^2(\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Отклонения от идеальности *положительные*, и такой знак отклонений характерен для смесей, где избыточная энтропия мала ($G^E \approx H^E$), а энергетические параметры смешанного

взаимодействия подчиняются правилу среднего геометрического [см. также (V.96) для конформного раствора].

Теория Скетчарда — Гильдербранда устанавливает связь между термодинамическими свойствами раствора и чистых компонентов, а именно: позволяет оценивать избыточные функции, исходя из данных об энергиях испарения и молярных объемах жидкостей. Возможность применения выражения (V.98) для ориентировочных оценок свойств растворов, образованных неполярными компонентами, подтверждена многочисленными расчетами. Исключение составляют системы, содержащие фторуглеводороды (алкан — перфторалкан и др.). Удовлетворительно описать эти системы теория Скетчарда — Гильдербранда не может; отклонения от идеальности оказываются много больше, чем предсказываемые теории, что связано с неподчинением смешанных взаимодействий в названных системах правилу среднего геометрического.

Решеточные теории растворов основаны на моделях квазирешетки, аналогичных описанным ранее для жидкостей (см. разд. IV.5.5). Отличие состоит в том, что по ячейкам распределены частицы двух или более сортов. Теории свободного объема рассматривают зависимость этой величины от состава и позволяют описать не только функции H^E, G^E, S^E, но и изменение объема при образовании раствора. В простейших вариантах решеточных теорий зависимость свободного объема от состава раствора не учитывается. Задача сводится к статистике распределения частиц разных сортов по узлам квазирешетки, что в большей степени справедливо для твердых, а не жидких растворов.

В теорни *строго регулярных* растворов, развитой Гуггенгеймом, Рашбруком и др., предполагается, что каждая молекула занимает один узел решетки, вакансии отсутствуют. Потенциальная энергия складывается из энергий взаимодействия пар ближайших соседей:

$$U = N_{1\,1}u_{1\,1} + N_{2\,2}u_{2\,2} + N_{1\,2}u_{1\,2}.$$

Общее число таких пар на решетке из N узлов с координационным числом z составляет $Nz/2$. Геометрические характеристики решетки и свободный объем (статистические суммы, связанные со смещениями частиц в ячейках) предполагаются постоянными. Основным параметром модели является *энергия взаимообмена*

$$w_{1\,2} = u_{1\,2} - {}^1/_2\,(u_{1\,1} + u_{2\,2}),$$

представляющая разность между энергиями взаимодействия смешанных пар ближайших соседей ($u_{1\,2}$) и однотипных ($u_{1\,1}$ и $u_{2\,2}$).

Значение $w_{1\,2} > 0$ свидетельствует о том, что образование смешанных пар энергетически невыгодно; при $w_{1\,2} < 0$ замена однотипных пар смешанными приводит к понижению потенциальной энергии, т. е. является энергетически выгодным

процессом. Формально модель эквивалентна модели Изинга. При $w_{12}=0$ получаем идеальный раствор.

В нулевом приближении числа пар определяются как для беспорядочной смеси и составляют:

$$N_{11}=(Nz/2)\,x_1^2;\quad N_{22}=(Nz/2)\,x_2^2;\quad N_{12}=(Nz/2)\cdot 2x_1x_2.$$

В этом приближении:

$$S^E=0;\quad G^E=H^E=x_1x_2zW_{12}; \tag{V.99}$$

$$RT\ln\gamma_1=zW_{12}x_2^2;\quad RT\ln\gamma_2=zW_{12}x_1^2, \tag{V.100}$$

где $W_{12}=N_{\text{Ав}}w_{12}$ — молярная энергия взаимообмена.

Кривые $G^E(x_1)$ и $H^E(x_1)$ симметричны относительно $x_1=0{,}5$.

Знак отклонения от идеальности совпадает со знаком W_{12}. При $W_{12}>0$ раствор расслаивается в области температур

$$T<T_{\text{кр}}=zW_{12}/2R; \tag{V.101}$$

на кривой $\Delta G^m(x_1)$ появляется лабильная область, в которой $\partial^2G^m/\partial x_1^2<0$.

Квазихимическое приближение учитывает связь между вероятностью образования пар разного рода и энергией взаимообмена. Наиболее вероятные (средние) числа пар в системе определяются соотношением:

$$N_{12}^2/N_{11}N_{22}=4\exp(-2w_{12}/kT). \tag{V.102}$$

При расчетах параметр w_{12} рассматривают как подгоночный и определяют на основании экспериментальных данных для исследуемой системы, что, безусловно, снижает предсказательную ценность теории. Этот параметр, вообще говоря, зависит от температуры.

V.2.5. Влияние различий в размерах молекул на термодинамические свойства раствора

Если различия в интенсивности сил межмолекулярного притяжения для взаимодействий разного типа (1—1, 2—2 и 1—2) влияют прежде всего на энтальпию раствора, мало затрагивая, в случае центральных сил, энтропию, то различия в размерах молекул 1 и 2 сказываются как раз на избыточной энтропии. Влияние этих различий на энтропию системы отражается моделью *атермического* раствора, для которого $H^E=0$, $G^E=-TS^E$ (см. разд. V.2.3).

Избыточная энтропия атермических растворов обычно положительна ($S^E>0$; $G^E<0$), причем для растворов, содержащих большие молекулы (длинные цепи, глобулы) отклонения от идеальности могут быть очень значительными. Наиболее существенно учитывать фактор размера молекул в случае растворов полимеров, где молярные объемы растворенного вещества и растворителя различаются в тысячи раз и более.

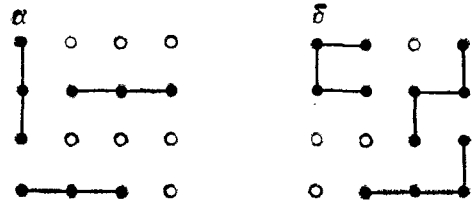


Рис. V. 7. Система *r*-мер+мономер. Жесткий тример (*а*) и гибкий тетрамер (*б*) на квадратной решетке.

Значения $S^E > 0$ для растворов, содержащих крупные (допустим, длинные) молекулы, связаны с тем, что при их растворении в низкомолекулярном растворителе число конфигураций системы возрастает значительнее, чем это было бы в случае идеального раствора. В растворе плотность длинных молекул ниже, чем в чистой жидкости из этих молекул, и требование, чтобы молекулы не перекрывались, учитывающее отталкивательные силы, для растворов в меньшей степени ограничивает возможные положения центра масс длинной молекулы, ее ориентацию и конформации (относительные положения звеньев).

В теории систем, содержащих молекулы разного размера и формы, большую роль играют решеточные модели. В решеточной модели геометрические характеристики молекулы определены тем, что молекуле отводится в решетке некоторое заданное число мест, расположение которых согласуется с формой молекулы и ее гибкостью. Молекуле-цепочке сопоставляется линейная последовательность сегментов, каждый из которых занимает один узел (рис. V.7). Молекулу, состоящую из сегментов, называют *r*-мером; мономер — молекула, занимающая один узел (для углеводородных цепей за сегмент выбирают обычно группы $—CH_2—$, $—CH_3$ или комбинацию нескольких таких групп). В случае молекул — жестких стержней полагают, что узлы, занятые молекулой, лежат на одной прямой; если *r*-мер гибкий, то его сегмент с номером $i+1$ может занять любой из узлов, соседних с i-м сегментом, за исключением тех узлов, которые уже заняты сегментами, ранее размещенными в решетке. При $i \geqslant 2$ имеется по крайней мере один такой узел.

Число способов разместить по узлам решетки *r*-меры и мономеры или *r*-меры разного размера определяет *комбинаторную энтропию* раствора. Эта величина оценивалась на основании различных приближений. Одним из наиболее известных и распространенных является *приближение Флори — Хаггинса*, согласно которому:

$$\Delta S^m_{\text{комб}} = -R\sum_i x_i \ln \varphi_i \quad \text{(V.103)}: \qquad S^E_{\text{комб}} = -R\sum_i x_i \ln (\varphi_i/x_i). \quad \text{(V.104)}$$

Формула (V.103) получена для растворов, образованных линейными молекулами и мономерами, но может применяться и к растворам из линейных *r*-меров разного размера. В этом случае

$$\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j,$$

где r_i — число мест, занятых i-й молекулой; значения r_i приближенно удовлетворяют соотношению $r_i/r_j = V_i/V_j$.

Для атермического раствора функции смешения определяются лишь комбинаторным вкладом, выражение (V. 103) дает полную энтропию смешения и одновременно величину $-\Delta G^m/T$. Знак избыточной энтропии, как показывает анализ выражения (V. 104), положителен.

Комбинаторная энтропия смесей линейных r-меров исследовалась и в других приближениях. Изучались также системы, содержащие «объемные» молекулы разного размера. Значение энтропии смешения в последнем случае оказывается обычно промежуточным между значением, определяемым формулой (V. 103), и значением для идеального раствора ($S^E_{\text{комб}}$ меньше, чем в приближении Флори — Хаггинса).

Энергетика взаимодействий при $\Delta H^m \neq 0$ учитывается в решеточных моделях растворов r-меров с помощью модельных параметров, аналогичных энергии взаимообмена.

V. 2.6. Ассоциированные растворы

Ассоциированными называют растворы, в которых наряду с вандерваальсовыми имеются специфические взаимодействия, близкие по характеру к слабой химической связи (локализация в пространстве, насыщаемость, энергия взаимодействия, промежуточная по величине между энергией вандерваальсовых взаимодействий и типично химической связи). Эти взаимодействия, как отмечалось, обычно связаны с переносом заряда, т. е. перераспределением электронов между взаимодействующими молекулами. В растворах неэлектролитов наиболее часто специфическое взаимодействие — это *водородная связь*.

Специфические взаимодействия приводят к образованию в растворе межмолекулярных соединений: ассоциатов A_l, включающих однотипные молекулы, и сольватов A_kB_l, составленных из молекул разного типа. Однако иногда ассоциатами называют любые межмолекулярные соединения, а системы, в которых подобные соединения образуются, определяют как ассоциированные. Такая терминология и будет применяться в дальнейшем.

Представление о химических равновесиях в растворах составляет сущность учения Менделеева о растворах, основы которого в настоящее время можно считать общепризнанными.

Представления, что свойства реального раствора в большой степени обусловлены происходящими в нем реакциями ассоциации, развивались во многих последующих работах. Исследование специфических взаимодействий — важная задача современной физической химии растворов, и решение этой задачи опирается на достижения экспериментальных физических методов исследования (прежде всего, спектральных), теории межмолекулярных взаимодействий и теории растворов.

Предположим, что в бинарном растворе A—B происходят реакции ассоциации

$$iA_1 = A_i; \quad jB_1 = B_j; \quad kA_1 + lB_1 = A_kB_l \qquad (V.105)$$
$$i = 2, \ldots; \; j = 2, \ldots \text{ и т. д.}$$

Теории, называемые теориями *ассоциативных равновесий*, рассматривают раствор, состоящим из молекулярных образований $A_1, \ldots, A_i, \ldots$; $B_1, \ldots, B_j, \ldots, A_kB_l, \ldots$ Взаимодействия между выделенными молекулярными индивидами носят неспецифический характер и свойства смеси могут быть описаны в тех приближениях, которые развиты для растворов без ассоциации (при этом возрастает, правда, число «компонентов» смеси). Вводят два уровня описания: формально термодинамический (I) и с учетом истинного молекулярного состава (II):

I. Компоненты A и B; x_A и x_B — их мол. доли; μ_A и μ_B — химические потенциалы;

II. Компонеиты $A_1, \ldots, A_i, \ldots; B_1, \ldots, B_j; \ldots A_kB_l, \ldots$; $x'_{A_1}, \ldots$ $\ldots, x'_{A_i}, \ldots, x'_{B_1}, \ldots, x'_{B_j}, \ldots, x'_{A_kB_l}$ — их мол. доли; $\mu'_{A_1}, \ldots, \mu'_{A_i}, \ldots$ $\ldots, \mu'_{B_1}, \ldots, \mu'_{B_j}, \ldots, \mu'_{A_kB_l}$ — химнческие потенциалы.

Так как выполняются уравнения материального баланса и условия химического равновесия

$$i\mu'_{A_1} = \mu'_{A_i}; \quad j\mu'_{B_1} = \mu'_{B_j}; \quad k\mu'_{A_1} + l\mu'_{B_1} = \mu'_{A_kB_l}, \qquad (V.106)$$

то значення $x'_{A_1}, \ldots, x'_{A_i}$ и т. д. однозначно определяются величиной x_A. Связь между концентрациями молекулярных индивидов, участвующих в данной реакции ассоциации, выражается законом действующих масс. Чтобы записать его и определить концентрации $x'_{A_1}, \ldots, x'_{A_i}, \ldots$, требуется раскрыть зависимость химических потенциалов от состава. На этом этапе в теорию вводятся приближения.

Прежде, чем перейти к ним, запишем полезные строгие соотношения, которые вытекают из уравнений (V.106) и уравнений материального баланса:

$$\mu_A = \mu'_{A_1}; \quad \mu_B = \mu'_{B_1}. \qquad (V.107)$$

Химический потенциал компонента равен химическому потенциалу мономерной формы независимо от того, какие реакции ассоциации происходят в растворе. Данное положение можно сформулировать и в более общем виде:

$$\mu_A = \mu'_{A_1} = {}^1/_2\mu'_{A_2} = {}^1/_3\mu'_{A_3} \ldots. \qquad (V.108)$$

Химический потенциал, отнесенный к данной массе компонента, одинаков, в какой бы молекулярной форме компонент ни находился.

В соответствии с соотношениями (V. 107):

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_A x_A = \mu'^\circ_{A_1}(T, p) + RT \ln \gamma'_{A_1} x'_{A_1}, \quad \text{(V 109)}$$

где $\mu'^\circ_{A_1}$ — стандартный химнческнй потенциал мономера A_1 (гнпотетнческий чнстый мономер); γ'_{A_1} — коэффнциент активности мономера в ассоциированной смеси состава $x'_{A_1}, \ldots, \gamma'_{A_2}, \ldots$.

Простейшее приближение состоит в том, чтобы ассоциированную смесь считать идеальной, т. е. положить $\gamma'_{A_1} = \ldots = \gamma'_{A_l} = \ldots = \gamma'_{B_1} = \ldots = \gamma'_{A_kB_l} = 1$;

$$\mu'_{A_1} = \mu'^\circ_{A_1}(T, p) + RT \ln x'_{A_1} \quad \text{и т. д.} \quad \text{(V. 110)}$$

В этом приближении закон действующих масс получаем после подстановки (V. 110) и подобных в уравнения (V. 106), что дает:

$$\frac{x'_{A_l}}{(x'_{A_1})^l} = K_{A_l}; \quad \frac{x'_{B_l}}{(x'_{B_1})^l} = K_{B_l}; \quad \frac{x'_{A_kB_l}}{(x'_{A_1})^k (x'_{B_1})^l} = K_{A_kB_l}. \quad \text{(V 111)}$$

Константы ассоциации предполагаются постоянными при заданных T и p; они являются основными параметрами теории ассоциативных равновесий. Знание их позволяет вычислить концентрации молекулярных индивидов в растворе любого состава и далее определить концентрационную зависимость химического потенциала μ_A.

Нетрудно показать, что для систем, где ассоциирован только один компонент, приближение идеальной ассоциированной смеси дает $\gamma_A > 1$, $\gamma_B > 1$; при образовании только смешанных ассоциатов A_kB_l γ_A, $\gamma_B < 1$.

Приближение (V. 111), однако, является очень грубым. Смесь различных молекулярных образований неидеальна хотя бы потому, что мономерные молекулы и ассоциаты отличаются по размеру, и более оправданным было бы приближение атермического раствора. Последнему отвечает запись закона действующих масс через об. доли компонентов или об. концентрации. Так, для первой из реакций (V. 106) запишем:

$$\varphi_{A_l}/(\varphi_{A_1})^l = K_{A_l(\varphi)} \quad \text{или} \quad c_{A_l}/(c_{A_1})^l = K_{A_l(c)}. \quad \text{(V. 112)}$$

При расчетах по теориям ассоциированных равновесий константы ассоциации обычно выступают как подгоночные параметры и определяются на основании экспериментальных данных для исследуемой системы (находят значения K, при которых рассчитанные величины наилучшим образом согласуются с экспериментальными). Так как интерпретация экспериментальных данных далеко не всегда может быть однозначной, очень важно, чтобы выводы о наличии в растворе ассоциатов подтверждались независимыми физическими (прежде всего, спектральными) методами.

Развиты также теории ассоциированных систем, основанные на решеточной модели, которая учитывает зависимость энергии взаимодействия между молекулами от способа их контактирования (*взаимной ориентации*). Такой учет возможен в рамках представлений о неоднородной поверхности молекул, о наличии у молекулы различных контактных участков, отличающихся по энергетическим характеристикам взаимодействия с соседями (допустим, для молекулы спирта выделяются контактные участки углеводородного радикала, кислорода и водорода гидроксильной группы).

Гетерогенные системы

V. 3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДВУХФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

V. 3.1. Общие условия равновесия

В двухфазных двухкомпонентных системах равновесие определяется следующими равенствами

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}, \qquad \text{(V. 113)}$$

где нижние индексы относятся к компонентам системы, верхние — к 1- и 2-й фазам.

Химические потенциалы компонента в каждой из фаз по-разному зависят от его концентрации, и, следовательно, составы равновесных фаз, как правило, отличаются друг от друга.

Состояние двухкомпонентной системы может быть охарактеризовано четырьмя параметрами: давлением, температурой и составами обеих фаз. Однако согласно правилу фаз в равновесной двухкомпонентной двухфазной системе только два из них являются независимыми ($f = 2 - 2 + 2 = 2$). Следовательно при заданных значениях p и T в равновесии могут находиться только фазы строго определенных составов. Вместе с тем температура сосуществования фаз при $p = \text{const}$ и равновесное давление паров при $T = \text{const}$ однозначно определяются составом любой из сосуществующих фаз.

Если в системе совершаются какие-либо изменения, не нарушающие состояния равновесия, то T, p и химические потенциалы компонентов во всех фазах должны изменяться на одинаковую величину, т. е. для бинарной двухфазной системы:

$$dT^{(1)} = dT^{(2)}; \quad dp^{(1)} = dp^{(2)}; \quad d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}; \quad d\mu_2^{(1)} = d\mu_2^{(2)}. \qquad \text{(V. 114)}$$

В качестве параметров состояния двухфазной системы математически целесообразней было бы задавать T, p и химические потенциалы компонентов, так как они в обеих фазах одинаковы. Однако химические потенциалы практически невозможно изменять произвольно и не всегда удается определить экспериментально. Поэтому более удобно в качестве параметров состояния избрать T, p и мол. доли компонентов, которые легко

задаются и определяются в опыте. Наиболее общую связь между приращениями выше названных переменных дает дифференциальное уравнение, выведенно впервые Ван-дер-Ваальсом для двухфазных двухкомпонентных систем и впоследствии примененное проф. ЛГУ Сторонкиным для решения многих термодинамических задач, связанных с фазовым равновесием в бинарных многокомпонентных гетерогенных системах.

Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса может быть проведен на основании фундаментальных уравнений Гиббса и вышеприведенных условий равновесия.

V. 3.2. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса

Для каждой из сосуществующих фаз бинарной системы можно записать уравнение Гиббса (I. 166), характеризующее изменение состояния гомогенной системы при переменных T, p и составе:

$$S\,dT - V\,dp + n_1\,d\mu_1 + n_2\,d\mu_2 = 0, \qquad (V.115)$$

а также, следующее из (I. 124) при T и $p = \text{const}$, равенство:

$$dG = \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2. \qquad (V.116)$$

Для 1 моль каждой фазы уравнение (V. 115) преобразуется следующим образом:

$$S\,dT - V\,dp + x_1\,d\mu_1 + x_2\,d\mu_2 = 0, \qquad (V.117)$$

где S и V — молярные энтропия и объем фазы, а x_1 и x_2 — мол. доли компонентов.

С учетом того, что $x_1 = 1 - x_2 \equiv x$, равенство (V. 117) примет вид:

$$S\,dT - V\,dp + x\,(d\mu_1 - d\mu_2) + d\mu_2 = 0 \qquad (V.118)$$

Если уравнение (V. 116) преобразовать для 1 моль фазы, то

$$dG = \mu_1\,dx_1 + \mu_2\,dx_2 \quad (V.119) \quad \text{или} \quad dG = (\mu_1 - \mu_2)\,dx, \quad (V.120)$$

так как $dx_1 = -dx_2 \equiv dx$.

Откуда:

$$(\partial G/\partial x)_{T,\,p} = \mu_1 - \mu_2 \qquad (V.121)$$

и

$$d\,(\partial G/\partial x)_{T,\,p} = d\mu_1 - d\mu_2 = d\,(\mu_1 - \mu_2). \qquad (V.122)$$

Величина $d(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ представляет собой дифференциал от производной $(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ взятый по всем независимым переменным. Как будет видно из дальнейшего, величину $d(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ целесообразно представить в виде частных производных по всем иезависимым переменным. Для этого рассмотрим $(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ как функцию от T, p и x, тогда:

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p}\right]_{T,\,x} dp + \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p}\right]_{p,\,x} dT + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p}\right]_{T,\,p} dx \qquad (V.123)$$

или согласно (I. 124а):

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p}=\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,\,p}dp-\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,\,p}dT+\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,\,p}dx. \quad \text{(V. 124)}$$

Теперь применим уравнение (V. 118) к бинарной системе, состоящей из двух фаз, находящихся в равновесии. Тогда для каждой фазы:

$$S^{(1)}\,dT-V^{(1)}\,dp+x^{(1)}d\,(\mu_1-\mu_2)+d\mu_2=0, \quad \text{(V. 125)}$$

$$S^{(2)}\,dT-V^{(2)}\,dp+x^{(2)}d\,(\mu_1-\mu_2)+d\mu_2=0. \quad \text{(V. 126)}$$

Вычитая (V. 125) из (V. 126), получим:

$$[S^{(2)}-S^{(1)}]\,dT-[V^{(2)}-V^{(1)}]\,dp+[x^{(2)}-x^{(1)}]\,d\,(\mu_1-\mu_2)=0. \quad \text{(V. 127)}$$

Для первой и второй фазы равенство (V. 122) имеет вид:

$$d\,(\partial G/\partial x)^{(1)}_{T,\,p}=d\left(\mu_1^{(1)}-\mu_2^{(1)}\right);\qquad d\,(\partial G/\partial x)^{(2)}_{T,\,p}=d\left(\mu_1^{(2)}-\mu_2^{(2)}\right). \quad \text{(V. 128)}$$

Из условий равновесия (V. 113) и выражений (V. 128) следует:

$$d\,(\partial G/\partial x)^{(1)}_{T,\,p}=d\,(\partial G/\partial x)^{(2)}_{T,\,p}=d\,(\partial G/\partial x)_{T,\,p}. \quad \text{(V. 129)}$$

Таким образом, в уравнение (V. 127) можно подставить дифференциал производной $(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$, отнесенный к любой из фаз:

$$[V^{(2)}-V^{(1)}]\,dp=[S^{(2)}-S^{(1)}]\,dT+[x^{(2)}-x^{(1)}]\,d\,(\partial G/\partial x)_{T,\,p}. \quad \text{(V. 130)}$$

Уравнение (V. 130) является одной из форм дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса, связывающего состав сосуществующих фаз, давление и температуру в бинарной двухфазной системе.

Поскольку дифференциал $d(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ может иметь любой знак, целесообразно найти такую форму равенства (V. 130), где присутствовали бы знакоопределенные величины. Для этого используют равенство (V. 124) отнесенное к 1- и 2-й фазам. Подстановка его в (V. 130) дает уравнения:

$$\left\{V^{(2)}-V^{(1)}-[x^{(2)}-x^{(1)}]\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}_{T,\,p}\right\}dp=$$

$$=\left\{S^{(2)}-S^{(1)}-[x^{(2)}-x^{(1)}]\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^{(1)}_{T,\,p}\right\}dT+[x^{(2)}-x^{(1)}]\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p}dx^{(1)}; \quad \text{(V. 131а)}$$

$$\left\{V^{(1)}-V^{(2)}-[x^{(1)}-x^{(2)}]\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}_{T,\,p}\right\}dp=$$

$$=\left\{S^{(1)}-S^{(2)}-[x^{(2)}-x^{(1)}]\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^{(2)}\right\}dT+[x^{(1)}-x^{(2)}]\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x}\right)^{(2)}_{T,\,p}dx^{(2)}. \quad \text{(V. 131б)}$$

Уравнения (V. 131) и (V. 132)— окончательные формы дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса. Выражения, стоящие в скобках перед dp и dT в дальнейшем для краткости

будем обозначать через $V_{1\,2}$ или $V_{2\,1}$, $S_{1\,2}$ или $S_{2\,1}$

$$\begin{aligned} V^{(2)} - V^{(1)} - [x^{(2)} - x^{(1)}] \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}_{T,\,p} &\equiv V_{1\,2}; \\ V^{(1)} - V^{(2)} - [x^{(1)} - x^{(2)}] \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}_{T,\,p} &\equiv V_{2\,1}; \\ S^{(2)} - S^{(1)} - [x^{(2)} - x^{(1)}] \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^{(1)}_{T,\,p} &\equiv S_{1\,2}; \\ S^{(1)} - S^{(2)} - [x^{(1)} - x^{(2)}] \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^{(2)}_{T,\,p} &\equiv S_{2\,1}. \end{aligned} \qquad \text{(V. 132)}$$

Коэффициенты при dp и dT имеют вполне определенный физический смысл.

Величина $V_{1\,2}$ — это изменение объема двухфазной двухкомпонентной системы при изотермо-изобарном образовании 1 моль 2-й фазы из бесконечно большого количества 1-й фазы. Эта величина носит название *дифференциального молярного объемного эффекта* перехода 1-й фазы во 2-ю.

Разность $V^{(2)} - V^{(1)}$ характеризует приращение молярного объема, связанное с фазовым переходом. С помощью выражения $[x^{(2)} - x^{(1)}](\partial V/\partial x)^{(1)}_{T,\,p}$ учитывается изменение молярного объема 1-й фазы при образовании из нее 2-й, обусловленное изменением состава. Величина $V_{2\,1}$ — это дифференциальный молярный объемный эффект перехода 2-й фазы в 1-ю.

Величина $S_{1\,2}$ — это изменение энтропии двухфазной двухкомпонентной системы при изотермо-изобарном образовании 1 моль 2-й фазы из бесконечно большого количества 1-й, а $S_{2\,1}$ — 1 моль 1-й фазы из бесконечно большого количества 2-й.

Докажем, что вышеприведенное определение физического смысла коэффициентов, стоящих перед dp и dT в дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса, правомерно.

Предположим, что раствор состава x', взятый в количестве $[1 + dn^{(2)}]$ моль, распадается на 1 моль 1-й фазы состава $x^{(1)}$ и $dn^{(2)}$ моль 2-й фазы состава $x^{(2)}$. Тогда:

$$x' = [x^{(1)} + x^{(2)}\, dn^{(2)}]/[1 + dn^{(2)}]. \qquad \text{(V. 133)}$$

Умножая числитель и знаменатель дроби в уравнении (V. 133) на $[1 - dn^{(2)}]$ и пренебрегая бесконечно малыми второго порядка, получаем:

$$x' = x^{(1)} + [x^{(2)} - x^{(1)}]\, dn^{(2)}. \qquad \text{(V. 134)}$$

Поскольку очевидно, что удаление бесконечно малого количества вещества может повлечь за собой только бесконечно малое изменение состава смеси, то

$$x^{(1)} - x' = dx^{(1)} \qquad \text{(V. 135)}$$

или принимая во внимание (V. 134)

$$dx^{(1)} = -[x^{(2)} - x^{(1)}]\, dn^{(2)}. \qquad \text{(V. 136)}$$

Таким образом, уравнение (V. 136) описывает изменение состава 1-й фазы при выделении из нее 2-й.

Обозначим молярные объемы исходного раствора V', 1-й фазы $V^{(1)}$ и 2-й фазы $V^{(2)}$. Тогда общий объем исходного раствора равен $[1 + dn^{(2)}]V'$, а конечного — $[V^{(1)} + V^{(2)} dn^{(2)}]$.

При этом приращение общего объема составит:

$$dV = [V^{(1)} + V^{(2)}\, dn^{(2)}] - [1 + dn^{(2)}]\, V', \qquad \text{(V. 137)}$$

изменение молярного объема 1-й фазы:

$$dV^{(1)} = V^{(1)} - V'. \qquad \text{(V. 138)}$$

Поскольку объем 1 моль раствора есть функция T, p и состава: $V^{(1)} = V^{(1)}(T, p, x)$, то при T и $p = \text{const}\; dV^{(1)} = (\partial V/\partial x)_{T,p} dx^{(1)}$ или, принимая во внимание (V. 135) и (V. 138):

$$V^{(1)} - V' = (\partial V^{(1)}/\partial x)_{T,p}\, dx^{(1)}. \qquad \text{(V. 139)}$$

Откуда с учетом (V. 136) следует:

$$V' = V^{(1)} + dn^{(2)}\, (\partial V/\partial x)^{(1)}_{T,p}\, [x^{(2)} - x^{(1)}]. \qquad \text{(V. 140)}$$

Подставляя (V. 140) в (V. 137) и пренебрегая бесконечно малым второго порядка, получаем:

$$[\partial V/\partial n^{(2)}]_{T,p} = V^{(2)} - V^{(1)} - [x^{(2)} - x^{(1)}]\, (\partial V/\partial x)^{(1)}_{T,p}. \qquad \text{(V. 141)}$$

Нетрудно заметить, что выражение, стоящее в правой части равенства (V. 141) это коэффициент при dp в уравнении Ван-дер-Ваальса $V_{1\,2}$.

Аналогичным образом можно получить также выражение для дифференциального молярного объемного эффекта перехода 2-й фазы в 1-ю $V_{2\,1}$:

$$V_{2\,1} = [\partial V/\partial n^{(1)}]_{T,p} = V^{(1)} - V^{(2)} - [x^{(1)} - x^{(2)}]\, (\partial V/\partial x)^{(2)}_{T,p}. \qquad \text{(V. 142)}$$

Совершенно таким же путем можно показать, что коэффициенты при dT в уравнении Ван-дер-Ваальса (V. 131б), равны:

$$S_{1\,2} = [\partial S/\partial n^{(2)}]_{T,p} = S^{(2)} - S^{(1)} - [x^{(2)} - x^{(1)}]\, (\partial S/\partial x)^{(1)}_{T,p}. \qquad \text{(V. 143)}$$

$$S_{2\,1} = [\partial S/\partial n^{(1)}]_{T,p} = S^{(1)} - S^{(2)} - [x^{(1)} - x^{(2)}]\, (\partial S/\partial x)^{(2)}_{T,p}. \qquad \text{(V. 144)}$$

Таким образом, уравнения (V. 131а) и (V. 131б) можно записать в сокращенном виде для компонента, молярная доля которого изменяется независимо

в переменных 1-й фазы —

$$V_{1\,2}\, dp = S_{1\,2}\, dT + [x^{(2)} - x^{(1)}]\, (\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}\, dx^{(1)}; \qquad \text{(V. 145)}$$

в переменных 2-й фазы —

$$V_{2\,1}\, dp = S_{2\,1}\, dT + [x^{(1)} - x^{(2)}]\, (\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}\, dx^{(2)}. \qquad \text{(V. 146)}$$

Или иначе:

для 1-го компонента —

$$V_{1\,2}\, dp = S_{1\,2}\, dT + [x_1^{(2)} - x_1^{(1)}]\, (\partial^2 G/\partial x_1^2)^{(1)}_{T,p}\, dx_1^{(1)}, \qquad \text{(V. 147а)}$$

$$V_{2\,1}\, dp = S_{2\,1}\, dT + [x_1^{(1)} - x_1^{(2)}]\, (\partial^2 G/\partial x_1^2)^{(2)}_{T,p}\, dx_1^{(2)}; \qquad \text{(V. 147б)}$$

для 2-го компонента —

$$V_{1\,2}\, dp = S_{1\,2}\, dT + [x_2^{(2)} - x_2^{(1)}]\, (\partial^2 G/\partial x_2^2)^{(1)}_{T,p}\, dx_2^{(1)}, \qquad \text{(V. 148а)}$$

$$V_{2\,1}\, dp = S_{2\,1}\, dT + [x_2^{(1)} - x_2^{(2)}]\, (\partial^2 G/\partial x_2^2)^{(2)}_{T,p}\, dx_2^{(2)}. \qquad \text{(V. 148б)}$$

Поскольку с энтропиями оперировать неудобно, так как величины эти не определяются экспериментально, обычно их заменяют теплотами. Так как

$$TS_{1\,2} = Q_{1\,2}, \tag{V. 149}$$

то:

$$Q_{1\,2} = T\left[S^{(2)} - S^{(1)} - (x^{(2)} - x^{(1)})\,(\partial S/\partial x)^{(1)}_{T,\,p}\right], \tag{V. 150}$$

где $Q_{1\,2}$ — молярная теплота превращения 1-й фазы во 2-ю из бесконечно большого ее количества в изотермо-изобарных условиях.

При выводе и рассмотрении общих условий равновесия в бинарных двухфазных системах мы не вводили никаких ограничений относительно типа равновесий. Следовательно, уравнение Ван-дер-Ваальса может быть применено для любых бинарных двухфазных систем. С его помощью можно изучать закономерности равновесий жидкость — жидкость, раствор — пар, твердая фаза — пар, твердая фаза — насыщенный раствор.

При применении дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса в форме (V. 131а) к двухфазным однокомпонентным системам, оно переходит в *уравнение Клаузиуса — Клапейрона* (IV. 135). Поскольку составы фаз в этом случае равны, получаем:

$$[V^{(2)} - V^{(1)}]\,dp = [S^{(2)} - S^{(1)}]\,dT \tag{V. 151}$$

или

$$dp/dT = [S^{(2)} - S^{(1)}]/[V^{(2)} - V^{(1)}] = Q/T\,\Delta V. \tag{IV. 133}$$

Для применения уравнений Ван-дер-Ваальса к различным типам равновесий очень важно иметь представление о знаках коэффициентов, стоящих при dT, dp и dx. В общем случае величины $V_{1\,2}$, $V_{2\,1}$, $Q_{1\,2}$ и $Q_{2\,1}$ могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от соотношения молярных объемов и энтропий фаз. Однако, если одна из фаз является парообразной, дифференциальные молярные объемные и энтропийные эффекты превращения одной фазы в другую имеют вполне определенные знаки (при T и p далеких от критических). Объясняется это тем, что молярные объемы и энтропии пара намного больше, чем у жидкости или твердого тела.

Знак производной $(\partial^2 G/\partial x^2)_{T,\,p}$ определяется условиями устойчивости [см. (I. 139)]. Для устойчивой фазы $(\partial^2 G/\partial x^2)_{T,\,p} > 0$. В дальнейшем индексом (2) мы будем обозначать фазу, устойчивую выше температуры сосуществования, индексом (1) — устойчивую при температурах ниже равновесной.

V. 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

V. 4.1. Парциальные давления веществ в паре, сосуществующем с жидкостью

При испарении бинарного раствора между жидкостью и паром устанавливается равновесие, представляющее собой частный случай равновесия в двухфазной двухкомпонентной системе.

При небольших давлениях парообразную фазу можно рассматривать как смесь идеальных газов, в которой каждый компонент обладает определенным парциальным давлением. Однако парциальное давление компонента в паре определяется (наряду с общим давлением и температурой) концентрацией данного компонента в растворе, так как, по условиям равновесия $\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}$. Поскольку для компонента идеальной газовой смеси: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$ (I. 122) то, учитывая равенства (I. 159) и (V. 113), получим:

$$\mu_i^\circ(p, T) + RT \ln a_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i. \qquad \text{(V. 152)}$$

Связь между изменениями парциальных давлений обоих компонентов раствора дает соотношение, которое может быть получено из более общего уравнения Ван-дер-Ваальса.

С этой целью рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса в форме (V. 127):

$$[V^{(2)} - V^{(1)}]\, dp = [S^{(2)} - S^{(1)}]\, dT + [x^{(2)} - x^{(1)}]\, d(\mu_1 - \mu_2). \qquad \text{(V. 153)}$$

При $T = \text{const}$ получаем:

$$[V^{(2)} - V^{(1)}]\, dp = [x^{(2)} - x^{(1)}]\, d(\mu_1 - \mu_2). \qquad \text{(V. 154)}$$

Поскольку молярный объем пара намного превосходит молярный объем жидкости (так, при 0 °С 1 моль идеального газа занимает объем 22,4 дм^3, а объем 1 моль жидкости измеряется миллилитрами; например, 1 моль воды занимает 18 см^3), объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с объемом пара, т. е. $V^{(2)} - V^{(1)} \approx V^{(2)}$. Если пар считать идеальным, то: $V^{(2)} = RT/p$. При дальнейших преобразованиях следует учесть, что согласно уравнению (I. 122) при $T = \text{const}$:

$$d\mu_1 = RT d \ln p_1 \quad \text{и} \quad d\mu_2 = RT d \ln p_2, \qquad \text{(V. 155)}$$

а из закона Дальтона следует, что

$$p_1 = p x_1^{(2)}. \qquad \text{(V. 156)}$$

Тогда, подставляя (V. 155), (I. 19) и (V. 156) в (V. 154) получим:

$$\frac{RT}{p}\, dp = \left[\frac{p_1}{p} - x_1^{(1)}\right] RT d \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{или} \quad dp = [p_1 - p x_1^{(1)}](d \ln p_1 - d \ln p_2). \qquad \text{(V. 157)}$$

Заменим $p = p_1 + p_2$ согласно закону Дальтона. Тогда:

$$d(p_1 + p_2) = p_1 d \ln p_1 - p_1 d \ln p_2 - x_1^{(1)} p_1 d \ln p_1 + x_1^{(1)} p_2 d \ln p_2 - x_1^{(1)} p_2 d \ln p_1 + x_1^{(1)} p_1 d \ln p_2. \qquad \text{(V. 158)}$$

Поскольку $p_1 d \ln p_1 = dp_1$ и $p_2 d \ln p_2 = dp_2$, то уравнение (V.158) можно упростить:

$$(p_2 + p_1)\, d \ln p_2 + x_1^{(1)}(p_1 + p_2)\, d \ln p_1 - x_1^{(1)}(p_1 + p_2)\, d \ln p_2 = 0. \qquad \text{(V. 159)}$$

Объединяя p_1 и p_2, имеем:

$$x_1^{(1)} p d \ln p_1 + [1 - x_1^{(1)}]\, p d \ln p_2 = 0 \qquad \text{(V. 160)}$$

или

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0. \qquad \text{(V. 161)}$$

Если обе части уравнения (V. 161) разделить на $dx_1^{(1)}$, получим

$$x_1^{(1)} d \ln p_1 / dx_1^{(1)} = - x_2 d \ln p_2 / dx_1^{(1)} \qquad \text{(V. 162)}$$

или

$$[d \ln p_1 / d \ln x_1^{(1)}]_T = [d \ln p_2 / d \ln x_2^{(1)}]_T. \qquad \text{(V. 163)}$$

Уравнение (V. 163), согласно вышеприведенному выводу, справедливо для равновесий жидкость — пар в областях, далеких от критических [вблизи критической точки не соблюдается условие $V^{(2)} \gg V^{(1)}$, так как молярные объемы пара и жидкости становятся близкими] при условии $T = \text{const}$ и подчинении паров законам совершенных газов.

Уравнение (V. 163) носит название *уравнения Дюгема — Маргулеса*. Оно может быть применено для проверки опытных данных о парциальных давлениях компонентов в паре над раствором, а также для расчета зависимости p_1 от x по экспериментальным данным, полученным для $p_2(x)$.

V. 4.2. Законы Коновалова

Связь между изменениями состава равновесных фаз и изменениями давления и температуры была впервые рассмотрена в работах Коновалова*. Он исследовал экспериментально зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора. Обобщающие заключения сделаны им на основе результатов опытов и логических рассуждений, базирующихся на условиях устойчивости.

В настоящее время вывод законов Коновалова обычно проводится с использованием термодинамических закономерностей. Один из таких способов, основанный на применении дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса, приводится ниже.

Рассмотрим сначала ход рассуждений, приводящих к формулировке первого закона Коновалова.

Из уравнения (V. 145) следует, что

при $T = \text{const}$ —

$$\left[\frac{dp}{dx^{(1)}}\right]_T = \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{V_{1\,2}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p}; \qquad \text{(V. 164)}$$

при $p = \text{const}$ [с учетом (V. 149)] —

$$\left[\frac{dT}{dx^{(1)}}\right]_p = - T \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{Q_{1\,2}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p}. \qquad \text{(V. 165)}$$

---

* Дмитрий Петрович Коновалов, профессор Университета, Технологического и Горного институтов в Петербурге — Ленинграде, академик, впервые сформулировал законы, названные его именем, в работах 1881—84 гг.

Величина $V_{1\,2}$ — это дифференциальный молярный объемный эффект превращения жидкости в пар. При обычных температурах и давлениях молярный объем пара намного больше молярного объема жидкости и поэтому $V_{1\,2} > 0$.

Согласно условию устойчивости — неравенство (I. 139) — производная $(\partial^2 G/\partial x^2)_{T,\,p}$ также должна быть положительной для устойчивой фазы.

Поэтому знак производной $[dp/dx]_T$ определяется исключительно знаком разности $x^{(2)} - x^{(1)}$. Таким образом

$$\text{если } x^{(2)} > x^{(1)} - \quad [dp/dx^{(1)}]_T > 0; \tag{V. 166}$$

$$\text{если } x^{(2)} < x^{(1)} - \quad [dp/dx^{(1)}]_T < 0. \tag{V. 167}$$

Величина $Q_{1\,2}$ — это теплота образования пара из жидкости; при обычных температурах и давлениях она так же, как и $V_{1\,2}$ положительна. Следовательно, знак производной $[dT/dx^{(1)}]_p$ в (V. 165) определяется только знаком разности $x^{(2)} - x^{(1)}$:

$$\text{если } x^{(2)} > x^{(1)} - \quad [dT/dx^{(1)}]_p < 0; \tag{V. 168}$$

$$\text{если } x^{(2)} < x^{(1)} - \quad [dT/dx^{(1)}]_p > 0. \tag{V. 169}$$

На основании выражений (V. 166) — (V. 169) можно сформулировать *первый закон* Коновалова так:

давление пара над раствором возрастает при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе;

давление пара над раствором уменьшается при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе;

температура кипения раствора уменьшается при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе;

температура кипения раствора возрастает при увеличении в жидкости концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе.

Ход рассуждений, приведших к этим выводам, показывает, что закон справедлив для тех случаев фазовых равновесий, когда одна из фаз газообразна (испарение, возгонка), так как лишь в этом случае можно утверждать, что дифференциальные объемные эффекты и дифференциальные теплоты образования одной фазы из другой положительны. Но и для испарения закон Коновалова может быть применен лишь при температурах и давлениях, достаточно далеких от критнческнх, ибо вблизи критической точки, где свойства пара и жидкости одинаковы, зиаки объемного эффекта и дифференциальной теплоты испарения неопределенны.

Отклонения от закона Рауля нередко приводят к возникновению минимумов (максимумов) на кривых зависимости давления пара (температуры кипения) от состава фаз. Свойства систем, обладающих экстремумами температуры или давления,

определяются с помощью второго закона Коновалова.

Преобразуя уравнения (V. 164) и (V. 165) для условий экстремума, получим:

$$\text{при } T = \text{const} - \left[\frac{dp}{dx^{(1)}}\right]_T = \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{V_{1\,2}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p} = 0 \qquad \text{(V. 170)}$$

$$\text{при } p = \text{const} - \left[\frac{dT}{dx^{(1)}}\right]_p = -\,T\,\frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{Q_{1\,2}} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p} = 0. \qquad \text{(V.171)}$$

Поскольку $V_{1\,2}$ и $Q_{1\,2}$ величины конечные, а $(\partial^2 G/\partial x^2) > 0$ для любой устойчивой фазы, экстремум давления или температуры может наблюдаться лишь в том случае, когда $x^{(1)} = x^{(2)}$.

Следовательно, *второй закон* Коновалова можно сформулировать так:

в точках экстремума давления пара при изотермических условиях или температуры кипения при изобарических условиях составы пара и жидкости одинаковы.

В отличие от первого второй закон Коновалова справедлив при любых (в том числе и близких к критическим) температурах и давлениях и для любых случаев фазовых равновесий в двухфазных системах.

Из рассмотрения равенств (V. 170) и (V. 171) видно, что экстремум давления пара на изотерме фазового равновесия обязательно сопровождается экстремумом температуры кипения на изобаре, так как оба экстремума обусловливаются равенством составов фаз. Однако производные T и p по составу вблизи экстремума имеют разные знаки. Максимум давления соответствует минимуму температуры кипения и, наоборот, минимум давления отвечает максимуму температуры. Растворы, обладающие экстремумами давления и температуры, называются *азеотропными* (*нераздельнокипящими*).

Системы, имеющие азеотропы, широко распространены. При этом наиболее часто встречаются растворы, обладающие максимумом давления и минимумом температуры кипения. К их числу относятся системы: вода — этанол, метанол — ацетон, бензол — уксусная кислота, бензол — циклогексан, метилциклогексан — толуол и т. д. Азеотропов с минимумом давления и максимумом температуры кипения известно значительно меньше. К их числу относятся: вода — соляная кислота, вода — серная кислота, вода — муравьиная кислота, хлороформ — ацетон и т. д.

Третий закон Коновалова характеризует влияние изменения состава одной из фаз на состав другой фазы. Согласно равенствам (V. 145) и (V. 146) справедливы выражения:

$$\left[\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right]_T = -\,\frac{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}}\,\frac{V_{2\,1}}{V_{1\,2}} \qquad \text{(V. 172)}$$

и

$$\left[\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right]_p = -\,\frac{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}}\,\frac{Q_{2\,1}}{Q_{1\,2}}. \qquad \text{(V. 173)}$$

Вышеприведенные производные характеризуют изменение состава одной фазы в зависимости от изменения состава другой при изотермических (V. 172) и изобарических (V. 173) условиях.

Если в системе 2-я фаза — газ, то $V_{21} < 0$ и $Q_{21} < 0$, а $V_{12} > 0$ и $Q_{12} > 0$, т. е.

$$[\partial x^{(2)}/\partial x^{(1)}]_T > 0 \quad \text{(V. 174)} \qquad \text{и} \qquad [dx^{(2)}/\partial x^{(1)}]_p > 0. \quad \text{(V. 175)}$$

Из неравенств (V. 174) и (V. 175) следует:

при изотермических и изобарных условиях составы раствора и пара изменяются симбатно.

Третий закон Коновалова имеет те же ограничения, что и первый. В случае систем раствор — пар, он теряет свою силу для состояний близких к критическому.

V. 4.3. Графическое изображение равновесий жидкость — пар в бинарных системах

Как было сказано ранее, из четырех параметров (температура, давление, составы обеих фаз) в двухфазных двухкомпонентных равновесных системах, только два независимы. Таким образом, при заданных значениях T и p находиться в равновесии могут только раствор и пар строго определенных составов. Вместе с тем, давление пара над раствором при $T = \text{const}$ или температура кипения раствора при $p = \text{const}$ однозначно определяются составом любой из сосуществующих фаз.

Равновесие между раствором и паром удобно рассмотреть на графике. Наиболее часто эти равновесия изображают на диаграммах (рис. V. 8) выражающих зависимость:

давления пара от состава жидкости и от состава пара при $T = \text{const}$;

температуры кипения жидкости от ее состава и от состава пара при $p = \text{const}$.

Линию, выражающую зависимость p или T от состава раствора, кратко называют кривой жидкости (кривая *1*), а линию, выражающую зависимость p или T от состава пара — кривой пара (кривая *2*). На рис. V. 8 на оси ординат нанесены давление пара (рис. V. 8, *а*) и температура кипения (рис. V. 8, *б*), а на оси абсцисс отложено содержание одного из компонентов (в мол. долях). Ради единообразия в обозначениях на диаграммах обычно принято слева направо откладывать концентрацию компонента, имеющего в чистом виде более высокое давление насыщенного пара и более низкую температуру кипения, так называемого легколетучего компонента (здесь компонент В).

Так как мол. доля может принимать значения от 0 до 1, то ось абсцисс представляет собой отрезок, ограниченный этими значениями. Поскольку сумма мол. долей обоих компонентов равна единице, то в том же масштабе на оси абсцисс справа налево откладывается $(1 - x)$ — концентрация компонента (здесь компонент А), имеющего в чистом виде более высокую

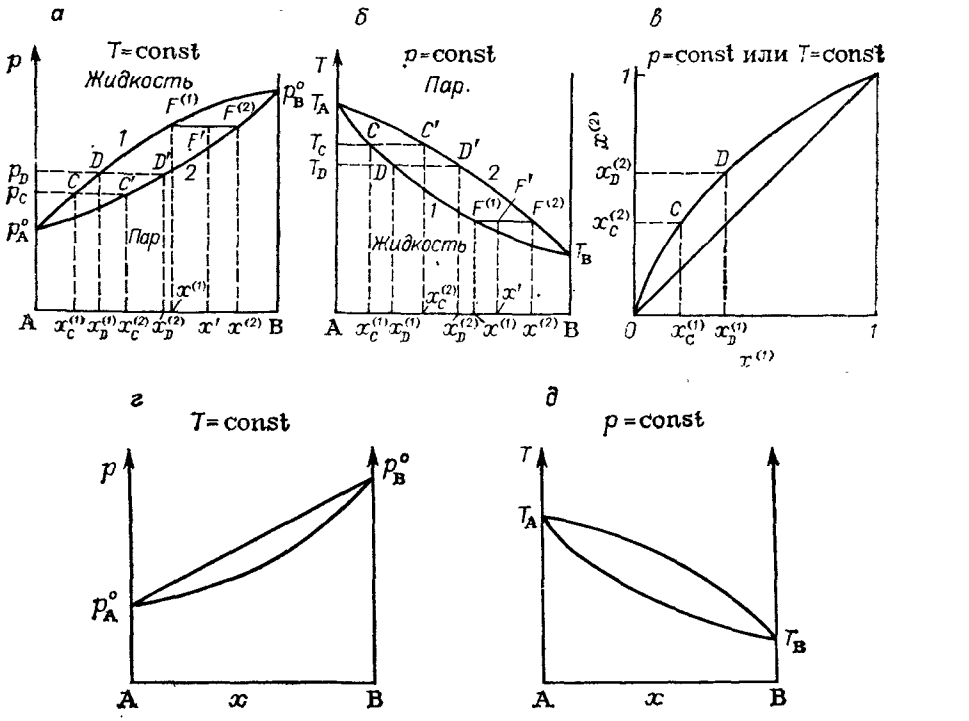


Рис. V. 8. Давление паров при T=const (*а*, *г*), температура кипения при p=const (*б*, *д*, и зависимость состава жидкости от состава пара при T или p=const; *г*, *д* — идеальный раствор.

температуру кипения и более низкое давление насыщенного пара. Очевидно, что концевые точки осн абсцисс соответствуют чистым компонентам.

Линией жидкости с одной стороны н линией пара с другой на обеих диаграммах ограничивается область одновременного сосуществования двух фаз (гетерогенная область). Выше и ниже равновесных кривых располагаются области составов, соответствующие устойчивым гомогенным системам: жидкой или газообразной. Такие системы, как известно, при T или p=const имеют две степени свободы. Взаимное расположение кривых жидкости и пара определяется первым законом Коновалова На диаграммах без экстремума T или p давление пара будет повышаться, а температура кипения — понижаться при увеличении в жидкости содержания легколетучего компонента. Так, с раствором $x_C^{(1)}$ при p_C сосуществует пар состава $x_C^{(2)}$ обогащенный по сравнению с жидкостью компонентом В (рис. V. 8, *а*). Прибавление легколетучего компонента В в раствор до состава $x_D^{(1)}$ вызывает повышение давления пара до p_D. При p = const (рис. V. 8, *б*) прибавление в жидкость компонента В, которого в паре больше, чем в растворе, приводит к понижению темпера-

туры кипения. Таким образом, на изотермических диаграммах кривая пара всегда расположена ниже, а на изобарических — выше кривой жидкости.

Отрезки прямых, соединяющие составы сосуществующих фаз, называются *нодами*.

Соотношение между массами сосуществующих фаз определяется с помощью так называемого *правила рычага*. Представим себе, что в изотермо-изобарных условиях смешиваются две фазы в количествах $n^{(1)}$ и $n^{(2)}$. Во вновь образованной гетерогенной смеси мол. доля компонента B будет равна x' (она характеризует так называемый брутто-молярный состав гетерогенной смеси). Если мол. доли компонента B в первой и второй фазах равны $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$, то

$$x' = \frac{n^{(1)}x^{(1)} + n^{(2)}x^{(2)}}{n^{(1)} + n^{(2)}}.$$

Тогда:

$$x'n^{(1)} + x'n^{(2)} = n^{(1)}x^{(1)} + n^{(2)}x^{(2)} \quad \text{или} \quad (x' - x^{(1)})\,n^{(1)} = (x^{(2)} - x')\,n^{(2)}.$$

Откуда:

$$n^{(2)}/n^{(1)} = [x^{(1)} - x']/[x' - x^{(2)}]. \qquad \text{(V. 176)}$$

Если бы нода $F^{(1)}F^{(2)}$ (рис. V. 8, *а, б*) была рычагом с точкой опоры в F' с массами $n^{(2)}$ и $[1 - n^{(2)}]$ на концах, то равновесие описывалось бы тем же уравнением. Другими словами, количества фаз обратно пропорционально длинам отрезков ноды $x^{(1)} - x'$ и $x' - x^{(2)}$ и могут быть определены измерением этих длин на диаграмме.

Следует обратить внимание на то, что правило рычага справедливо для равновесий не только между жидкостью и паром, но и между фазами двухкомпонентных двухфазных систем любых типов.

Особенность диаграмм состояния для идеальных растворов (рис. 8, *г, д*) заключается в прямолинейности линии жидкости при постоянной температуре. Это следует из закона Рауля, согласно которому парциальное давление пара над раствором пропорционально мол. доле, причем коэффициентом пропорциональности является давление насыщенного пара над чистой жидкостью:

$$p_1 = p_1^0 x^{(1)}, \qquad p_2 = p_2^0 [1 - x^{(1)}]. \qquad \text{(V. 177)}$$

Общее давление пара над идеальным раствором можно выразить следующим образом:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x^{(1)} + p_2^0 [1 - x^{(1)}] = (p_1^0 - p_2^0)\,x^{(1)} + p_2^0. \qquad \text{(V. 178)}$$

Поскольку p_1^0 и p_2^0 зависят только от температуры, то при $T = \text{const}$ уравнение (V. 178) является уравнением прямой. При

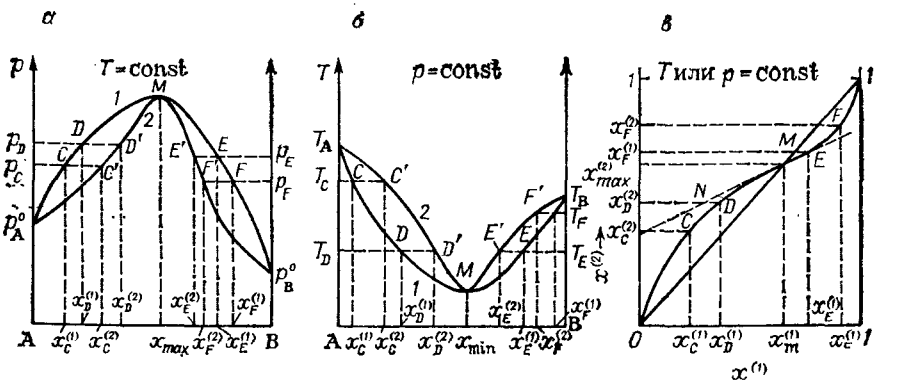


Рис. V. 9. Диаграммы фазовых равновесий с экстремумами (максимум давления и минимум температуры):
а — давление пара при T = const; *б* — температура кипения при p = const; *в* — зависимость состава жидкости от состава пара при T = const или p = const.

p = const линия жидкости для идеальных растворов искривляется, так как при изменении температуры p_1^0 и p_2^0 переменны (рис. V. 8, *д*).

Диаграммы с экстремумами температуры или давления также строят на основании положений первого и второго законов Коновалова (рис. V. 9). Однако здесь в зависимости от состава раствора увеличение давления пара или понижение температуры может вызываться прибавлением как легко-, так и труднолетучего компонентов. На рис. V. 9, *а, б* слева от азеотропа пар [состав $x_C^{(2)}$] обогащен по сравнению с жидкостью [состав $x_C^{(1)}$] компонентом В. Прибавление последнего в жидкость [от состава $x_C^{(1)}$ до состава $x_D^{(1)}$] приводит к повышению давления (от p_C до p_D) или к понижению температуры кипения (от T_C до T_D). Справа от азеотропа, наоборот, компонента В в паре [состав $x_E^{(2)}$] меньше, чем в жидкости [состав $x_E^{(1)}$]. Здесь прибавление В в жидкость [от $x_E^{(1)}$ до $x_F^{(1)}$] вызывает понижение давления пара (от p_E до p_F) или повышение температуры кипения (от T_E до T_F).

На рис. V. 10, *а, б* изображены диаграммы равновесий в системе, обладающей минимумом давления пара и максимумом температуры кипения. Здесь слева от азеотропа [состава $x_C^{(1)}$ и $x_C^{(2)}$] компонента В в паре меньше, чем в жидкости и его прибавление в раствор [до состава $x_D^{(1)}$] вызывает понижение давления (от p_C до p_D) и повышение температуры кипения от T_C до T_D). Справа от азеотропа картина обратная.

Для графического изображения равновесий раствор — пар часто (особенно при выполнении ряда технических расчетов) применяют диаграммы зависимости состава пара от состава жидкости. С этой целью на оси абсцисс откладывают состав

жидкости в мол. долях легколетучего компонента, а на оси ординат — состав пара в тех же единицах (рис. V. 9, *в*; V. 10, *в*). При подобном выборе координат биссектриса является геометрическим местом точек, в которых составы раствора и пара равны. Согласно третьему закону Коновалова при увеличении концентрации компонента в жидкости содержание его в паре также должно возрастать, как при $p = \text{const}$, так и при $T = \text{const}$. Поэтому изотермические и изобарные кривые состав раствора — состав пара одинаковым образом располагаются по отношению к биссектрисе. В системах без экстремума равновесная линия проходит выше биссектрисы, если на оси абсцисс откладывается содержание легколетучего компонента в растворе, так как в паре его всегда больше, чем в жидкости (см. рис. V. 9, *в*). Если же нанести на ось абсцисс мол. долю труднолетучего компонента, то кривая пройдет ниже биссектрисы.

Когда в системе есть азеотроп, ему соответствует равенство концентраций компонентов в сосуществующих фазах, и линия равновесных составов пересекает биссектрису при составе экстремума. Если система имеет максимум давления и минимум температуры кипения, то слева от азеотропа легколетучего компонента в паре больше, чем в жидкости, а справа от азеотропа — наоборот. Поэтому кривая зависимости состава пара от состава раствора проходит до азеотропа выше прямой равного содержания компонентов в обеих фазах, а слева — ниже (рис. V. 9, *в*). В системах, обладающих минимумом давления и максимумом температуры кипения, справа от азеотропа легколетучего компонента в паре больше, чем в жидкости, и его добавление в раствор приводит к повышению давления и понижению температуры. В этом случае кривая зависимости состава пара от состава жидкости лежит сначала ниже, а затем выше прямой равного содержания компонентов и также пересекает ее в точке азеотропа (см. рис. V. 10, *в*).

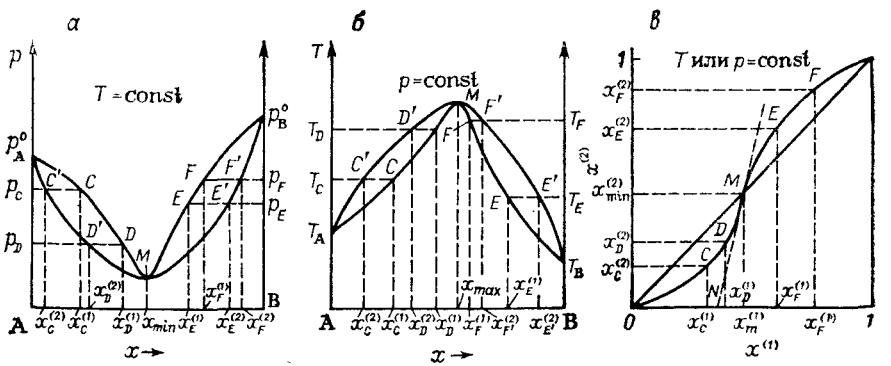


Рис. V. 10. Диаграммы фазовых равновесий с экстремумами (минимум давления пара и максимум температуры).

V. 4.4. Законы Вревского

В предыдущих разделах изучались закономерности изменения состояния равновесных систем при изобарных или изотермических условиях. Теперь рассмотрим, как меняется их состояние при определенных условнях, наложенных на состав одной из фаз. Эта задача решается с помощью законов Вревского *.

Первый закон Вревского характеризует влияние изменения T и p на состав одной из фаз, если состав другой фазы закреплен: $x^{(1)} = \text{const}$.

В этом случае из уравнения Ван-дер-Ваальса в форме (V. 145) с учетом (V. 149) следует, что:

$$[dp/dT]_{x^{(1)}} = Q_{1\,2}/TV_{1\,2}, \qquad \text{(V. 179)}$$

т. е. давление и температура изменяются симбатно.

Если вторая фаза газообразная, то изменение этих параметров происходит симбатно (т. е. в одном и том же направлении). Для выяснения влияния T и p на состав второй фазы, при условии $x^{(1)} = \text{const}$ рассмотрим производную $(\partial G/\partial x)_p$ как функцию от T, p и x. Тогда ее полный дифференциал будет иметь вид (V. 124):

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,\,p} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,\,p} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 x^2}\right)_{T,\,p} dx;$$

и согласно (V. 12):

$$(\partial V/\partial x)_{T,\,p} = V_1 - V_2 \quad \text{и} \quad (\partial S/\partial x)_{T,\,p} = S_1 - S_2, \qquad \text{(V. 180)}$$

где V_1 и V_2, S_1 и S_2 — парциальные молярные объемы и энтропии 1- и 2-го компонентов.

Раскрывая $d(\partial G/\partial x)_{T,\,p}$ для обеих фаз и учитывая (V. 129), можно записать:

$$\left[V_1^{(1)} - V_2^{(1)}\right] dp - \left[V_1^{(2)} - V_2^{(2)}\right] dp - \left[S_1^{(1)} - S_2^{(1)}\right] dT +$$

$$+ \left[S_1^{(2)} - S_2^{(2)}\right] dT + \left[\partial^2 G/\partial x^2\right]^{(1)} dx^{(1)} - \left[\partial^2 G/\partial x^2\right]^{(2)} dx^{(2)} = 0. \qquad \text{(V. 181)}$$

Обозначим:

$$V_1^{(2)} - V_1^{(1)} = \Delta V_1; \quad S_1^{(2)} - S_1^{(1)} = \Delta S_1; \quad V_2^{(2)} - V_2^{(1)} = \Delta V_2, \quad S_2^{(2)} - S_2^{(1)} = \Delta S_2.$$

Но $\Delta S_1 = L_1/T$ и $\Delta S_2 = L_2/T$, где L_1 и L_2 — парциальные молярные теплоты испарений 1- и 2-го компонентов. В результате простых преобразований можно придти к следующему соотношению:

$$(\Delta V_2 - \Delta V_1)\, dp + \frac{L_1 - L_2}{T} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p} dx^{(1)} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p} dx^{(2)} = 0. \qquad \text{(V. 182)}$$

* Михаил Степанович Вревский, профессор Университета в Петрограде—Ленинграде, впервые сформулировал законы, носящие его имя, в 1911 г. на основе экспериментальных исследований.

С учетом условия $x^{(1)} = \text{const}$, поделив обе части уравнения (V. 182) на dp и на dT получаем

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial p}\right]_{x^{(1)}} = (\Delta V_2 - \Delta V_1) + \frac{L_1 - L_2}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{x^{(1)}}; \qquad \text{(V. 183)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right]_{x^{(1)}} = \frac{L_1 - L_2}{T} + (\Delta V_2 - \Delta V_1)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x^{(1)}}. \qquad \text{(V. 184)}$$

Из уравнения (V. 184) с учетом выражения (V. 179) следует

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right]_{x^{(1)}} = \frac{L_1 - L_2}{T} + \frac{Q_{1\,2}(\Delta V_2 - \Delta V_1)}{TV_{1\,2}} \qquad \text{(V. 185)}$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,\,p}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right]^{(2)}_{x^{(1)}} = \frac{Q_{1\,2}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{1\,2}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{1\,2}}\right) \qquad \text{(V. 186)}$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial p}\right]_{x^{(1)}} = V_{1\,2}\left(\frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{1\,2}} + \frac{L_1 - L_2}{Q_{1\,2}}\right). \qquad \text{(V. 187)}$$

Таким образом, в общем случае, зависимость состава 2-й фазы при постоянном составе первой от T и p обуславливается как разницей в изменениях молярных объемов компонентов, так и разностью их молярных парциальных теплот, соответствующих фазовому переходу из 1-й фазы во 2-ю. Так как согласно условиям устойчивости для стабильной фазы $\partial^2 G/\partial x^2 > 0$, то очевидно, что знаки производных $[\partial x^{(2)}/\partial p]_{x^{(1)}}$ и $[\partial x^{(2)}/\partial T]_{x^{(1)}}$ определяются правыми частями уравнений (V. 186) и (V. 187).

Выражения (V. 186) и (V. 187) справедливы для любой бинарной системы.

Для систем, включающих газообразную фазу, теплоты и объемные эффекты фазового перехода из 1-й фазы во 2-ю в условиях, далеких от критических, больше нуля. Остается установить знак выражений, стоящих в скобках. Если газы считать идеальными, то $V_1^{(2)} = V_2^{(2)}$, и, следовательно, $\Delta V_2 - \Delta V_1 = V_2^{(1)} - V_1^{(1)}$.

Разность $V_2^{(1)} - V_1^{(1)}$ характеризует отличие молярных объемов 1- и 2-го компонентов в состоянии жидкости. Поскольку эти объемы соизмеримы, постольку разность их должна быть незначительной. В то же время значение молярного объемного эффекта ($V_{1\,2}$) перехода жидкости в пар достаточно велико и поэтому значением дроби $(\Delta V_2 - \Delta V_1)/V_{1\,2}$ в условиях, далеких от критических, можно пренебречь по сравнению с другим слагаемым, стоящим в скобках.

Таким образом, знак производной от молярной доли компонента во 2-й фазе по T или p определяется соотношением парциальных теплот испарений веществ, образующих раствор:

$$[\partial x^{(2)}/\partial T]_{x^{(1)}} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \gtrless L_2. \qquad \text{(V. 188)}$$

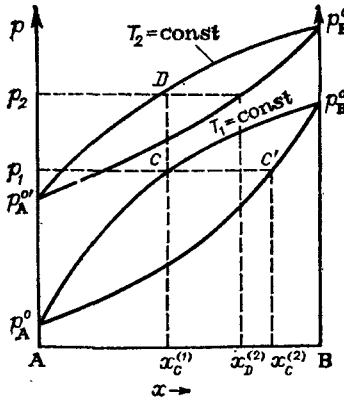


Рис. V. 11. Влияние температуры на состав пара при закрепленном составе жидкости.

Неравенства (V. 188) являются выражением *первого закона Вревского*:

при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

При состояниях, близких к критическому, или в конденсированных фазах молярные объемы фаз могут быть близки. В этом случае знак производной $[\partial x^{(2)}/\partial T]_{x^{(1)}}$ определяется и тепловыми, и объемными факторами.

Проиллюстрируем теперь 1-й закон Вревского на диаграмме равновесия жидкость — пар (рис. V. 11). Обозначим исходный состав раствора через $x_C^{(1)}$. При давлении p_1 он сосуществует с паром состава $x_C^{(2)}$. Повысим давление до p_2, не меняя состава раствора. Очевидно, что повысится и температура кипения последнего. Согласно закону Вревского, равновесный пар должен при этом обогатиться тем компонентом, молярная парциальная теплота испарения которого больше. Хотя молярные парциальные теплоты испарения веществ, строго говоря, зависят от состава раствора, в большинстве случаев качественно соотношение этих величин сохраняется во всем интервале составов, т. е. теплота испарения труднолетучего компонента больше, чем у легколетучего.

Таким образом, пар $x_C^{(2)}$, сосуществующий с раствором состава $x_C^{(1)}$, при повышенном давлении будет обогащаться компонентом A с более низким, чем у B давлением пара в чистом состоянии. Если подобную операцию провести для каждого состава раствора, то при новых T и p линии пара и жидкости будут располагаться ближе друг к другу, чем при более низком давлении.

Второй закон Вревского относится к существованию экстремумов давления и температуры на кривых фазового равновесия. Задача состоит в определении направления смещения состава азеотропа при повышении T и p раствора. Для решения поставленной задачи введем в дифференциальное уравнение (V. 182) условие равенства составов фаз:

$$x^{(1)} = x^{(2)} = x_m. \qquad \text{(V. 189)}$$

Тогда последние два слагаемых равенства (V. 182) примут вид:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p} dx^{(1)} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p} dx^{(2)} = \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}_{T,\,p} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}_{T,\,p}\right] dx_m. \quad \text{(V. 190)}$$

Согласно (V. 145) и (V. 149) для систем, имеющих экстремум давления и температуры, справедливо:

$$(dp/dT)_{ex} = Q_{1\,2}/TV_{1\,2}. \quad \text{(V. 191)}$$

Тогда дифференциальное уравнение (V. 182) с учетом (V. 189) и (V. 191), можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{ex} = -\frac{1}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}_{T,\,p} - (\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}_{T,\,p}} \frac{Q_{1\,2}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{1\,2}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V'_{1\,2}}\right) \quad \text{(V. 192)}$$

или

$$\left(\frac{dx_m}{dp}\right)_{ex} = -\frac{1}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}_{T,\,p} - (\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}_{T,\,p}} V_{1\,2}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{1\,2}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{1\,2}}\right). \quad \text{(V. 193)}$$

Производная $(\partial x_m/dp)_{ex}$ характеризует влияние T или p на состав системы, имеющий экстремумы p и T. Выражения (V. 192) и (V. 193) являются общетермодинамическими и приложимы к двойным системам любого типа, имеющим экстремумы p и T. Чтобы вскрыть физический смысл знаменателя в уравнениях (V. 192) и (V. 193) рассмотрим рис. V. 9, *в* и V. 10, *в*, на которых изображены все возможные варианты расположения кривых зависимости состава пара от состава жидкости для систем с экстремумами T и p. Тангенс угла наклона касательной к этим кривым для изобарических и изотермических условий определяется производными $[\partial x^{(2)}/\partial x^{(1)}]_p$ или $[\partial x^{(2)}/\partial x^{(1)}]_T$. Если учесть выражения (V. 172) и (V. 173), то для точки экстремума, где $x^{(1)} = x^{(2)}$, справедливо:

$$\left[\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right]_{p\,ex} = \left[\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right]_{T\,ex} = \left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right]_{T,\,p\,ex} = \frac{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}_{T,\,p}}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}_{T,\,p}}. \quad \text{(V. 194)}$$

Индекс *ex* указывает на то, что берутся те значения производных, которые отвечают экстремальным значениям p и T и графически изображаются углом наклона касательных в точках M_{max} и M_{min} на рис. V. 9, *в*, V. 10, *в*. Тангенс угла наклона касательной меньше единицы в случае максимума p и минимума T и больше единицы в противном случае. Следовательно:

для максимума давления и минимума температуры сосуществования—

$$(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}_{ex} < (\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}; \quad \text{(V. 195)}$$

при экстремуме противоположного типа —

$$(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}_{ex} > (\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}. \quad \text{(V. 196)}$$

Поскольку, в силу условий устойчивости (I. 142) эти производные всегда положительны для стабильной фазы, из уравнений (V. 192) и (V. 193) вытекают неравенства типа:

для p_{max} и T_{min} —

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{Q_{12}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{12}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{12}}\right) \gtrless 0; \qquad \text{(V. 197)}$$

$$\left(\frac{dx_m}{dp}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad V_{12}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{12}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{12}}\right) \gtrless 0; \qquad \text{(V. 198)}$$

для p_{min} и T_{max} —

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{Q_{12}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{12}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{12}}\right) \lessgtr 0; \qquad \text{(V. 199)}$$

$$\left(\frac{dx_m}{dp}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad V_{12}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q_{12}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V_{12}}\right) \lessgtr 0. \qquad \text{(V. 200)}$$

Выражения (V. 197) — (V. 200) носят общетермодинамический характер и могут быть распространены на любую бинарную двухфазную систему, имеющую экстремум T или p сосуществования фаз. Для случая равновесия жидкость — пар вышеприведенные неравенства можно упростить, пренебрегая значением дроби $(\Delta V_2 - \Delta V_1)/V_{12}$ как это было сделано при выводе первого закона Вревского. Тогда знак производных состава экстремума по p и T будет определяться только соотношением молярных парциальных теплот испарения, так как Q_{12} и $V_{12} > 0$. Следовательно:

для p_{max} и T_{min} —

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \gtrless L_2; \qquad \text{(V. 201)}$$

для p_{min} и T_{max} —

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{ex} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad L_1 \lessgtr L_2. \qquad \text{(V. 202)}$$

Таким образом, *второй закон* Вревского можно сформулировать следующим образом:

если давление (температура) системы раствор — пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропном растворе возрастает концентрация того компонента, молярная парциальная теплота испарения которого больше;

если давление (температура) системы имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропном растворе возрастает концентрация того компонента, молярная парциальная теплота которого меньше.

Необходимо отметить, что так же как и первый, второй закон Вревского справедлив только для равновесий жидкость — пар в областях, далеких от критических значений параметров состояния. Так как соотношение парциальных теплот испарения за редким исключением сохраняется во всех областях концентраций, то можно ориентировочно считать, что при повышении

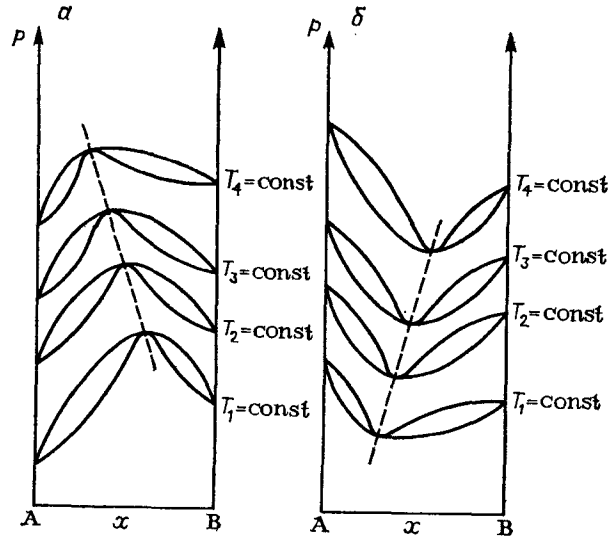


Рис. V. 12. Влияние температуры на состав азеотропной смеси.

давления и температуры азеотроп с максимумом давления и минимумом температуры обогащается труднолетучим компонентом, а азеотроп с минимумом давления и максимумом температуры — легколетучим. Направление изменения экстремального состава раствора показано на рис. V. 12.

Третий закон Вревского характеризует соотношение между направлениями смещения состава азеотропа и состава его пара при повышении p и T. Рассматривая положения, обосновывающие первый закон Вревского, мы закрепили состав жидкой фазы $[x^{(1)} = \text{const}]$ и наблюдали изменение состава сосуществующего с ней пара при изменении T и p. Теперь в качестве постоянной величины закрепим мол. долю легколетучего компонента в растворе азеотропного состава при заданных первоначально давлении и температуре. Тогда при повышении их состав жидкости уже не будет отвечать экстремуму T и p. И, следовательно, пар нового состава будет отличаться от состава раствора. В то же время концентрация легколетучего компонента в азеотропе также приобретает новое значение. Сопоставим теперь выражения (V. 186) и (V. 192), а также (V. 187) и (V. 193). Правые части этих равенств одинаковы и следовательно:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right)_{x_m} = \left(\frac{\partial x_m}{\partial T}\right)_{ex}\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{(1)}\right] \qquad \text{(V. 203)}$$

или

$$\left(\frac{\partial x_m}{\partial T}\right)_{ex} = \frac{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)}}{(\partial^2 G/\partial x^2)^{(2)} - (\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}}\left[\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right]_{x_m}. \qquad \text{(V. 204)}$$

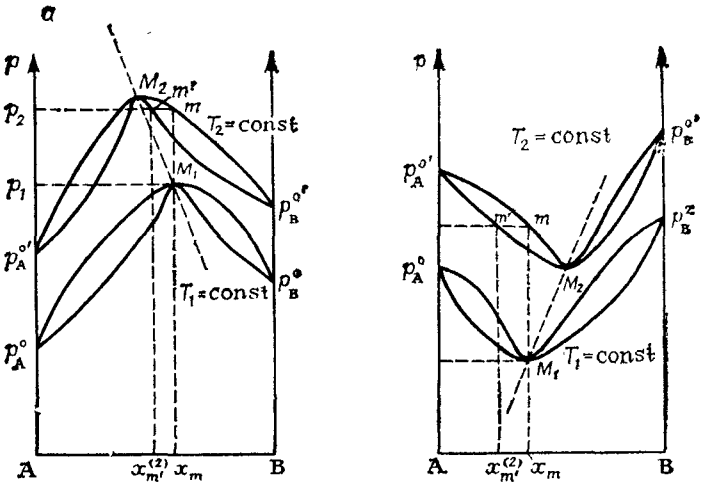


Рис. V. 13. Влияние температуры на состав пара при закрепленном составе жидкости и на состав азеотропной смеси.

Как вытекает из выражений (V. 195) и (V. 196), соотношение изменений состава азеотропа и состава пара над раствором зависит от типа экстремума. Поэтому *третий* закон Вревского формулируется следующим образом:

при изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет максимум, а кривая температур кипения — минимум, состав пара раствора и состав азеотропного раствора изменяются в одном и том же направлении (симбатно);

при изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, а кривая температур кипения — максимум, состав пара раствора и состав азеотропного раствора изменяются в противоположных направлениях (антибатно).

Так как при выводе выражения (V. 204) не применялось никаких приближений, третий закон Вревского является общетермодинамическим и справедлив для любых типов бинарных двухфазных систем, имеющих экстремум T или p (рис. V. 13).

Законы Вревского широко используются на практике. Так, согласно первому закону, при понижении давления разница между составом пара и составом жидкости увеличивается (см. рис V. 11), а значит облегчается и разделение компонентов смеси. Поэтому перегонку некоторых растворов, особенно высококипящих веществ, иногда целесообразно проводить в вакууме. С помощью второго закона Вревского можно приближенно рассчитать, как надо повысить или понизить давление над раствором, чтобы добиться исчезновения в системе азеотропа, не поддающегося разделению обычными методами.

V. 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ

V. 5.1. Перегонка и ректификация

Различие в составах газообразной и жидкой фаз успешно используется в промышленной и лабораторной практике для разделения жидких растворов на чистые компоненты и для очистки загрязненных веществ.

До сих пор в лаборатории* наиболее распространен метод очистки жидкостей простой перегонкой, проводимой в колбах Вюрца. Суть процесса заключается в постепенном испарении жидкости с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Ход простой перегонки бинарной системы можно проследить на диаграмме равновесий жидкость — пар (рис. V. 14). Если исходить из жидкости состава $x_C^{(1)}$, то первая порция образовавшегося пара будет иметь состав $x_C^{(2)}$. Будучи сконденсированным нацело, этот пар превратится в жидкость того же состава [точка $x_C^{(2)}$ на оси абсцисс], которая затем удаляется из системы. В результате конденсации и удаления из системы какого-то количества дистиллята содержание легколетучего компонента в жидкости уменьшится, и она будет иметь теперь состав $x_D^{(1)}$, а равновесный с ней пар — состав $x_D^{(2)}$. Точки составов дистиллята, собранного во время испарения жидкости, которое вызывает изменение ее состава от $x_C^{(1)}$ до $x_D^{(1)}$, расположатся между точками $x_C^{(2)}$ и $x_D^{(2)}$. С помощью такого постепенного испарения раствора и удаления дистиллята можно достичь смещения точки состава жидкости практически к началу координат, т. е. добиться получения в колбе почти чистого труднолетучего компонента, освобожденного от низкокипящих примесей.

Получить чистый легколетучий компонент при простой перегонке не удается. Высококипящего вещества в чистом виде также получается очень мало, так как большая часть раствора уходит при перегонке в виде промежуточной фракции.

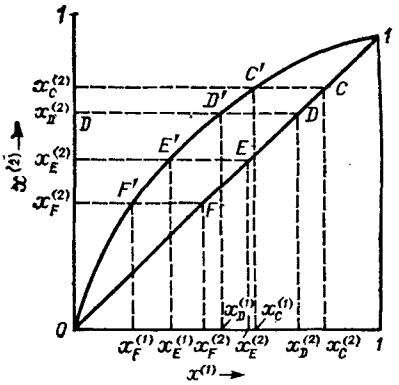
Целесообразным применение простой перегонки может быть лишь при очень большой разнице в составах пара и жидкости (грубо эта разница характеризуется различием в температурах кипения чистых компонентов). Чаще всего простую перегонку используют при очистке вещества от небольшого количества примесей и тогда, когда не требуется высокой чистоты получаемых продуктов. Значительно более эффективный метод разделения веществ — фракционная перегонка.

Фракционная перегонка заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации (рис. V. 15). Пусть исходная жидкость имеет состав $x_C^{(1)}$, а равновесный с

* Разделение обычно ведут в изобарных условиях, так как закрепить постоянным давление на практике легче, чем температуру.

нею пар — состав $x_C^{(2)}$. Будучи сконденсирован целиком, пар состава $x_C^{(2)}$ даст такую же по составу жидкость [точка $x_D^{(1)}$]. При последующем испарении этой жидкости образуется равновесный с нею пар состава $x_D^{(2)}$, который снова конденсируется. Каждый акт однократного испарения и последующей конденсации изображается на диаграмме ступенькой типа $E'CC'$ ($C'DD'$). В результате многократного повторения последовательных процессов однократного испарения может быть достигнуто практически полное выделение легколетучего компонента из раствора. Число таких процессов, необходимое для получения низкокипящего вещества в чистом виде, зависит от того, насколько велико различие в составах жидкости и пара в данной системе. Как можно представить из рассмотрения рис. V. 15, чем дальше отстоит кривая равновесия жидкость — пар от прямой, соответствующей равенству составов фаз, тем меньше ступенек, характеризующих процессы однократного испарения между кривой и прямой.

Из рассмотрения процесса ясно, что труднолетучий компонент в чистом виде путем фракционной перегонки выделен быть не может. Поэтому в описанном выше виде фракционную перегонку на практике ие применяют. В промышленности и в лабораторных условиях обычно используют так называемую *ректификацию*. Последняя — это сложный неравновесный процесс, в ходе которого происходит непрерывный обмен веществом между находящимися в постоянном контакте друг с другом потоками жидкости и пара. Процесс этот реализуют в аппаратах, называемых *ректификационными колоннами* (в лаборатории — колонками). В таких колоннах пар от кипящего раствора поднимается вверх и встречает на своем пути стекающую жидкость, образующуюся при конденсации пара (так называемую *флегму*). Составы и температура кипения вступающих в контакт потоков неравновесны.



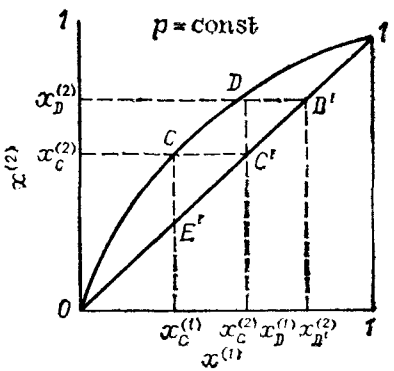


Рис. V. 14. Процесс открытого испарения бинарного раствора.

Рис. V. 15. Фракционная перегонка бинарного раствора.

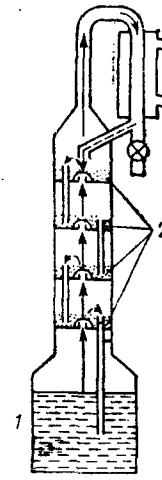


Рис. V. 16. Схема ректификационной колонны периодического действия:
1 — перегонный куб; 2 — разделяющие тарелки; 3 — холодильник.

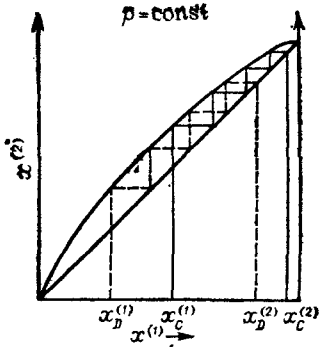
Стремление к достижению фазового равновесия является движущей силой процесса перераспределения масс компонентов между паром и жидкостью. При этом пар обогащается более летучим, а жидкость менее летучим компонентом.

Очевидно, что чем больше поверхность контакта фаз и длительность контакта, тем полнее разделяются вещества. Поэтому при конструировании ректификационных аппаратов обычно стремятся к созданию как можно более развитой поверхности контакта между паром и жидкостью. Это достигается с помощью особых устройств, так называемых тарелок различной конструкции, на которых встречаются неравновесные потоки обеих фаз.

Кроме того, в промышленности и особенно в лаборатории применяют так называемые насадочные колонны. Они наполнены насадкой — каким-либо материалом, имеющим сильно развитую поверхность. В промышленности в качестве насадки чаще всего используют *кольца Рашига* — керамические кольца различных размеров. Лабораторные колонки наполняют стеклянными или металлическими колечками. Вообще же различных типов насадок очень много.

Строго говоря, точный механизм массообмена в ректификационной колонне до сих пор не установлен. Поэтому для описания процессов ректификации используют различные приближенные модели, основанные на анализе результатов разделения, получаемых экспериментально. Наиболее часто употребляемой на практике, но отнюдь не самой строгой, является модель, в которой ректификацию уподобляют фракционной перегонке и рассматривают как совокупность последовательных процессов однократного равновесного испарения.

Рассмотрим, согласно этой модели ректификацию, происходящую в тарельчатой колонне (рис. V. 16). Жидкость, подлежащая разделению, доводится до кипения в кубе *1*. Образующийся при этом пар поднимается на первую тарелку *2*, проходя под колпачком. Поскольку температура на тарелке ниже, чем в кубе, пар конденсируется на ней. Выделяющаяся при этом теплота конденсации нагревает скопившуюся на тарелке жидкость, и часть ее снова испаряется. Так от тарелки к тарелке происходит постепенное обогащение пара легколетучим компонентом, а жидкости — труднолетучим. Пар, образующийся на последней, верхней тарелке, поступает в холодильник *3* и там конденсируется. Дистиллят частично стекает обратно в колонку, а частично отбирается.



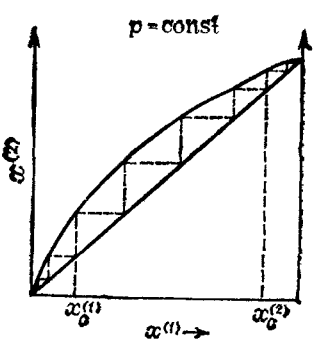


Рис. V. 17. Процесс периодической ректификации бинарной системы.

Рис. V. 18. Число тарелок, необходимое для разделения бинарного раствора на чистые компоненты.

Таким образом, если при фракционной перегонке состав исходной жидкости меняется только в результате отгонки первой порции пара, то при ректификации концентрация раствора, налитого в куб, непрерывно изменяется в результате постоянного удаления из колонны легколетучего компонента (в виде дистиллята). Иначе говоря, в процессе ректификации совмещаются простая перегонка жидкости в кубе и фракционная — по высоте колонны. Описанный выше тип ректификации называется *периодическим*; его применяют преимущественно в лабораторной практике.

Рассмотрим процесс периодической ректификации, схематически изображенной на рис. V. 17. Предположим, что колоина, применяемая для разделения бинарной системы, имеет четыре идеальные тарелки, каждую из которых можно уподобить прибору однократного испарения. Тогда при испарении жидкости состава $x_C^{(1)}$ первые порции дистиллята будут иметь состав $x_C^{(2)}$. В результате удаления из колонны первых порций дистиллята жидкость обедняется легколетучим компонентом и точка ее состава сдвигается в направление начала координат [состав жидкости $x_D^{(1)}$, состав сконденсированного пара $x_D^{(2)}$]. При дальнейшей ректификации точка состава кубовой жидкости достигает начала координат, т. е. в кубе останется один высококипящий компонент. Если для ректификации взять колонну с достаточным числом тарелок, то в дистилляте окажется чистый легколетучий компонент, а промежуточная фракция сократится до минимума.

Число актов однократного испарения, необходимое и достаточное для полного разделения бинарной системы на чистые компоненты, равно числу ступенек, которое укладывается между равновесной кривой и биссектрисой (рис. V. 18). Оно зависит прежде всего от свойств самой системы, т. е. различия в составах фаз.

При наличии в системе азеотропа разделение раствора на чистые компоненты путем простой перегонки или ректификации невозможно, так как составы пара и жидкости в случае экстремума давления и температуры одинаковы и массообмен между фазами отсутствует.

Если система имеет минимум на кривой зависимости температуры кипения от состава, то из растворов, в которых концентрация легколетучего компонента меньше, чем в азеотропе (точки слева от точки состава азеотропа), в результате ректификации можно получить дистиллят, практически равный составу азеотропа, а в кубе — чистый труднолетучий компонент (рис. V. 19). Из растворов, в которых концентрация легколетучего компонента больше, чем в азеотропе (точки справа от точки состава азеотропа), путем ректификации можно получить также дистиллят, близкий по составу азеотропу, а в кубе — низкокипящий компонент. В процессе ректификации точка состава кубовой жидкости, расположенная слева от азеотропа, смещается к началу координат, а первым погоном при достаточном числе тарелок является азеотроп. Справа от азеотропа при таком же составе начального дистиллята точка состава кубовой жидкости сдвигается в сторону чистого низкокипящего компонента.

Если система имеет максимум на кривой зависимости температуры кипения от состава, то из растворов, в которых концентрация легколетучего компонента меньше, чем в азеотропе, при ректификации с достаточным числом тарелок может быть получен в дистилляте чистый труднолетучий компонент, а в кубе — азеотропный раствор. Из растворов, в которых концентрация легколетучего компонента больше, чем в азеотропе, путем ректификации можно получить в дистилляте чистый компонент, а в кубе — также азеотропный раствор (рис. V. 19, *б*).

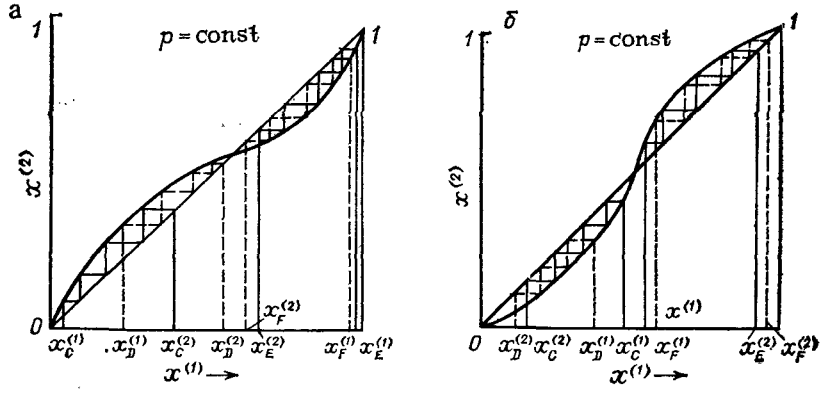


Рис. V. 19. Процесс периодической ректификации бинарных растворов для систем: *а* — имеющих максимум давления пара на изотермической кривой (минимум температуры — на изобарической кривой); *б* — имеющих минимум давления пара на изотермической кривой (максимум температуры — на изобарической кривой).

Отметим также, что, кроме рассмотренной выше периодической ректификации, в промышленности чаще применяют непрерывную ректификацию. В колоннах непрерывного действия исходная жидкость не наливается в куб перед работой, а все время подается в середину колонны на тарелку, которая носит название *питающей*. На этой тарелке часть исходной жидкости испаряется и поднимается вверх в виде пара навстречу флегме, стекающей с вышележащих тарелок. Другая часть исходной жидкости, не превратившаяся в пар, стекает в виде флегмы и вступает в контакт с поднимающимся из куба паром. Ввиду того, что в лаборатории колонки непрерывного действия не применяют, мы не будем здесь останавливаться более подробно на ректификации этого типа.

Как было сказано выше, степень разделения веществ при ректификации зависит не только от свойств системы, но и от конструкции прибора. Критерием способности колонны к разделению смесей служит так называемая *эффективность*, определяемая обычно *числом теоретических тарелок*. Число теоретических тарелок измеряется числом актов однократного испарения, приводящим к той же степени разделения данной системы, какая может быть достигнута на исследуемой колонне. Для расчета эффективности необходимо определить составы пара и жидкости, получающиеся при ректификации какой-либо бинарной системы на исследуемой колонне, а затем подсчитать число актов однократного испарения, которое привело бы к таким же результатам. Это можно сделать различными способами. В основе любого метода определения эффективности лежит кривая составов равновесных фаз, предварительно полученная для данной системы на приборе однократного испарения.

Наиболее прост и нагляден графический метод расчета эффективности, заключающийся в подсчете числа ступенек, укладывающихся на диаграмме равиовесий жидкость — пар между точками составов кубовой жидкости и дистиллята. Так, если в результате ректификации, проведенной на исследуемой колонке, кубовая жидкость имеет состав $x_C^{(1)}$, а дистиллят — $x_C^{(2)}$ (см. рис. V. 18), то эффективность колонны будет равна четырем теоретическим тарелкам.

При определении эффективности с помощью растворов различных веществ могут получаться различные данные. Однако существуют бинарные системы, которые дают одинаковые результаты при определенной эффективности с их помощью. Обычно эти системы выбирают в качестве стандартных, определяют с их помощью эффективность, а затем сравнивают ее с эффективностью, определенной по другим системам. В качестве стандартных чаще всего применяют системы: бензол — четыреххлористый углерод; метилциклогексан — триметилпентан; метилциклогексан — гептан; 1,2-дихлорэтан — бензол; гептан — бензол.

Эффективность колонны зависит от ряда факторов, определяющихся конструкцией прибора и режимом работы. Ввиду того, что влияние этих факторов различно для различных типов ректификационных аппаратов, мы подробно рассмотрим его на примере насадочных лабораторных колонок в описании экспериментальных работ. Здесь следует только обратить внимание на то, что эффективность сильно зависит от соотношения объемов дистиллята V_1, возвращающегося обратно в колонку в виде флегмы, и дистиллята V_2, уходящего из колонки. Это соотношение носит название *флегмового числа* R: $R = V_1/V_2$. Чем больше флегмовое число, тем больше эффективность колонки, так как контакт между жидкостью и паром наиболее полный при значительных количествах флегмы. Максимальная эффективность колонн будет тогда, когда вся жидкость возвращается в колонну, т. е. отбор отсутствует ($R = \infty$, так как $V_2 = 0$).

Обычно определяют и сравнивают эффективность колонн при бесконечном флегмовом числе. Для ректификации с целью получения чистых веществ приходится подбирать флегмовое число так, чтобы, с одной стороны, не сильно уменьшалась эффективность колонны, а с другой — был бы достаточным отбор дистиллята. При малом отборе дистиллята эффективность колонны велика, но производительность ее (поступление очищенного вещества в единицу времени) может оказаться слишком малой, особенно для производственных целей.

V. 5.2. Методы проверки и корреляции равновесий жидкость — пар в бинарных системах

Экспериментальное определение составов сосуществующих жидкости и пара, а также температур кипения или давлений насыщенных паров трудоемко. Кроме того, существующие методы исследования могут приводить к значительным погрешностям, как случайным, так и систематическим. Поэтому вопросы, связанные с проверкой и уточнением экспериментальных данных о фазовых равновесиях, представляют большой практический интерес. Следует отметить, что различных способов корреляции равновесных данных очень много и поэтому остановимся здесь только на наиболее распространенных.

Для качественной проверки и выявления несистематических погрешностей данных о фазовых равновесиях применяют обычные методы графической интерполяции. Такие методы основаны на том, что при отсутствии в системе скачкообразных изменений, связанных с качественными превращениями, свойства системы должны изменяться непрерывно. С этой целью применяют, например, диаграммы, изображающие зависимости состава пара от состава жидкости $[x^{(2)} - x^{(1)}]$, температур кипения $[T - x^{(1)}]$ или конденсации $[T - x^{(2)}]$ от состава при $p = \text{const}$, давления пара $[p - x^{(1)}]$ от состава при $T = \text{const}$. Для графической интерполяции опытных данных также удобно

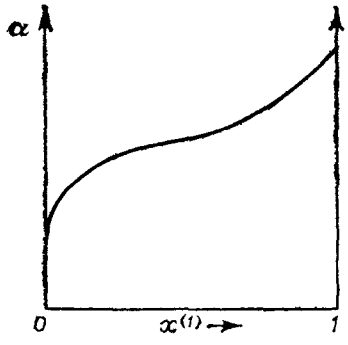


Рис. V. 20. Зависимость относительной летучести от состава раствора.

применять зависимость *относительной летучести* $\alpha = \{x^{(2)}[1 - x^{(1)}]\}/\{x^{(1)}[1 - x^{(2)}]\}$ от состава жидкости, так как значение α весьма чувствительно к наличию случайных погрешностей (рис. V. 20).

Как систематические, так и случайные погрешности обнаруживают с помощью методов, основанных на термодинамических закономерностях. Большинство этих методов основано на уравнении Гиббса — Дюгема (I. 163) и его модификации — уравнении Дюгема — Маргулеса (V. 163), применяемого в различных формах. Необходимо отметить, что уравнение (V. 163) является строгим при $T = \text{const}$ и при условии, что пар можно рассматривать как идеальный газ.

Форма уравнения Дюгема — Маргулеса (V. 163) позволяет проверить правильность определения зависимости парциальных давлений пара компонентов от их концентрации. Из выражения (V. 163) следует, что касательные, проведенные в одной и той же точке состава к кривым зависимости логарифма парциального давления от логарифма мол. доли компонента должны иметь одинаковый наклон.

Однако чаще уравнение Гиббса — Дюгема применяют в несколько иной форме. Подставляя в (I. 161) значения химических потенциалов в виде (I. 159) и учитывая, что $a_i = \gamma_i x_i$ в общем случае для 1 моль раствора получаем при T и $p = \text{const}$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i + \sum x_i d \ln x_i = 0 \qquad \text{(V. 205)}$$

и для бинарной системы:

$$x^{(1)} d \ln \gamma_1 + [1 - x^{(1)}]\, d \ln \gamma_2 = 0 \qquad \text{(V. 206)}$$

или

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx^{(1)}} \Big/ \frac{d \ln \gamma_2}{dx^{(1)}} = -\frac{1 - x^{(1)}}{x^{(1)}}. \qquad \text{(V. 207)}$$

Величина, стоящая в правой части уравнения (V. 207), всегда отрицательна, т. е. наклоны кривых $\ln \gamma_1 = f[x^{(1)}]$ и $\ln \gamma_2 = f[x^{(1)}]$ должны быть противоположны по знаку. При этом значение такого отношения легко определить для каждого состава системы. Увеличение коэффициента активности одного компонента должно сопровождаться уменьшением коэффициента активности другого (рис. V. 21).

Однако графическое определение угла наклона касательных — недостаточно точная операция.

Более точный количественный метод проверки опытных данных основан на применении уравнения Гиббса — Дюгема в ин-

тегральной форме. Интегрируя уравнение (V. 206) получим:

$$\ln \gamma_2 = -\int_{x=0}^{x=1} \frac{x}{1-x}\, d \ln \gamma_1; \quad \text{(V. 208)} \qquad \ln \gamma_1 = -\int_{x=1}^{x=0} \frac{1-x}{x}\, d \ln \gamma_2. \quad \text{(V. 209)}$$

Проверка по этим уравнениям состоит в том, что по найденным из опытных данных о равновесных значениях коэффициентов активности одного компонента рассчитывают коэффициенты активности другого компонента, а затем сравнивают с результатами эксперимента.

Необходимо отметить, что применение уравнения Гиббса — Дюгема во всех его формах к изобарным данным сопряжено с внесением дополнительных неточностей, обусловленных влиянием температуры на давление паров над чистыми компонентами p_1^0 и p_2^0.

Весьма часто для проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных используют избыточные функции смешения. Так, из уравнений (V. 63) и (V. 73) для бинарной системы следует:

$$G^E = RTx^{(1)} \ln x^{(1)} + RT\left[1 - x^{(1)}\right] \ln \left[1 - x^{(1)}\right] + RT\, x^{(1)} \ln \gamma_1 + $$
$$+ RT\left[1 - x^{(1)}\right] \ln \gamma_2 - RT\, x^{(1)} \ln x^{(1)} - RT\left[1 - x^{(1)}\right] \ln \left[1 - x^{(1)}\right] =$$
$$= RT\, x^{(1)} \ln \gamma_1 - RT\left[1 - x^{(1)}\right] \ln \gamma_2 \qquad \text{(V. 210)}$$

или

$$G^E/RT = x^{(1)} \ln \gamma_1 + \left[1 - x^{(1)}\right] \ln \gamma_2. \qquad \text{(V. 211)}$$

Обозначим:

$$G^E/RT = \Phi. \qquad \text{(V. 212)}$$

Продифференцировав уравнение (V. 211), получим:

$$d\Phi = x^{(1)} d \ln \gamma_1 + \left[1 - x^{(1)}\right] d \ln \gamma_2 + \ln \gamma_1\, dx^{(1)} - \ln \gamma_2\, dx^{(1)}. \qquad \text{(V. 213)}$$

Но согласно (V. 205) сумма двух первых членов равна 0 и, следовательно:

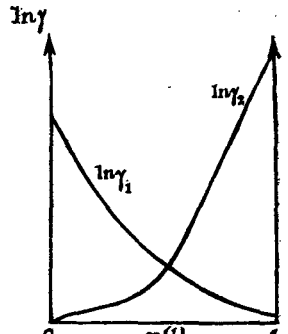
$$d\Phi = \ln (\gamma_1/\gamma_2)\, dx^{(1)}. \qquad \text{(V. 214)}$$

Интегрируя (V. 214), получаем:

$$\int_0^0 d\Phi = \int_0^1 \ln (\gamma_1/\gamma_2)\, dx^{(1)}. \qquad \text{(V. 215)}$$

Но из условий (V. 76) следует, что при $x = 1$ $\gamma_1 = 1$ и при $1 - x = 1$ $\gamma_2 = 1$, т. е. $\Phi = 0$ на обоих пределах интегрирования:

$$\int_0^1 \ln (\gamma_1/\gamma_2)\, dx = 0. \qquad \text{(V. 216)}$$



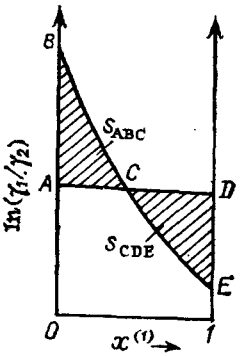


Рис. V. 21. Зависимость логарифмов коэффициентов активности компонентов от их мол. доли в растворе.

Рис. V. 22. Зависимость $\ln \gamma_1/\gamma_2$ от $x^{(1)}$.

Уравнение (V. 216) — *уравнение Редлиха — Кистера* — часто применяют для проверки экспериментальных данных. Для этого на основании результатов опыта рассчитывают значения отношения γ_1/γ_2. По полученным данным строится график зависимости γ_1/γ_2 от x и путем графического интегрирования определяют площади, ограниченные кривой и осями координат: S_{ABC} и S_{CDE} на рис. V. 22. Согласно уравнению (V. 216) алгебраическая сумма этих площадей должна быть равной нулю. Поскольку в уравнениях (V. 214) и (V. 216) фигурирует отношение коэффициентов активности, влияние погрешностей измерения температуры практически исключается, так как из выражения (V. 74), примененного к 1- и 2-му компонентам, следует:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{x^{(2)}\left[1 - x^{(1)}\right]}{x^{(1)}\left[1 - x^{(2)}\right]} \frac{p_1^0}{p_2^0}. \qquad \text{(V. 217)}$$

Таким образом, влияние погрешностей в измерении температуры сказывается только на отношении давлений пара чистых компонентов. При небольших изменениях температуры это отношение обычно меняется мало. Следовательно, с известным приближением метод Редлиха — Кистера можно применять для проверки изобарных составов сосуществующих пара и жидкости.

В последнее время особо широкое распространение получили методы корреляции и расчета экспериментальных данных, основывающиеся как на строго термодинамических положениях (уравнение Дюгема — Маргулеса), так и на некоторых моделях, учитывающих взаимодействия между молекулами, образующими раствор. Таких уравнений создано много, но наиболее часто используют уравнение *Вильсона*. В основу вывода уравнения положена модель, учитывающая влияние различий размеров молекул и межмолекулярных сил на избыточную энергию

Гиббса. При этом предполагается, что локальный состав раствора в ближайшем окружении молекулы определяется об. долями компонентов и распределениями Больцмана: $\exp(-\lambda_{12}/RT)$ и $\exp(\lambda_{11}/RT)$. Параметры λ_{12} и λ_{11} пропорциональны энергиям взаимодействия молекул типа 1—2 и 1—1. Основные параметры модели имеют следующий вид:

$$\Lambda_{12}=\frac{V_2^{(l)}}{V_1^{(l)}}\exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right);\quad \Lambda_{21}=\frac{V_1^{(l)}}{V_2^{(l)}}\exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{22}}{RT}\right), \tag{V.218}$$

где $V_1^{(l)}$ и $V_2^{(l)}$ — молярные объемы компонентов 1 и 2.

Избыточная энергия Гиббса выражается через величины Λ_{12} и Λ_{21} следующим образом:

$$G^E/RT=-x_1\ln(x_1+x_2\Lambda_{12})-x_2\ln(x_2+x_1\Lambda_{12}). \tag{V.219}$$

Откуда, учитывая (V.214), можно получить *уравнение Вильсона*:

$$\begin{aligned}\ln\gamma_1&=-\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)+x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right];\\ \ln\gamma_2&=-\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1)-x_1\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right].\end{aligned} \tag{V.220}$$

Экспериментальные данные обрабатывают обычно на ЭВМ. Величины λ_{12} λ_{21} не зависят от состава раствора, но для ряда экспериментальных точек находятся значения λ_{12} и λ_{21}, отвечающие минимуму расхождения между расчетом и экспериментом по определению равновесных составов сосуществующих фаз, температур кипения или давления паров при заданных концентрациях одного из компонентов. Таким образом, при помощи уравнения Вильсона можно не только проверить данные опыта, но и рассчитать всю равновесную кривую по нескольким экспериментальным точкам.

V.6. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В разд. V.5 рассматривались системы, состоящие из двух жидкостей, неограниченно растворяющихся одна в другой. Однако существует множество таких систем, компоненты которых обладают ограниченной или частичной растворимостью друг в друге. Эта частичная растворимость при одних и тех же условиях может быть бóльшей или меньшей в зависимости от природы смешиваемых жидкостей.

Так, прибавляя при обыкновенной температуре воду к этанолу, анилину или ртути, можно наблюдать, что вода и спирт полностью растворяются друг в друге, вода и анилин — частично, а вода и ртуть сосуществуют, практически не растворяясь друг в друге. Следует заметить, что абсолютно нерастворимых жидкостей не существует: все жидкости, хотя бы и в ничтожной

степени, растворяются одна в другой. Поэтому здесь мы будем говорить об ограниченно растворимых жидкостях.

Явление ограниченной растворимости жидкостей можно наблюдать, прибавляя постепенно воду к какому-либо углеводороду (например, бензолу) или его производному (например, анилину) или, наоборот, прибавляя к воде какое-либо из этих веществ. Растворение жидкостей друг в друге при данной температуре и давлении происходит до известного предела, связанного с насыщением жидкостей: дальнейшее прибавление избытка одной из них вызовет образование двух насыщенных слоев: водного, содержащего растворенный углеводород, и углеводородного с небольшим количеством растворенной воды.

Применяя к равновесиям жидкость — жидкость уравнение (V. 145), нетрудно убедиться, что влияние давления на состав сосуществующих жидких слоев невелико, так как объемный эффект перехода одной жидкой фазы в другую $V_{1\,2}$ очень мал из-за соизмеримости значений молярных объемов жидких фаз. Поэтому внешнее давление можно принять постоянным.

Тогда $f = 2 - 2 + 1 = 1$, т. е. для закрепления состояния системы жидкость — жидкость достаточно выбрать в качестве независимых переменных или температуру или концентрацию одного из компонентов. Уравнение (V. 145) запишется в этом случае в виде

$$S_{1\,2}\,dT + [x^{(2)} - x^{(1)}]\,(\partial^2 G/\partial x^2)^{(1)}\,dx^{(1)} = 0. \qquad (V.221)$$

Таким образом, в системе, состоящей из двух жидких фаз, состав одного из равновесных слоев однозначно определяется температурой и составом другого слоя. Чаще повышение температуры вызывает сближение составов жидких фаз, но это наблюдается далеко не во всех случаях. Иногда при увеличении температуры взаимная растворимость жидкостей уменьшается. Так как в зависимости от природы системы теплота перехода $Q_{1\,2}$ из 1-й фазы по 2-ю может быть как положительной, так и отрицательной, то согласно (V. 165) знак производной $(dT/dx^{(1)})_p$ не может быть установлен однозначно.

На диаграммах, изображенных на рис. V. 23 представлена зависимость температуры расслоения, т. е. образования двух фаз, от состава раствора. Кривые растворимости имеют различный характер. В одном случае (рис. V. 23, *а*) кривая растворимости имеет максимум, в другом (рис. V. 23, *б*) — минимум, а в третьем случае (рис. V. 23, *в*) она представляет собой замкнутую кривую, т. е. имеет максимум и минимум.

На каждой из диаграмм любая точка, лежащая внутри области расслаивания, отвечает гетерогенной смеси. Область, находящаяся по другую сторону кривой растворимости, отвечает гомогенному раствору. Левые ветви кривых характеризуют растворимость компонента В в А, а правые — компонента А в В. В области расслаивания, ограниченной кривой растворимости, показаны горизонтальные линии — ноды, которые связывают

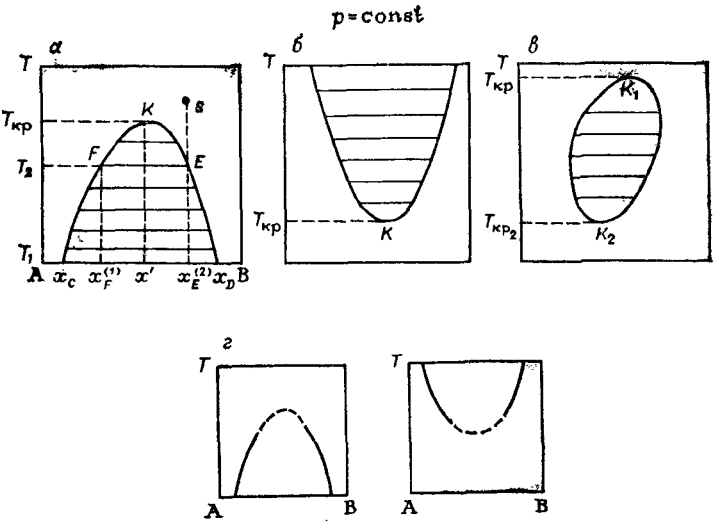


Рис. V. 23. Зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры для систем различного типа.
Состав выражен в % (мол. или масс.).

составы сосуществующих жидких слоев. По мере приближения к точкам максимума или минимума ноды делаются короче, а в точке K составы жидких слоев становятся тождественными. Температура, при которой составы двух сопряженных растворов делаются одинаковыми, называется критической температурой растворения $T_{кр}$. Выше этой температуры (в первом случае) или ниже (во втором случае) оба компонента смешиваются неограниченно.

К системам с верхней критической температурой растворения относятся: фенол — вода, анилин — вода, дифениламин — вода и др. Системы триэтиламин — вода, диэтиламин — вода и β-коллоидин — вода имеют нижнюю критическую температуру растворения.

Известны также системы, обладающие как нижней, так и верхней критической температурой растворения: это глицерин — *м*-толуидин, никотин — вода, глицерин — гваякол и др. Обе критические точки у таких систем лежат, конечно, при различных составах.

Во многих системах не реализуется ни нижняя, ни верхняя критическая температура растворения. В таком случае кривая растворимости остается незамкнутой (рис. V. 23, *г*). Объясняется это явление тем, что температура кипения или замерзания смеси достигается раньше критической температуры растворения.

Рассмотрим теперь наиболее часто встречающуюся диаграмму с верхней критической точкой (см. рис. V. 23, *а*). По мере прибавления (при T_1) компонента B к компоненту A сначала

образуется гомогенный раствор B в A, а при составе, соответствующем точке x_C он становится насыщенным (фаза *1*) и появляются первые капли также насыщенного раствора A в B состава x_D (фаза *2*). Если исходить из чистого компонента B, прибавляя к нему компонент A, то при составе смеси x_D появится первая капля насыщенного раствора компонента B в A. При дальнейшем прибавлении одного из компонентов общий состав расслаивающейся жидкости (так называемый брутто-состав) будет изменяться, но составы слоев при данной температуре останутся неизменными.

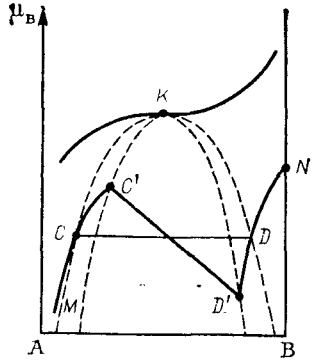
Изменение общего (брутто) состава системы при данной температуре сказывается только на изменении относительных колнчеств того и другого слоя по правилу рычага. Например, если состав гетерогенной жидкости определяется на диаграмме точкой x', то, согласно правилу рычага, при T_1:

$$n^{(2)}/n^{(1)} = [x_C^{(1)} - x']/[x' - x_D^{(2)}].$$

Если увеличивать содержание компонента B в системе и дальше, то количество 2-й фазы будет увеличиваться, а количество 1-й уменьшаться до тех пор, пока последняя совсем не исчезнет (на диаграмме этот момент соответствует точке x_D). Дальнейшее увеличение содержания компонента B приводит к тому, что вещества опять неограниченно растворяются друг в друге и система снова становится гомогенной.

При нагревании расслаивающейся жидкости состава $x_F^{(1)}$ первоначально находящейся при температуре T_1, содержание 1-й фазы в ней постепенно уменьшается, а при температуре T_2 жидкость превращается в гомогенную. Наоборот, охлаждая гомогенный раствор s до температуры T_2, можно наблюдать первые признаки появления второго слоя состава $x_F^{(1)}$, а при дальиейшем понижении температуры относительное количество этого слоя будет возрастать.

Теперь остановимся на свойствах критических состояний в биннарных системах, которые удобно изучать на примере равиовесий жидкость — жидкость (рис. V. 24). Согласно условиям равновесия T, p и химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах (D и C) одинаковы. Вместе с тем условия устойчивости требуют, чтобы увеличение концентрации компонента сопровождалось возрастанием его химического потенциала, если фаза стабильна, и его уменьшением, если она лабильна. Поэтому в областях диаграммы (рис. V. 24), расположенных справа, слева и выше кривой растворимости, соответствующих существованию гомогенного раствора, химический потенциал увеличивается при прибавлении компонента в систему (кривые MC и DN). Однако внутри между кривыми, характеризующими состояние однофазной и двухфазной систем, располагается небольшая область метастабильных состояний, образуемых пересыщенными растворами компонента A в веществе B и B в A.



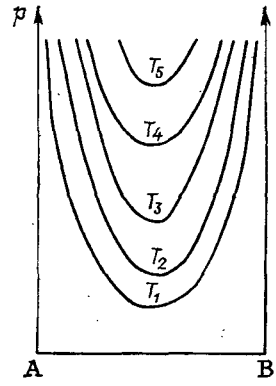


Рис. V. 24. Зависимость химического потенциала компонента от состава расслаивающейся бинарной системы.

Рис. V. 25. Ограниченная взаимная растворимость газов.

Поскольку метастабильное равновесие устойчиво по отношению к бесконечно малому изменению состава, химический потенциал компонента, добавляемого к системе, в этих областях также должен увеличиваться (отрезки CC' и DD'). Области неустойчивых состояний соответствует падение химического потенциала компонента, концентрация которого возрастает (отрезок $C'D'$). Очевидно, что на границе лабильных и метастабильных областей возникает экстремум химического потенциала и, следовательно:

$$(\partial\mu_i/\partial x_i)_{T,\,p} = 0. \qquad \text{(V. 222)}$$

Обе линии — кривая растворимости и кривая, отделяющая метастабильные состояния от лабильных, сходятся в критической точке K, или что то же самое, критическая точка принадлежит обеим кривым. Вне кривой растворимости как до, так и после достижения точки критического состояния, располагается область устойчивых однородных растворов, где химический потенциал возрастает при добавлении соответствующего компонента. Но это положение совместимо с условием (V. 222) только в том случае, если в критической точке вторая производная химического потенциала по составу также равна нулю:

$$(\partial^2\mu_i/\partial x_i^2)_{T,\,p} = 0. \qquad \text{(V. 223)}$$

Это условие соответствует точке перегиба на кривой химического потенциала.

Если рассматривать критическое состояние с привлечением правила фаз, то без учета приведенных выше рассуждений можно придти к неправильному выводу, что система имеет две степени свободы, так как является однофазной. Однако, опыт показывает, что система в критическом состоянии нонвариантна.

Последнее положение полностью подтверждается термодинамикой, так как в критической точке на систему накладываются два дополнительных условия, содержащиеся в равенствах (V. 222) и (V. 223). Тогда правило фаз для критической точки запишется следующим образом: $f = 2 - 1 + 1 - 2 = 0$, где последняя двойка обозначает число специфических для критического состояния уравнений связи между параметрами состояния.

До сих пор рассмотрение вопроса о равновесии жидкость — жидкость проводилось без учета влияния давления. Однако нельзя забывать, что такое влияние существует, хотя для изменения положения кривой растворимости жидкостей необходимы очень высокие давления. Тем более, иельзя пренебречь влиянием давления тогда, когда рассматриваются системы с расслаиванием газов.

Ограниченная взаимная растворимость газов возникает при очень высоких давлениях, когда отступления газов от идеальности чрезвычайно велики. Впервые экспериментально расслоение газов наблюдалось в системе азот — аммиак. Из рис. V. 25, где представлены изотермы взаимной растворимости газов при различных давлениях, следует, что существует значение давления, ниже которого газы смешиваются неограниченно. Такое давление соответствует критическому состоянию. С ростом давления составы равновесных фаз становятся все более различными. С ростом температуры область расслоения уменьшается, хотя состав критических фаз изменяется мало.

При построении изобары расслоения газов, оказывается, что эта линия совершенно аналогична кривой взаимной растворимости жидкостей (см. рис. V. 23, *а*) с верхней критической точкой.

V. 7. ДВУХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ

V. 7.1. Типы диаграмм равновесия твердая фаза — расплав в бинарных системах

Бинарная система типа твердая фаза — расплав остается двухфазной при любых составах фаз в том случае, когда в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Термодинамические равновесия подобного типа подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса (V. 145), где, согласно принятым нами обозначениям, параметрам, относящимся к расплаву, приписывается индекс (2), а параметрам, характеризующим твердую фазу — индекс (1).

Поскольку значение дифференциального молярного объемного эффекта перехода твердого тела в жидкость $V_{1\,2}$ в данном случае мало, вследствие соизмеримости молярных объемов фаз, влияние давления на равновесие незначительно. Поэтому наиболее часто условия сосуществования расплава и твердого раствора рассматриваются в изобарных условиях. Графически

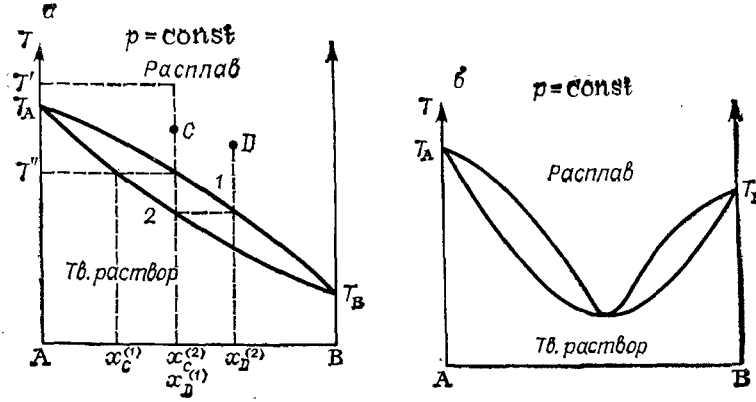


Рис. V. 26. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарных системах, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

зависимость температуры плавления от состава выражается линией ликвидуса *1*, а от состава твердой фазы — линией солидуса *2* (рис. V. 26, *а*) *. В области выше линии ликвидуса система существует в виде гомогенной жидкости, ниже линии солидуса — в виде твердого гомогенного раствора. Между обеими кривыми заключена область гетерогенности.

Точки составов, располагающиеся при данной температуре между кривыми ликвидуса и солидуса, изображают брутто-составы смесей, распадающихся на твердую и жидкую фазу. Соотношение масс образовавшихся фаз определяется с помощью правила рычага [см. (V. 176)]. Взаимное расположение линий ликвидуса и солидуса можно установить с помощью выражения (V. 168). Так как переход твердого тела в жидкость всегда сопровождается поглощением теплоты, величина $Q_{1\,2}$ имеет положительный знак и из выражения (V. 165) следует условие (V. 169). Поэтому графическое изображение равновесий жидкость — твердое тело при $p = \text{const}$ аналогично таковому для систем жидкость — пар в бинарных двухфазных системах. Если охладить расплав состава $x_C^{(2)}$ (рис. V. 26, *а*) от T' до T'', то из него выпадут первые кристаллы твердого раствора $x_C^{(1)}$. По мере дальнейшего охлаждения расплав будет постепенно обедняться компонентом с более высокой температурой плавления, а температура кристаллизации будет падать. В результате такого процесса состав расплава изменится от $x_C^{(2)}$ до $x_D^{(2)}$, а состав кристаллов от $x_C^{(1)}$ до $x_D^{(1)}$.

Кривые температур плавления наряду с плавным ходом, изображенным на рис. V. 26, *а* могут иметь максимумы и минимумы (рис. V. 26, *б*). В точках экстремума, естественно, соблюдается второй закон Коновалова, являющийся общетермодинамическим.

---

* От лат. *liquidus* и *solidus* — жидкий и твердый.

Следовательно, составы фаз при температуре, соответствующий точке экстремума, одинаковы. Следует отметить, что системы с образованием непрерывных твердых растворов встречаются нечасто. В качестве примера можно привести системы, образованные золотом и серебром, золотом и паладием, медью и никелем и др. Минимум наблюдается на кривой температур плавления в системах марганец — медь и др.

V. 7.2. Равновесие между бинарным раствором и чистым твердым веществом

В разд. V. 7.1 была установлена связь между параметрами состояния для равновесия жидкий раствор — твердый раствор. Теперь рассмотрим особенности равновесия между фазами в том случае, когда из раствора (или расплава) кристаллизуется в виде твердой фазы только один из компонентов (условно будем в дальнейшем называть его растворителем), а второй компонент присутствует только в растворе. Наиболее практически важная задача при рассмотрении такого рода систем — это нахождение зависимости между концентрацией растворенного вещества и температурой затвердевания (замерзания) раствора (расплава).

Связь между переменными состояния также определяется уравнением Ван-дер-Ваальса (V. 146). Особенность этого уравнения в данном случае состоит в том, что мол. доля 1-го компонента (растворителя) в твердой фазе [обозначается индексом (1)] равна единице. Такая фаза называется еще *фазой постоянного состава*. Таким образом, если считать $p = \text{const}$, то уравнение (V. 147б) можно записать в виде:

$$S_{2\,1}\,dT + \left[1 - x_1^{(2)}\right]\left(\partial^2 G/\partial x_1^2\right)_{T,\,p}^{(2)} dx_1^{(2)} = 0, \qquad \text{(V. 224)}$$

где $S_{2\,1}$ — приращение энтропии при переходе растворителя из состояния жидкого раствора в твердое, т. е. при кристаллизации.

Если же рассматривать обратный процесс, а именно переход растворителя из чистого твердого состояния в раствор, то $S_{1\,2} = Q_{1\,2}/T$, где $Q_{1\,2}$ — теплота перехода твердого компонента в раствор. Теплота $Q_{1\,2}$ складывается из молярной теплоты плавления растворителя и дифференциальной теплоты смешения его с раствором, содержащим растворенное вещество. Последняя может быть представлена, как разность парциальных молярных энтальпий растворителя в жидкой и твердой фазе $H_1^{(2)} - H_1^{(1)}$, т. е.:

$$Q_{1\,2} = L_{1\,2} + H_1^{(2)} - H_1^{(1)} = L_{1\,2} + \Delta H_{2\,1}, \qquad \text{(V. 225)}$$

где $L_{1\,2}$ — скрытая теплота плавления растворителя, обозначенная через ρ (см. разд. IV. 6.2).

Дифференциальная теплота растворения жидкого растворителя, называемая также дифференциальной теплотой разбавле-

ния, может быть как положительной, так и отрицательной. По абсолютному значению дифференциальная теплота разбавления раствора тем меньше, чем меньше его концентрация; в достаточно разбавленных растворах она практически равна нулю. В более концентрированных растворах эта теплота хотя и отлична от нуля, однако по абсолютному значению в большинстве случаев значительно меньше скрытой теплоты плавления растворителя. Например, скрытая теплота плавления льда при 0 °С равна 5999 Дж/моль, тогда как дифференциальная теплота растворения воды в насыщенном водном растворе хлорида натрия составляет только 48 Дж/моль при 25 °С, в водном растворе хлороводорода (222 моль/1 кг H_2O) — 68,5 Дж/моль при 25 °С и в растворе серной кислоты (2,92 моль/1 кг H_2O) — 183,5 Дж/моль при 18 °С.

В сильно концентрированных растворах дифференциальная теплота разбавления становится соизмеримой со скрытой теплотой плавления растворнтеля ρ и при больших концентрациях может даже превосходить последнюю по абсолютному значению. В разбавленных растворах дифференциальная теплота разбавления пренебрежимо мала по сравнению со скрытой теплотой плавления растворителя. Следовательно, можно написать:

$$Q_{1\,2} \approx \rho. \qquad \text{(V. 226)}$$

Соответственно, для обратного процесса, а именно: кристаллизации растворителя из раствора

$$S_{2\,1} = -\rho/T. \qquad \text{(V. 227)}$$

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии концентрации растворенного вещества $x_2^{(2)}$ на температуру затвердевания растворителя. Для этого преобразуем уравнение (V. 224). Из формулы (V. 122) следует, что:

$$(\partial^2 G/\partial x_1^2)_{T,\,p}^{(2)} = (\partial\mu_1/\partial x_1)_{T,\,p}^{(2)} - (\partial\mu_2/\partial x_1)_{T,\,p}^{(2)}, \qquad \text{(V. 228)}$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы растворителя и растворенного вещества в жидкой фазе.

По уравнению Гиббса — Дюгема для фазы (2) двухкомпонентной системы при T, $p = \text{const}$ имеем:

$$x_1^{(2)}\,d\mu_1 + x_2^{(2)}\,d\mu_2 = 0; \qquad \text{(V. 229)} \qquad d\mu_1 = -\left[x_2^{(2)}/x_1^{(2)}\right] d\mu_2 = 0. \qquad \text{(V. 230)}$$

Выражая с помощью уравнения (V. 229) химический потенциал растворителя через химический потенциал растворенного вещества и подставляя его в уравнение (V. 228), получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,\,p}^{(2)} = -\frac{1}{x_1^{(2)}}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,\,p}^{(2)}, \qquad \text{(V. 231)}$$

или, учитывая, что $dx_1 = -dx_2$:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,\,p}^{(2)} = -\frac{1}{x_1^{(2)}}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}^{(2)}. \qquad \text{(V. 232)}$$

Соответственно, из уравнений (V.224), (V.228), (V.232) имеем:

$$-\frac{\rho\, dT}{T}-\frac{x_2^{(2)}}{x_1^{(2)}}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}^{(2)} dx_2^{(2)}=0. \qquad \text{(V.233)}$$

Из уравнения (V.233) можно сделать заключение об изменении температуры замерзания растворителя с повышением концентрации растворенного вещества:

$$\frac{dT}{dx_2^{(2)}}=-\frac{T}{\rho}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}^{(2)}\frac{x_2^{(2)}}{x_1^{(2)}}. \qquad \text{(V.234)}$$

В уравнении (V.234) $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$ и T, ρ — величины, существенно положительные, а производная $(\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,\,p}^{(2)} > 0$ по условию устойчивости равновесия. Таким образом, $dT/dx_1^{(2)} < 0$ и температура замерзания раствора понижается с увеличением концентрации растворенного вещества. Но:

$$d\mu_2 = RTd\ln a_2^{(2)}. \qquad \text{(V.235)}$$

Подставляя (V.235) в (V.233) и учитывая, что $x_2/x_1 = n_2/n_1$, где n_2 и n_1 числа моль растворенного вещества и растворителя, получаем:

$$-d\ln a_2/dT = (n_1/n_2)\,\rho/RT^2. \qquad \text{(V.236)}$$

Уравнение (V.236) было выведено при условии, что можно пренебречь теплотой разбавления по сравнению со скрытой теплотой плавления растворителя. Это условие практически выполняется с достаточной степенью точности в водных растворах неэлектролитов до концентраций 5 моль/1 кг H_2O и в растворах электролитов до концентраций порядка 1 моль/1 кг H_2O.

Пользуясь формулой (V.236) можно на основании зависимости между температурой замерзания и составом раствора определить молекулярную массу (для идеальных или разбавленных растворов) или активности компонентов (для неидеальных растворов электролитов и неэлектролитов).

В очень разбавленных растворах неэлектролитов коэффициент активности близок к единице, так что активность растворенного вещества может быть приравнена концентрации. Выразив концентрацию растворенного вещества m_2 и растворителя m_1 в моль/1000 г (т. е. в моляльностях m) растворителя и заменив активность концентрацией в формуле (V.236), получим выражение для очень разбавленных растворов:

$$-dm_2/dT = m_1\rho/RT^2 = 1000\rho/M_1RT^2, \qquad \text{(V.237)}$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя.

Обозначив понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя T_0

через θ, можем написать

$$\theta = T_0 - T \quad \text{или} \quad d\theta = -dT,$$

где T — температура замерзання раствора.

В очень разбавленных растворах понижение температуры замерзания мало по сравнению с температурой замерзания растворителя. Например в 1 m растворе неэлектролита в воде $\theta \approx 2\,^{\circ}\text{C}$, тогда как $T_0 = 273\,^{\circ}\text{C}$. Поэтому в уравнениях, содержащих T в качестве множителя, можно с достаточной степенью точности принять $T = T_0$. Заменив в уравнении (V.237) dT на $-d\theta$ и T на T_0, получаем:

$$d\theta = \left(M_1 R T_0^2 / 1000\rho\right) dm_2$$

или

$$d\theta = K_{\text{кр}}\, dm_2, \qquad \text{(V.238)}$$

где $K_{\text{кр}} = M_1 R T_0^2 / 1000\rho$ — молекулярное понижение (депрессия) точки кристаллизации (затвердевания) раствора.

Физический смысл $K_{\text{кр}}$ таков: это понижение температуры затвердевания, которое наблюдалось бы в 1 m растворе при условии сохранения свойств разбавленного раствора до этой концентрации.

Молярное понижение температуры замерзания раствора в очень разбавленных растворах не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, т. е. представляет собой постоянную величину, зависящую только от природы растворителя, а именно: M, T_0, ρ. Пренебрегая изменением ρ с θ, получим:

$$\int_0^{\theta} d\theta = K_{\text{кр}} \int_0^{m_2} dm_2 \quad \text{и} \quad \theta = K_{\text{кр}} m_2 = K_{\text{кр}} \cdot 1000 g_2 / g_1 M_2,$$

где M_2 — молекулярная масса растворенного вещества; g_2 — масса его, г; g_1 — масса растворителя, г.

Окончательно получаем:

$$M_2 = K_{\text{кр}} \cdot 1000 g_2 / g_1 \theta. \qquad \text{(V.239)}$$

Если в эксперименте определить понижение температуры при изменении в растворе содержания растворенного вещества от g_2 до g_2', то с помощью уравнения (V.239) можно вычислить молекулярную массу растворенного вещества. Изучение температур затвердевания растворов называется *криоскопией*, а метод определения молекулярных масс по уравнению (V.239) *криоскопическим* (поэтому $K_{\text{кр}}$ называют также *криоскопической константой*).

Уравнение (V.239) может быть также получено из закона Генри (V.58). Поэтому оно справедливо во всех тех случаях, когда зависимость давления насыщенного пара от состава раствора определяется уравнением (V.58).

В умеренно разбавленных растворах неэлектролитов коэффициент активности заметно отличается от единицы. Для таких растворов уравнение (V. 236), если ввести в него $dT = -d\theta$, $K_{кр} = M_1 RT_0^2/1000\rho$ и учесть, что $m_1 = 1000/M_1$, дает

$$\frac{d \ln a_2}{d\theta} = \frac{m_1}{m_2} \frac{\rho}{RT_0^2} = \frac{1}{m_2 K_{кр}}. \qquad (V.240)$$

Для удобства интегрирования уравнения (V. 236) вводится вспомогательная величина j, представляющая собой относительное, по сравнению с идеальным раствором, понижение температуры замерзания:

$$j = (\theta_{ид} - \theta)/\theta_{ид} = 1 - \theta/m_2 K_{кр}, \qquad (V.241)$$

где $\theta_{ид}$ — это то понижение температуры замерзания, которое имел бы раствор той же концентрации, если бы он обладал свойствами очень разбавленного раствора.

Продифференцировав уравнение (V. 241), получим:

$$-dj = d\theta/m_2 K_{кр} - \theta\, dm_2/K_{кр} m_2^2. \qquad (V.242)$$

Так как, согласно (V. 240): $d \ln a_2 = d\theta/m_2 K_{кр}$, то

$$-dj = d \ln a_2 - \frac{\theta\, dm_2}{K_{кр} m_2^2} = d \ln a_2 - \frac{\theta\, d \ln m_2}{K_{кр} m_2} = d \ln a_2 - (1 - j)\, d \ln m_2.$$

Введем величину $\gamma_{m\,2} = a_2/m_2$ — *моляльный коэффициент активности* растворенного вещества, тогда:

$$d \ln (a_2/m_2) = d \ln \gamma_{m\,2} = -j\, d \ln m_2 - dj. \qquad (V.243)$$

Отсюда:

$$-\ln \gamma_{m\,2} = \int_0^{m_2} j\, d \ln m_2 + j$$

или

$$-\ln \gamma_{m\,2} = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2}\, dm_2 + j. \qquad (V.244)$$

При $m_2 = 0$ интеграл в (V. 244) обращается в нуль, а величина j представляет собою отрицательный логарифм предельного (т. е. при $m_2 = 0$) коэффициента активности растворенного вещества. При несимметричном способе нормировки при бесконечном разбавлении концентрация растворенного вещества равна его активности и, следовательно: $\ln \gamma_{m\,2} = j = 1$. По уравнению (V. 244) может быть определен коэффициент активности растворенного вещества в растворах неэлектролитов при температуре замерзания раствора.

При выводе уравнения (V. 244) предполагалось, что скрытая теплота плавления растворителя ρ (а значит и $K_{кр}$) не зависит от температуры. Указанное предположение и определяет собой границы практической применимости этой формулы. В водных

растворах неэлектролитов коэффициент активности может быть определен описанным методом с достаточной степенью точности до $m = 3$.

В растворах электролитов коэффициент активности $\gamma_{m\pm}$ даже при больших разбавлениях (концентрации $\approx 0{,}001$ н.) заметно отличается от единицы. Если молекула электролита распадается на ν ионов, то уравнение (V.240) можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\nu} d \ln a_2 = \frac{d\theta}{m_2 K_{кр}} \frac{1}{\nu} = d \ln a_2^{1/\nu} = d \ln a_{\pm}, \qquad (V.245)$$

где $a_{\pm} = a_2^{1/\nu}$ — *средняя активность* электролитов.

Положив для удобства интегрирования

$$j = 1 - \theta/\nu m_2 K_{кр}, \qquad (V.246)$$

находим таким же путем, как и в случае неэлектролитов:

$$d \ln (a_{\pm}/m_2) = d \ln \gamma_{m\pm} = -dj - jd \ln m_2$$

и

$$-\ln \gamma_{m\pm} = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 + j, \qquad (V.247)$$

где $\gamma_{m\pm}$ — *средний коэффициент активности* электролита.

Уравнение (V. 247) позволяет определять коэффициент активности в растворах электролитов до концентрации $m = 1$.

V. 8. ТРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ — ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

V. 8.1. Зависимость давления пара и температуры кипения от состава в расслаивающихся системах

В случае легколетучих несмешивающихся жидкостей, давление насыщенных паров которых может быть весьма значительным, в системе образуется газообразная фаза. При одновременном сосуществовании двух жидких слоев и пара система становится трехфазной и, следовательно, имеет одну степень свободы: $f = 2 - 3 + 2 = 1$. Иными словами, произвольно, не изменяя числа равновесных фаз, можно менять только одну из трех переменных: T, p или концентрацию.

Всякое произвольное изменение более одного параметра в такой системе, связано с исчезновением той или иной фазы.

Проследим за изменением давления пара при изменении состава раствора (рис. V. 27). По мере прибавления компонента В к А парциальное давление А(p_A) постепенно падает, а парциальное давление В(p_B) возрастает. Общее давление (p) над раствором изменяется при этом по кривой, выражающей суммарное значение парциальных давлений. Так давление будет

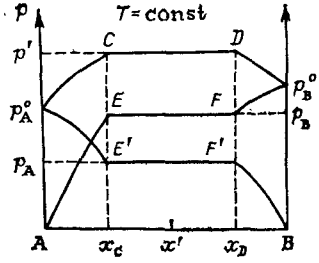


Рис. V. 27. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава жидкости в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

изменяться до определенного предела (до точки x_C), обусловленного тем, что при данной температуре дальнейшее растворение веществ друг в друге прекращается. Так же, как и на диаграмме температура — состав жидкости (см. рис. V. 23) точки x_C и x_D соответствуют образованию насыщенных растворов: компонента В в А (точка x_C) при парциальном давлении В, равном отрезку x_CE, и компонента А в В (точка x_D) при парциальном давлении А, равном отрезку x_DF.

Точка x' на участке x_Cx_D отвечает общему составу (бруттосоставу) гетерогенной смеси.

На участке составов x_Dx_C система представляет собою две жидкие фазы, находящиеся при $T = \text{const}$ в равновесии между собою и паром над ними. В соответствии с правилом фаз при условии $T = \text{const}$ общее давление пара системы p', парциальные давления компонентов p_A и p_B, а также составы трех фаз тоже постоянны.

Количественное соотношение слоев x_C и x_D определяется по правилу рычага соответственно отрезками $x'x_D$ и x_Cx'.

Кривые общего давления пара над ограниченно смешивающимися жидкостями имеют разный характер в зависимости от природы системы. Так, рис. V. 28, *а* описывает системы, у которых общее давление пара над расслаивающимися смесями больше давления пара каждого из чистых компонентов, а рис. V. 28, *б* и *в* характеризуют системы, у которых значения давления пара над расслаивающимися смесями являются промежуточными между давлениями пара чистых компонентов. На рис. V. 28, *в* в отличие от рис. V. 28, *б* в области гомогенных растворов имеется максимум давления пара (точка M).

(Рис. V. 28, *а* отличается от рассмотренного рис. V. 27 только тем, что на нем отсутствуют кривые парциальных давлений.) В области, заключенной между кривыми пара и жидкости, показаны ноды lm и fe, которые связывают составы сосуществующих растворов и их равновесных паров. До тех пор, пока растворы одного компонента в другом остаются ненасыщенными, т. е. составы растворов лежат в гомогенной области, а давление пара изменяется по кривым p^0_AC или p^0_BD, каждому составу раствора соответствует только ему одному присущий состав пара. Например, точке x_l соответствует давление пара p_l. Раствор x_l сосуществует с паром состава x_m, так же как на диаграммах для гомогенных растворов. В системах, описываемых рис. V. 28, *а* пар по сравнению с жидкостью обогащен одним из компонентов (В или А) в зависимости от того, по какую сторону от точки O находятся составы растворов.

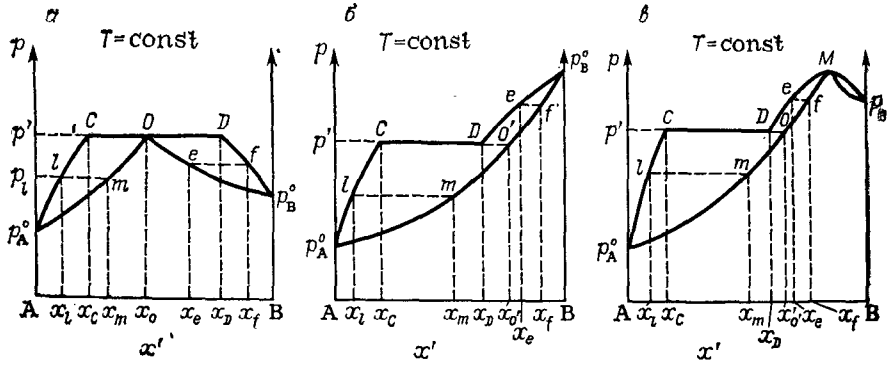


Рис. V. 28. Различные типы изотерм в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

В системах, характеризуемых рис. V. 28, *б* фаза пара по отношению ко всем растворам правой и левой ветвей обогащена компонентом B. Поэтому точка O', отвечающая равновесному пару растворов гетерогенной области, лежит справа от границы этой области.

То же самое справедливо и по отношению к системам, гетерогенные смеси которых находятся слева от точки максимума M давления пара (рис. V. 28, *в*).

Любая точка, соответствующая составу гетерогенной смеси в интервале составов $x_C x_D$ имеет пар одного и того же состава x_0. Эта зависимость наглядно показана на диаграммах состав жидкости — состав пара (рис. V. 29). Здесь по осям отложены значения составов жидкости и пара. На диагонали квадрата эти составы равны. На участке Ax_C и $x_D B$ находятся точки составов, соответствующие гомогенным растворам, на отрезке $x_C x_D$ — гетерогенным смесям. Вся кривая ACDB выражает зависимость между равновесными составами жидкости и пара. Гомогенный раствор состава x_l (или x_f) имеет равновесный пар состава $x_l^{(3)}$ [или $x_f^{(3)}$]. Гетерогенные смеси, точки составов которых лежат в интервале $x_C x_D$ имеют пар одного и того же состава $x_O^{(3)}$.

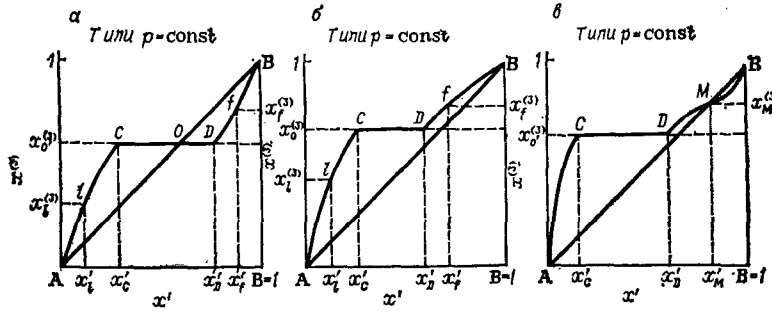


Рис. V. 29. Зависимость состава пара от состава жидкости для систем, характеризуемых рис. V. 28.

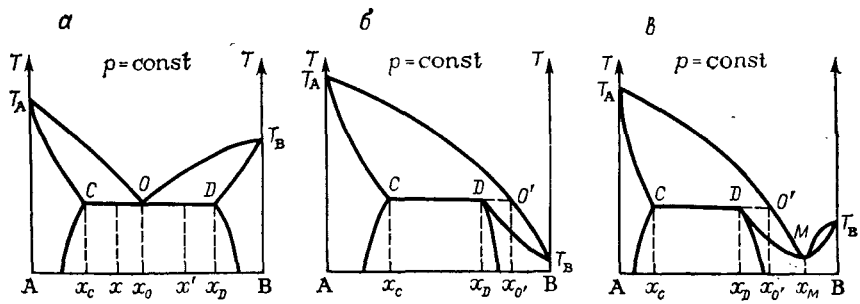


Рис. V. 30. Зависимость температуры кипения от состава жидкости для систем, характеризуемых рис. V. 28.

На рис. V. 29, *а* точка *О* соответствует равенству составов жидкости и пара.

Пар постоянного состава, промежуточного между составами равновесных жидких слоев и равного брутто-составу гетерогенной жидкости, иазывается *гетероазеотропом* (см. рис. V. 28, *а*).

Процессы испарения на практике обычно протекают при $p = \text{const}$, поэтому удобнее рассмотреть их на диаграммах температура — состав (рис. V. 30).

При испарении гетерогенной смеси постоянство температуры и состава пара сохраняется только до тех пор, пока не израсходуется один из слоев жидкости (на рис. V. 30, *а* слой состава x_C или x_D, а на рис. V. 30, *б* и *в* — слой состава x_D).

Так, подвергая перегонке смесь брутто-состава x (или x') можно получать пар O, который после коиденсации дает дистиллят брутто-состава x_O. По мере испарения точка x по линии жидкости передвигается влево до точки O, т. е. до исчезновения слоя D (или вправо до точки O, т. е. до исчезновения слоя C, если перегонке подвергается смесь брутто-состава x'). После этого останется гомогенная жидкость, испарение которой приведет к изменению состава пара и повышению температуры кипения. Точки на кривых жидкости и пара будут передвигаться влево или вправо, если первоначальная смесь была состава x или x'.

Пар состава x_O после конденсации дает снова расслаивающуюся жидкость. Если необходимо получить чистый компонент, эти слои отделяют друг от друга и подвергают жидкости фракционной перегонке или ректификации, отделяя примесь вещества, находящегося в незначительном количестве.

Пар состава $x_{O'}$, образующийся при испарении систем, отвечающих рис. V. 30, *б* и *в* после конденсации дает однородную жидкость. При фракционной перегонке такой жидкости в конденсате может быть получен чистый компонент (для систем, характеризуемых рис. V. 30, *б*) или минимальный азеотроп (для систем, характеризуемых рис. V. 30, *в*). Эти процессы описаны в разд. V. 5.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии T и p на равновесие в трехфазной системе типа жидкость — жидкость — пар. Для этого рассмотрим бинарную трехфазную систему как совокупность двух двухфазных систем с одной общей фазой — паром. Тогда для этого случая можно запнсать систему из двух уравнений Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned} V_{3\,1}\,dp &= S_{3\,1}\,dT + [x^{(1)} - x^{(3)}]\,(\partial^2 G/\partial x^2)^{(3)}_{T,\,p}\,dx^{(3)} \\ V_{3\,2}\,dp &= S_{3\,2}\,dT + [x^{(2)} - x^{(3)}]\,(\partial^2 G/\partial x^2)^{(3)}_{T,\,p}\,dx^{(3)}. \end{aligned} \qquad \text{(V. 248)}$$

Но

$$S_{3\,1} = Q_{3\,1}/T \quad \text{и} \quad S_{3\,2} = Q_{3\,2}/T, \qquad \text{(V. 249)}$$

где $Q_{3\,1}$ и $Q_{3\,2}$ — дифференциальные молярные теплоты конденсации пара в первый и второй жидкие слои.

Дифференциальные молярные объемные эффекты ($V_{3\,1}$ и $V_{3\,2}$) конденсации пара в каждую из жидких фаз очень близки друг к другу и поэтому их приближенно можно считать равными. Тогда, вычитая в системе уравнений (V. 248) второе равенство из первого получаем:

$$\frac{dx^{(3)}}{dT} = \frac{Q_{3\,1} - Q_{3\,2}}{T\,(\partial^2 G/\partial x^2)^{(3)}_{T,\,p}\,[x^{(2)} - x^{(1)}]}. \qquad \text{(V. 250)}$$

Таким образом, влияние температуры на состав пара над расслаивающимся раствором зависит от соотношения величин дифференциальных молярных теплот конденсацин и распределения компонентов между жидкими фазами. Поскольку T и $(\partial^2 G/\partial x^2)^{(3)}_{T,\,p}$ всегда положительны, то знак производной $\partial x^{(3)}/dT$ определяется знаком отношения $(Q_{3\,1} - Q_{3\,2})/[x^{(2)} - x^{(1)}]$. Определим знак этого отношения. Для этого преобразуем (V. 250) так, чтобы получить выражение, содержащее теплоты испарения компонентов. Примем, что

$$Q_{3\,1} \approx -\,Q_{1\,3} \quad \text{и} \quad Q_{3\,2} \approx -\,Q_{2\,3}, \qquad \text{(V. 251)}$$

т. е. теплота конденсацин пара в первую н вторую жидкие фазы по абсолютной величнне приближенно равны теплотам испарения этих же растворов. Раскроем значения величин $Q_{1\,3}$ и $Q_{2\,3}$:

$$Q_{13} = x^{(1)}L_1^0 + [1 - x^{(1)}]\,L_2^0 + \Delta H^{(1)} \qquad \text{(V. 252)}$$

и

$$Q_{23} = x^{(2)}L_1^0 + [1 - x^{(2)}]\,L_2^0 + \Delta H^{(2)}, \qquad \text{(V. 253)}$$

где L_1^0 и L_2^0 — молярные теплоты испарения чистых компоиентов, а $\Delta H^{(1)}$ и $\Delta H^{(2)}$ — молярные энтальпии смешения компонентов в жидких фазах.

Вычитая из уравнения (V. 253) уравнение (V. 252) и принимая во вниманне (V. 251) получаем:

$$Q_{3\,1} - Q_{3\,2} = L_1^0\,[x^{(2)} - x^{(1)}] - L_2^0\,[x^{(2)} - x^{(1)}] + \Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}, \qquad \text{(V. 254)}$$

а, подставляя (V.254) в (V.250), приходим к равенству:

$$\frac{dx^{(3)}}{dT} = \frac{1}{T(\partial^2 G/\partial x^2)^{(3)}_{T,p}} \left[L_1^0 - L_2^0 + \frac{\Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}}{x^{(2)} - x^{(1)}} \right]. \qquad (V.255)$$

Как показывают экспериментальные данные, для большинства систем слагаемое $L_1^0 - L_2^0$ по абсолютному значению существенно больше слагаемого $[\Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}]/[x^{(2)} - x^{(1)}]$. Следовательно, при повышении температуры бинарного расслаивающегося раствора пар обогащается тем компонентом, молярная теплота испарения которого больше. Особенности трехфазных равновесий типа жидкость — жидкость — пар успешно используется в ряде промышленных процессов, в том числе при перегонке органических веществ с водяным паром.

V.8.2. Перегонка с водяным паром

В случае практически нерастворимых друг в друге жидкостей парциальное давление каждого из компонентов равно давлению его пара в чистом состоянии при той же температуре, и, следовательно, общее давление пара p равно сумме давлений паров чистых компонентов: $p = p_A^0 + p_B^0$.

Таким образом, при нагревании общее давление пара над системой достигает значения внешнего давления раньше, чем это возможно для паров чистых веществ. Поэтому такие жидкости всегда кипят при более низкой температуре, чем компоненты, образующие их, и температура кипения остается постоянной, пока полностью не отгонится один из компонентов.

Сказанное можно объяснить с помощью рис. V.31, который является наиболее простым вариантом из обсужденных выше диаграмм для расслаивающихся систем. Так как мы рассматриваем системы с ничтожной взаимной растворимостью компонентов, поэтому горизонтальный участок CD почти доходит до осей чистых компонентов, но располагается немного ниже, чем это было бы при полной взаимной нерастворимости компонентов (в последнем случае участки $p_A^0 C$ и $p_B^0 D$ слились бы с ординатами). При перегонке жидкости любого состава будет получаться расслаивающийся конденсат, содержащий оба вещества в той же самой пропорции, что и в паре.

Относительные количества перегоняемых веществ в паре над гетерогенной жидкой смесью не зависят от исходного состава этой смеси и могут быть найдены следующим образом. Обозначим через g_A и g_B массы испарившихся компонентов. Поскольку $g = xM$, где x — мол. доля, а M — молекулярная масса компонента, то, заменив мол. доли компонентов в паре через отношение давлений $x_i^{(2)} = p_i/p$, получим:

$$g_A/g_B = p_A M_A / p_B M_B. \qquad (V.256)$$

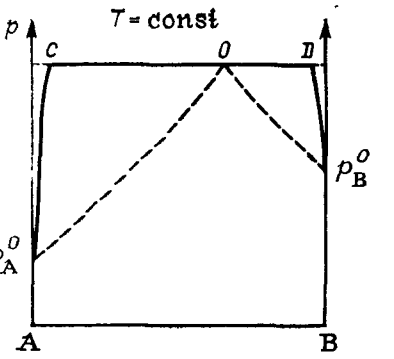


Рис. V. 31. Зависимость давления пара от состава жидкости в системе с ничтожной растворимостью компонентов друг в друге.

В этом выражении вместо парциальных давлений p_A и p_B можно использовать давления паров чистых компонентов, поскольку $p_A \approx p_A^0$ и $p_B \approx p_B^0$:

$$g_A/g_B = p_1^0 M_A/p_B^0 M_B. \quad \text{(V.257)}$$

Наиболее распространенное вещество, образующее нерастворимые смеси со многими органическими жидкостями — вода. В технике способом, известным под названием перегонки с водяным паром, пользуются для очистки от примесей веществ, имеющих высокую температуру кипения или разлагающихся при нагревании. Как видно из изложенного, способ позволяет проводить перегонку при температурах, значительно более низких, чем нормальные температуры кипения этих веществ.

При перегонке воду подают обычно в виде пара, пузырьки которого вступают в контакт с очищаемым веществом. Дистиллят, образовавшийся при конденсации газообразной смеси, состоит из двух слоев. Один из них, богатый веществами, подлежащими очистке, отделяется от водного слоя, который может быть использован для получения новых порций водяного пара.

V. 9. ТРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ДВУМЯ ТВЕРДЫМИ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

V. 9.1. Диаграммы плавкости

В случае образования в двухкомпонентной системе трех сосуществующих друг с другом фаз, как было сказано выше, число степеней свободы равно 1: $f = 2 - 3 + 2 = 1$. Это значит, что при T или $p = \text{const}$ число степеней свободы становится равным нулю. Так как влияние давления на состояние равновесия в конденсированных фазах незначительно, то обычно рассматривают диаграммы состояния таких систем при закрепленном (часто атмосферном) давлении. Тогда $f = 2 - 3 + 1 = 0$, т. е. температура сосуществования фаз и их состав однозначно определяется давлением. Рассмотрим графическое изображение равновесия твердое тело — жидкость в координатах температура плавления — состав. В тех случаях, когда компоненты (А и В на рис. V. 32) не образуют твердых растворов, добавки другого вещества понижают температуру плавления первого [см. разд. V. 7.2, формулу (V. 234)]. Поэтому в результате прибавления В к А или А к В температуры плавления смесей понижаются до тех пор, пока обе кривые не встретятся в точке s.

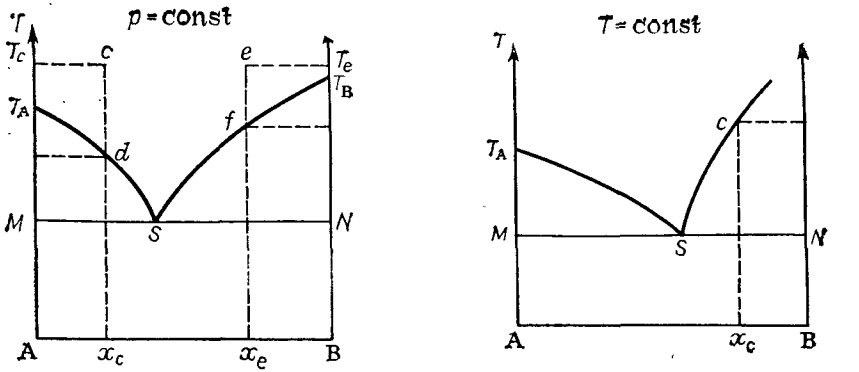


Рис. V. 32. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарной системе с простой эвтектикой.

Рис. V. 33. Равновесие водный раствор соли — твердая кристаллическая соль в системе с образованием криогидрата.

Выясним физический смысл различных областей диаграммы. Выше кривых T_As и sT_B лежит область жидких гомогенных расплавов. Будем теперь охлаждать расплав состава x_c, взятый при T_c. Точка d на кривой T_As соответствует началу кристаллизации из расплава первых кристаллов чистого компонента А. Система из однофазной превращается в двухфазную. В результате кристаллизации компонента А расплав станет богаче компонентом В, а его температура затвердевания понизится. Таким образом по мере кристаллизации точка d движется в направлении к точке s, причем все время из расплава выделяются кристаллы А. Когда расплав придет в точку s, начнут выделяться кристаллы вещества В, система становится трехфазной и дальнейшее изменение температуры прекращается. В конце концов весь расплав затвердеет при этой температуре подобно индивидуальному веществу.

Аналогичным образом можно рассмотреть процессы, протекающие при охлаждении расплава состава e от T_e до T_s. В этом случае охлаждение расплава сопровождается кристаллизацией чистого компонента В, а точке s соответствует смесь кристаллов А, В и расплава состава s.

Таким образом, в точке s сосуществуют три фазы: чистые твердые А и В и расплав состава s. Затвердевшая смесь, соответствующая точке s, называется *эвтектической смесью* или *эвтектикой*, а точка s — эвтектической точкой. При $p = \text{const}$ температура и состав эвтектики постоянны и определяются только природой системы ($f = 2 - 3 + 1 = 0$). Ниже прямой MN лежит область твердых смесей кристаллов А + эвтектика и кристаллов В + эвтектика. Сама эвтектика — это тоже механическая смесь кристаллов веществ А и В, только более тонкая. Если компоненты А и В металлы, то, охлаждая расплав, можно получить твердые образования, используемые в качестве сплавов.

Частный случай системы с образованием трех фаз — растворы некоторых солей в воде (или в другом растворителе). Однако обычно температура плавления соли намного выше температуры плавления растворителя, иногда выше его температуры кипения и даже критической. Поэтому правая часть ветви (рис. V. 33), проходящая вблизи оси ординат, соответствующей компоненту В на практике не реализуется. Кривая *sc* обычно называется кривой растворимости; она характеризует процесс выпадения кристаллов вещества В, т. е. соли. Справа от *sc* располагается область составов пересыщенных растворов, которые легко превращаются в гетерогенную смесь, состоящую из насыщенного раствора и кристаллов соли. Эвтектика, образующаяся в водных растворах солей называется *криогидратом.* Криогидрат — это тонкая смесь льда и кристалликов соли.

Однако при охлаждении расплава из него не всегда выпадают кристаллы чистых твердых веществ. В некоторых случаях компоненты А и В образуют твердые растворы. О диаграммах плавкости систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов уже говорилось в разд. V. 7.1.

Теперь рассмотрим, как изображается графически состояние систем, обладающих ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. V. 34). При охлаждении расплава (рис. V. 34, *а*) состава x_c от T_c до T_d из расплава начинают выделяться кристаллы твердого раствора α с содержанием компонента В, равным x_d, а из расплава состава x_e по достижении T_f — кристаллы твердого раствора β с содержанием компонента В равным x_f. В точке *s* расплав затвердевает, образуя эвтектику, представляющую собой тонкую смесь твердых растворов α и β, составы которых обозначены x_M и x_N. Ниже прямой *MN* располагается область смеси двух твердых фаз. При дальнейшем понижении температуры состав двух сосуществующих друг с другом твердых растворов изменяется по кривым *ME* и *NF.* В точке *s* сосуществуют три фазы переменного

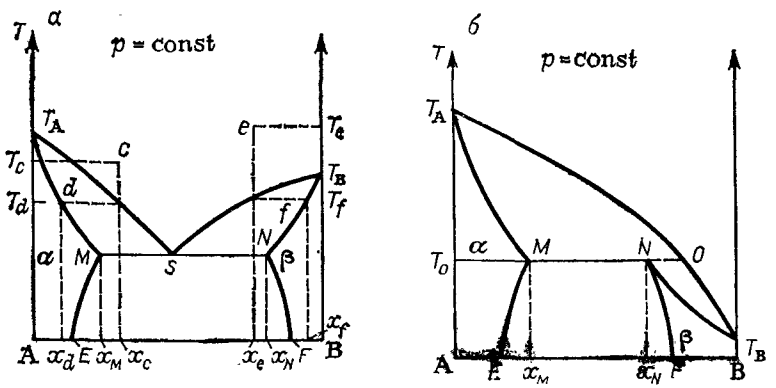


Рис. V. 34. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарной системе с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

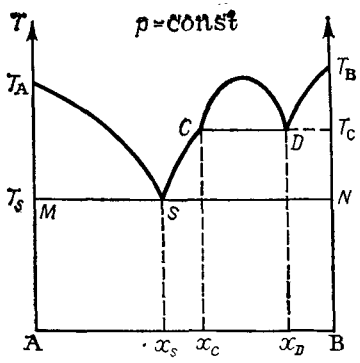


Рис. V. 35. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарной системе с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии.

состава: расплав и два твердых раствора. При $p = \text{const}$ в точке T_s система условно нонвариантна.

Существует и другой тип диаграмм плавкости систем, обладающих ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. V. 34, *б*). Расплавы вдоль линии $T_A O$ выделяют твердые растворы α более богатые компонентом А (их составы располагаются на отрезке Ax_M) чем состав расплава в точке M. В точке O жидкость находится в равновесии с двумя твердыми растворами, составы которых изображены точками x_M и x_N. Здесь система трехфазна и число степеней свободы системы при $p = \text{const}$ равно нулю. Следовательно, пока не исчезает одна из фаз, температура затвердевания T_0 остается неизменной. Если первым исчезнет расплав, то в системе, состоящей из твердых фаз α и β, температура и состав твердых растворов будет изменяться по кривым EM и FN. Если первой исчезнет фаза M, то из расплава при уменьшении температуры будут кристаллизоваться твердые растворы β, точки составов которых располагаются на отрезке Bx_N.

Существенно усложняется картина расположения кривых ликвидуса и солидуса, если компоненты ограниченно растворимы не только в твердом, но и в жидком состоянии.

На рис. V. 35 приведена более простая диаграмма состояния системы с расслоением только в жидкой фазе. Кривая CD — это линия взаимной растворимости компонентов А и В в жидком состоянии. Расплав состава x_C при T_C находится в равновесии с жидким слоем расплава x_D и чистым компонентом В (если вещества А и В не образуют твердых растворов). Здесь сосуществуют три фазы (две жидких и одна твердая). Система при $T = T_C$ находится в инвариантном состоянии и пребывает в нем пока не исчезнет одна из фаз. При температурах ниже T_C останутся две фазы: расплав, составы которого изображаются точками, расположенными иа кривой Cs и твердая фаза. представляющая собой кристаллы В. Достигнув температуры T_s, расплав застывает как эвтектика состава x_s.

Если исходный состав расплава при охлаждении пересекает кривую $T_A s$, то выделяются кристаллы компонента А вплоть до T_s. Если же состав исходного расплава попадает на кривую DT_B, то вначале выделяются кристаллы В, а при T_C система распадается на три фазы состава: x_C, x_D и В. Ниже прямой MN процесс охлаждения протекает так же, как и при понижении температуры систем с простой эвтектикой (см. рис. V. 32).

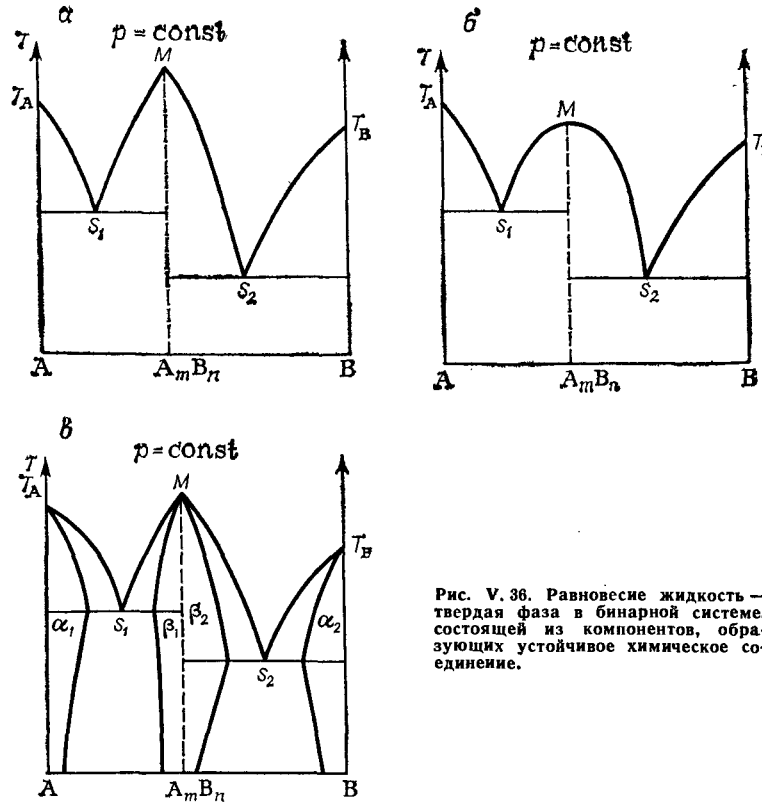


Рис. V. 36. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарной системе, состоящей из компонентов, образующих устойчивое химическое соединение.

Во многих случаях кривая плавкости двухкомпонентных систем проходит через один или несколько максимумов (рис. V. 36). Так как температура затвердевания всякого вещества понижается при прибавлении посторонних примесей, то форму таких кривых можно объяснить тем, что в точке M образуется химическое соединение состава A_mB_n, температура плавления которого понижается при прибавлении к нему как компонента A, так и компонента B. Если образовавшееся соединение устойчиво как в жидком, так и в твердом состоянии, то точку максимума называют *конгруэнтной.*

Если химическое соединение очень устойчиво и при плавлении совсем не диссоциирует, то кривые, располагающиеся слева и справа от конгруэнтной точки, соответствуют двум разным процессам, а именно кристаллизации A_mB_n из его раствора в компоненте A, и кристаллизации A_mB_n из расплавов, содержащих преимущественно вещество B. Поэтому такие кривые затвердевания резко различаются по своим наклонам, а конгруэнтная точка соответствует острому максимуму (рис. V. 36, *а*).

Если же соединение при плавлении частично диссоциирует, то при составах, лежащих слева от конгруэнтной точки,

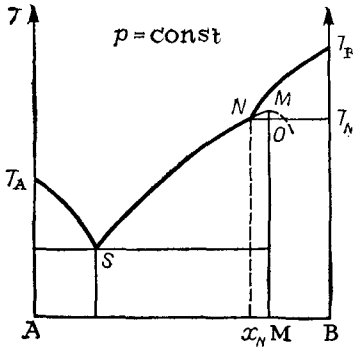


Рис. V.37. Равновесие жидкость — твердая фаза в бинарной системе, состоящей из компонентов, образующих неустойчивое химическое соединение.

в расплаве присутствуют некоторые количества компонента В, а при составах расположенных справа — компонента А. Поэтому кривая ликвидуса имеет плавный ход с размытым максимумом (рис. V.36, *б*).

В точке *M* твердое соединение сосуществует с жидкостью того же состава, так как система однокомпонентна. Плоскость диаграммы, таким образом, делится на следующие области:

выше кривой ликвидуса находится область, в которой расположены точки составов жидкости;

ниже лежат области гетерогенности, в которых расплав сосуществует последовательно с кристаллами А, кристаллами соединения A_mB_n и с кристаллами В.

Точки s_1 и s_2 представляют собой эвтектики, образованные компонентом А с соединением A_mB_n и соединением A_mB_n с В.

На рис. V.36, *в* изображена диаграмма состояния бинарной системы, в которой существует химическое соединение A_mB_n и вещества обладают в твердом состоянии ограниченной взаимной растворимостью друг в друге. Твердые растворы α и α' образованы компонентом А и соединением A_mB_n; твердые растворы β и β' — веществами В и A_mB_n. Формально диаграмма как бы распадается на две составные части, аналогичные изображенным на рис. V.34, *а*.

Однако при затвердевании расплава, состоящего из двух компонентов, может образовываться не только соединение, устойчивое в обеих фазах, но и соединение, которое может существовать только в соприкосновении с расплавом, содержащим избыток одного из компонентов. В этом случае на кривой температур плавления вместо максимума появляется точка перегиба. Но при рассмотрении диаграммы такого типа удобно подразумевать наличие скрытого максимума. Диаграмма плавкости системы, в которой образуется неустойчивое соединение, изображена на рис. V.37. Здесь отрезок кривой NT_B представляет собой геометрическое место точек состава расплавов, из которых кристаллизуется чистый компонент В. Из всех расплавов, точки составов которых располагаются на кривой *sN*, кристаллизуется химическое соединение М. Если бы это соединение было устойчивым в жидкой и в твердой фазе, то на кривой плавкости его температуре плавления соответствовал бы максимум (точка *M*). При T_N химическое соединение распадается на расплав x_N и компонент В. Точка T_N не соответствует настоящей температуре плавления М: в ней состав расплава отличен от состава

твердой фазы. Такую температуру называют *инконгруэнтной* (инконгруэнтная точка). Система в инконгруэнтной точке инвариантна, так как сосуществуют три фазы: расплав состава x_N, кристаллы B и M.

V.9.2. Экспериментальное построение диаграмм плавкости. Физико-химический анализ

Данные, необходимые для построения диаграмм плавкости бинарных систем, получаются методом термического анализа. Если измерять температуру двухкомпонентного расплава при постепенном охлаждении через одинаковые промежутки времени и результаты наносить на график время — температура (t—T) (рис. V.38), то получатся кривые скорости охлаждения. При охлаждении расплава чистого вещества на кривой скорости понижения температуры появляется площадка («остановка») (отрезок l_2l_3), обусловленная выделением теплоты кристаллизации расплава в точке его затвердевания. На участках l_1l_2 и l_2l_3 охлаждаются соответственно расплав и твердая фаза.

При наличии одной эвтектики и при условии, что компоненты не образуют твердых растворов, кривые охлаждения смеси имеют иной вид. При охлаждении расплава состава l_1' кривая время — температура имеет один излом (точка l_2'), вызванный началом кристаллизации компонента A; по мере хода кристаллизации A скорость охлаждения меняется по кривой $l_2'l_3'$. Начиная с точки l_3', температура во времени остается постоянной, участок $l_3'l_4'$ соответствует кристаллизации эвтектики, как целого. От l_4' до l_5' кривая характеризует скорость охлаждения твердой фазы.

Вполне аналогичную картину можно получить для расплава состава l_1'' с той лишь разницей, что в этом случае участок кривой $l_2''l_3''$ (линия T_Bs на рис. V.32) будет соответствовать кристаллизации компонента B. Чем ближе по составу расплав к эвтектике, тем короче участки l_2l_3 и тем длиннее участки l_3l_4, так как масса эвтектики увеличивается. Если рассмотреть охлаждение расплава состава самой эвтектики l_s, то на кривой понижения температуры окажется только одна площадка.

Изломы кривых $t = T$ позволяют построить диаграмму плавкости. Если провести горизонталь через точку l_s и отложить по вертикали вниз отрезки, пропорциональные или равные длинам участков l_3l_4, то, проведя прямые через точки l_4 можно получить так называемый *треугольник Таммана*. Если в результате опытов получен такой треугольник, это означает, что никаких особых точек, кроме эвтектики на кривых плавкости нет. Подобным же образом можно проводить исследование двухфазных систем путем их нагревания.

Термический анализ систем типа жидкость — твердая фаза является частным случаем применения весьма распространенного

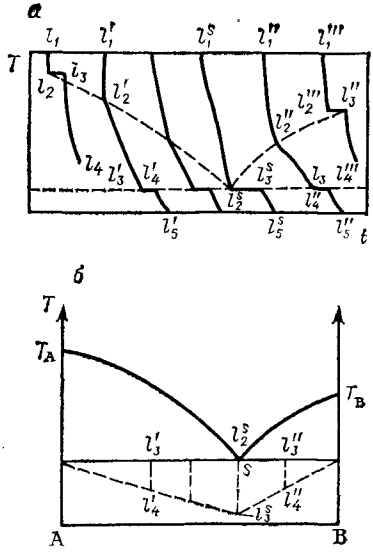


Рис. V. 38. Термический анализ бинарной системы с простой эвтектикой.

метода физико-химического анализа бинарных и многокомпонентных систем *. В основе метода физико-химического анализа лежит исследование зависимости какого-либо свойства системы от ее состава при условиях, гарантирующих возможность однозначного определения значения свойства по концентрации компонентов и, наоборот, установления состава системы по значению заданного свойства (при T, p = = const или одного из этих параметров). В бинарных и трехкомпонентных системах такая зависимость обычно выражается графически. Кривые свойство — состав получают путем экспериментального изучения исследуемого свойства при нескольких заданных составах системы. Если анализируется гомогенная система, то основываясь на предположении о непрерывном и плавном изменении значения того или иного свойства при изменении содержания одного из компонентов, методом интерполяции по определенному значению свойства устанавливается состав однородной системы, т. е. решается задача, обратная выполняемой при построении калибровочного графика. Если же система при изменении состава претерпевает фазовые превращения, то каждому изменению количества или природы фаз будет соответствовать излом на кривой состав — свойство, как это и происходит при термическом анализе.

Для проведения физико-химического анализа могут быть использованы самые разнообразные свойства системы, например, вязкость, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, коэффициент сжимаемости и т. д. Наиболее часто с этой целью строят кривые зависимости плотности или показателя преломления от состава. Последнее объясняется тем, что значения этих свойств можно определить с большой точностью. Кроме того, измерение показателя преломления требует весьма малой затраты времени.

Однако графическое определение состава по значению какого-либо свойства возможно только для бинарных и трехкомпонентных систем. Для многокомпонентных систем подобная интерполяция проводится путем получения аналитических вы-

* Основоположником метода физико-химического анализа был академик Н. С. Курнаков (1860—1941).

ражений зависимости свойства от состава. Обычно для этого пользуются методом полиномов различного типа. Математическая обработка экспериментальных данных проводится, как правило, с помощью ЭВМ.

V. 10. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

V. 10.1. Графическое изображение состава и свойств трехкомпонентных систем

Для изображения состава трехкомпонентной системы чаще всего используют треугольник Гиббса — Розебома. Рассмотрим наиболее удобный способ определения состава, предложенный Розебомом (рис. V. 39). Вершины равностороннего треугольника соответствуют трем чистым компонентам А, В и С. Стороны треугольника отвечают составам трех бинарных систем, образованных веществами А и В; В и С; С и А. Любая точка внутри треугольника определяет состав трехкомпонентной системы. Состав может быть выражен как в мол., так и в масс. долях или процентах.

Каждую из сторон треугольника разбивают на 100 равных частей (на рис. V. 39 каждая из сторон разделена для наглядности только на 10 частей), и через точки деления проводят линии, параллельные сторонам. В результате поверхность треугольника покрывается масштабной сеткой, позволяющей определить состав любого тройного раствора, обозначенного, например, точкой t внутри треугольника. Поскольку содержание данного компонента в соответствующей вершине треугольника принято равным 100 %, а на стороне, противоположной этой вершине, оно равно нулю, то по мере продвижения от стороны к вершине по любой секущей содержание соответствующего компонента возрастает. На прямой, по которой происходит возрастание содержания этого компонента, располагаются точки составов растворов с постоянным отношением двух других компонентов (равным отношению их в соответствующей бинарной системе).

Все точки, лежащие на какой-либо прямой, параллельной стороне треугольника, отвечают растворам с постоянным содержанием компонента, расположенного в противоположной вершине, и с изменяющимся содержанием двух других.

Для нахождения состава раствора, отвечающего точке t, достаточно через нее провести линии, параллельные любым двум сторонам треугольника. Отрезки, отсеченные этими линиями на сторонах треугольника, укажут содержание соответствующих компонентов, а количество третьего находят по разности. Например, линия, проведенная через точку t параллельно стороне АВ, отсекает на стороне АС (или ВС) отрезок, соответствующий 30 % вещества С. Отрезок, отсекаемый на

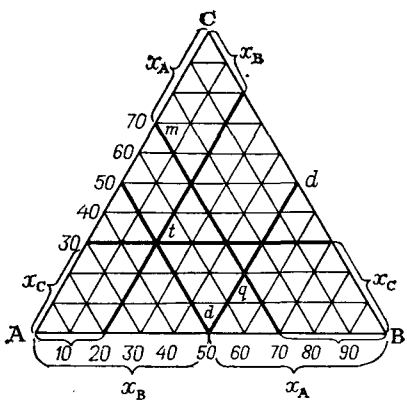
стороне AB (или BC) линией, параллельной стороне AC, соответствует 20 % вещества B. Следовательно, в растворе на долю третьего компонента A приходится 50 % (это легко проверить, проведя линию, параллельную третьей стороне BC).

С другой стороны, чтобы найти точку, отвечающую определенному составу тройного раствора (например, 30 % A и 50 % B), нужно на одной или двух сторонах треугольника отложить отрезки (например, C*m* и A*d*), равные процентному содержанию данных компонентов. Затем, из точек *m* и *d*, отвечающих 30 % A и 50 % B, провести линии, параллельные соответствующим противоположным сторонам треугольника (BC и AC). Точка их пересечения *q* определит состав тройной системы.

В некоторых случаях для изображения состава фаз трехкомпонентных систем используют прямоугольный равнобедренный треугольник (рис. V.40). Вершины треугольника, как и в предыдущем случае, соответствуют чистым компонентам A, B и C, катеты — бинарным системам. Удобство пользования таким треугольником состоит в том, что построение его производят с помощью миллиметровой бумаги и это обеспечивает большую точность отсчета. Это очень важно при малых разницах в составах фаз (при близких значениях температур кипения или других физико-химических свойств компонентов раствора).

Для графического изображения зависимости какого-либо свойства от состава трехкомпонентной системы используют пространственную диаграмму. Последняя — это призма, грани которой соответствуют бинарным системам, ребра — чистым компонентам, а основанием служит треугольник составов.

На этой диаграмме, кроме значений концентраций откладывают перпендикулярно к основанию призмы свойство системы, измеренное при определенных условиях (например, при T или $p = \text{const}$, или при постоянстве обоих параметров одновремен-



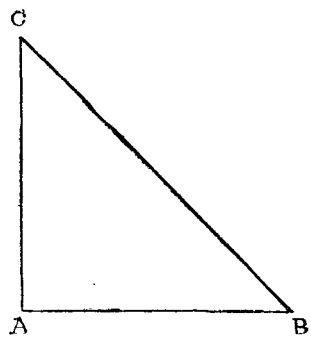


Рис. V. 39. Изображение состава трехкомпонентных систем с помощью равностороннего треугольника составов.

Рис. V. 40. Прямоугольный треугольник составов.

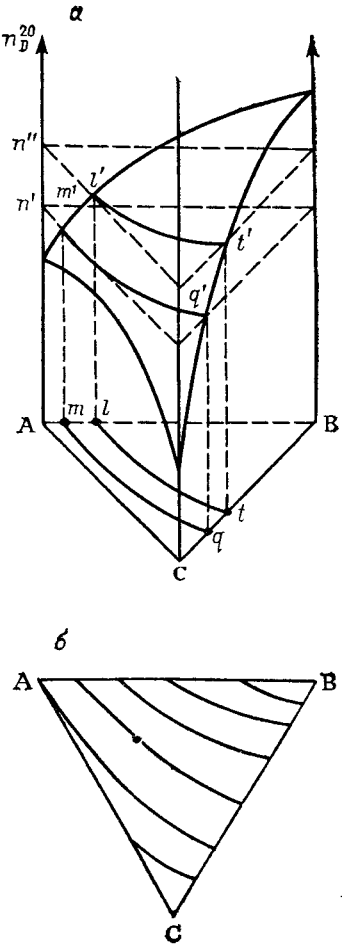


Рис. V. 41. Зависимость показателя преломления от составв тройного раствора:
а — поверхность показателей преломления; *б* — проекция поверхностн показателей преломления, плоскостямн, соответствующими условню n_D^{20} = =const.

но). Так получается объемная диаграмма, на которой состояние системы изображается поверхностью, каждая точка которой соответствует значению изучаемого свойства при заданном составе системы.

Если пересечь объемную диаграмму плоскостью, параллельной ее основанию (которая характеризует постоянство значения исследуемого свойства), и точки пересечения этой плоскости с поверхностью зависимости свойства от состава спроецировать на треугольник составов, то получится плоская диаграмма с плавными кривыми линиями, называемыми *изолиниями* данного свойства.

На рис. V.41, *а* для примера приведена зависимость показателя преломления от состава тройной системы (T, p = const). Проекция поверхности показателей преломления представлена на рис. V.41, *б*; кривые этого рисунка являются геометрическим местом точек составов растворов, имеющих один и тот же показатель преломления. Они носят название *изорефракт*.

Аналогична пространственная диаграмма плотности (или любого другого свойства) тройной системы и ее проекция. Кривые, соединяющие точки составов растворов, имеющих одинаковую плотность, называются *изоденсами*.

Для того, чтобы воспользоваться методом физико-химического анализа с целью определения состава трехкомпонентной гомогенной системы по значению ее свойств, нужно знать, по крайней мере, зависимость значений двух свойств системы от ее состава при T, p = const, например, зависимость показателя преломления и плотности от концентрации анализируемых растворов. Одним и тем же показателем преломления или плотностью обладает бесчисленное количество растворов, точки свойств которых располагаются на одной и той же изорефракте или изоденсе. Поэтому по экспериментальным данным на

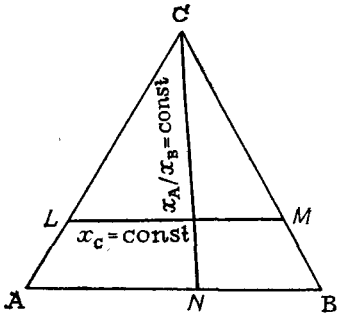


Рис. V. 42. Различные способы изменения состава гомогенной тройной системы.

треугольник составов наносят одновременно сети изоденс и изорефракт, если для анализа используют плотность и показатель преломления. Тогда состав анализируемой системы изобразится точкой пересечения изоденсы, соответствующей его плотности, и изорефракты, отвечающей его показателю преломления.

Для предварительной калибровки свойств тройных систем очень важно целесообразно выбрать путь изменения состава калибровочного раствора. В отличие от бинарных систем, где состав системы можно менять только одним единственным способом, т. е. увеличивая содержание одного из компонентов и уменьшая содержание другого, концентрация которого является зависимой ($x_1 + x_2 = 1$), в тройной системе существует бесконечно большое число способов изменения составов систем. Последнее связано с тем, что концентрации двух компонентов изменяются в этом случае независимо ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$).

Наиболее удобными для последующего использования с целью физико-химического анализа системы изменения состава по линиям, параллельным стороне концентрационного треугольника, где содержание одного из компонентов постоянно (по линии LM на рис. V. 42, $x_C = \text{const}$), или по секущим, выходящим из одной какой-либо вершины треугольника (линия CN). Из геометрических соображений следует, что отношение концентраций двух компонентов постоянно в любой точке секущей (по линии CN $x_A/x_B = \text{const}$). Могут быть выбраны и другие способы изменения составов системы, в частности, соответствующие некоторым естественным процессам.

До сих пор здесь рассматривалось построение графической зависимости свойств гомогенной системы (или одной фазы) от ее состава. Однако аналогичное изображение диаграмм состав — свойство применяется к гетерогенным системам. В этом случае, обычно, строят зависимость температур или давлений сосуществования фаз от их состава. Число степеней свободы трехкомпонентной двухфазной системы равно 3: $f = 3 - 2 + 2 = 3$. Если закреплены p или T, оно уменьшается на единицу: $f = 3 - 2 + 1 = 2$, т. е. одно и то же значение температуры сосуществования при $p = \text{const}$ или одно и то же значение давления сосуществования при $T = \text{const}$ могут иметь системы различных составов. Фазовые диаграммы состояния трехкомпонентных систем изображаются двумя поверхностями, представляющими зависимость температуры сосуществования при $p = \text{const}$ или давления сосуществования при $T = \text{const}$ от состава каждой из равновесных фаз. Линии, изображающие проекции

поверхностей температур сосуществования при $p = \text{const}$ или давления сосуществования при $T = \text{const}$ называются *изотермо-изобарами*. Ниже объемные диаграммы рассматриваются для конкретных случаев фазовых равновесий. В области трехфазных равновесий трехкомпонентных систем $f = 3 - 3 + 2 = 2$ и при закреплении p или T на диаграммах параметр сосуществования — состав трех равновесных между собой фаз образуют три различных поверхности.

V. 10.2. Изотермы растворимости трехкомпонентных систем

Если тройная система расслаивается, то диаграмму ее состояния целесообразно рассматривать при $p = \text{const}$, так как давление при обычных условиях не оказывает заметного влияния на состав сосуществующих фаз и температуру расслаивания. Объемная диаграмма сосуществования двух жидких фаз в трехкомпонентной системе приведена на рис. V. 43, *а*. Поверхность температур расслаивания тройной системы обычно называют поверхностью взаимной растворимости трех компонентов. На рис. V. 43, *б* показаны проекции сечений этой поверхности тремя плоскостями, соответствующими температурам T_1, T_2 и T_3; полученные кривые носят название *изотермо-изобар расслаивания*. Иногда изотерму расслаивания называют также *бинодалью*.

При ограниченной взаимной растворимости компонентов тройной системы друг в друге возможны четыре разных типа *бинодалей* (рис. V. 44).

I. Компоненты в двух бинарных системах смешиваются во всех отношениях. Третья пара компонентов имеет ограниченную растворимость, и поэтому на треугольной диаграмме появляется кривая растворимости, показанная на рис. V. 44, *а* (в области расслаивания проведены ноды).

II. Компоненты в двух бинарных системах смешиваются ограниченно. Третья пара компонентов имеет неограниченную смешиваемость. При этом на диаграмме могут появиться одна

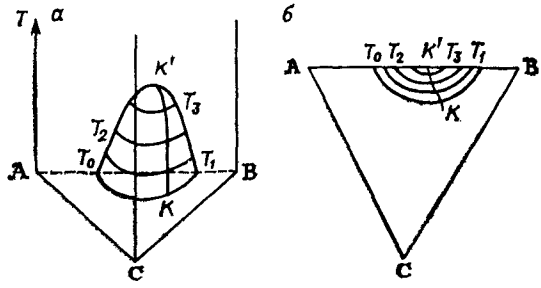


Рис. V. 43. Поверхность взаимной растворимости компонентов тройной системы с критической линией KK' (*а*) и проекции сечений этой поверхности тремя плоскостями, соответствующими температурам T_1, T_2 и T_3 (*б*).

K и *K'* — критические точки в тройной и бинарной системах.

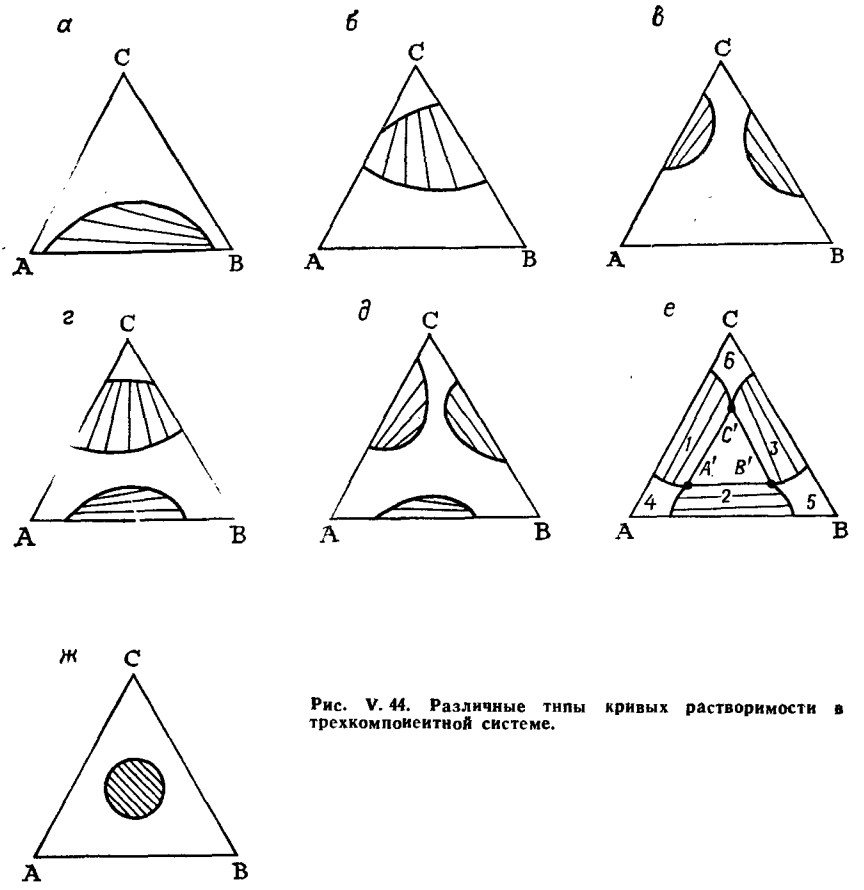


Рис. V. 44. Различные типы кривых растворимости в трехкомпонентной системе.

(рис. V. 44, *б*) или две отделенные друг от друга области расслаивания (рис. V. 44, *в*). Вторая диаграмма является предельным случаем первой, когда область ограниченной смешиваемости распадается на две.

III. Компоненты в каждой из трех пар смешиваются ограниченно. При этом образуются либо две области расслаивания (рис. V. 44, *г*), либо три (рис. V. 44, *д*), если представить, как и в предыдущем случае (см. рис. V. 44, *в*), что область расслаивания, общая для двух бинарных систем, распадается на две. Оба случая (рис. V. 44, *г* и *д*) встречаются очень редко. В этих двух вариантах гетерогенные области разделены областью полной взаимной растворимости. Наконец, может наблюдаться и третий вариант (рис. V. 44, *е*), когда все три бинодальные кривые пересекаются в точках A', B' и C'. Тогда области расслаивания всех трех систем перекрывают друг друга внутри треугольника $A'B'C'$. Любой раствор, состав которого обозначается точкой внутри этого треугольника, распадается на три слоя.

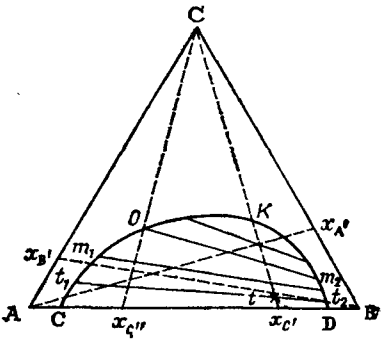


Рис. V. 45. Построение бинодальной кривой в системе с ограниченной растворимостью одной пары компонентов.

Точке, лежащей в любой из областей *1*, *2* или *3*, соответствует раствор, распадающийся на два слоя. Растворы, точки составов которых находятся в областях диаграммы *4*, *5* и *6*, являются гомогенными.

IV. При малых концентрациях каждого из компонентов все три бинарные системы имеют полную взаимную растворимость. Расслаивание наступает только в области средних концентраций всех трех компонентов (рис. V.44, *ж*). Этот случай встречается чрезвычайно редко.

Наиболее распространены системы с расслаиванием одной пары компонентов (случай 1). Рассмотрим их более подробно (рис. V.45). Точки C и D соответствуют двуслойной бинарной системе, состоящей из двух взаимно насыщенных растворов. Если к раствору такой бинарной системы (состава $x_{C'}$) прибавляется третий компонент (C), смешивающийся с первыми двумя во всех отношениях, то при этом образуется тройная система (t), распадающаяся на два слоя, находящихся в равновесии при данных T и p. Состав этих слоев определяется двумя точками, расположенными на бинодали (t_1 и t_2). Сопряженные растворы t_1 и t_2, m_1 и m_2 и т. д. соединены нодами. Все смеси, составы которых можно обозначить точками на одной и той же ноде, при данной температуре имеют один и тот же состав слоев, хотя относительные количества этих слоев различны (их можно найти по правилу рычага). Если бы третий компонент распределялся равномерно между двумя другими, то ноды на диаграмме проходили бы параллельно основанию. В большинстве же случаев растворимость этого компонента в обоих слоях бывает неодинаковой, поэтому ноды располагаются наклонно по отношению к основанию треугольника. С увеличением концентрации компонента C длина нод становится короче. Это указывает на то, что составы слоев сближаются и в критической точке K становятся одинаковыми, т. е. система превращается в гомогенную. Так как ноды не являются параллельными основанию, то и точка K не находится на вершине бинодали.

Тройные растворы, получающиеся в результате добавления компонента C к исходной бинарной смеси $x_{C'}$ имеют точки составов, располагающиеся по секущей $Cx_{C'}$, так как относительные количества компонентов A и B в тройном растворе остаются теми же, что и в исходной бинарной смеси. Прибавляя компонент C к бинарному раствору другого состава (напри-

мер, $x_{C'}$), можно получить тройные растворы, составы которых изменяются по другой секущей ($Cx_{C''}$) и т. д. При этом отношение количеств образующихся двух жидких слоев становятся все больше, пока в точке O один из слоев не исчезнет совсем. Система в этой точке превращается в гомогенную. Таким путем можно получить ряд точек, лежащих на границе гомогенной и гетерогенной областей, при соединении образующих бинодальную кривую. Поскольку эта кривая отделяет гомогенную область от гетерогенной, то ее также можно получить, исходя из гомогенных бинарных растворов (например, $x_{B'}$ или $x_{A'}$), прибавляя к ним соответственно компоненты В или А.

V. 10.3. Равновесие жидкость — пар в трехкомпонентных системах

На пространственных диаграммах зависимость температуры кипения (при $p = \text{const}$) или общего давления пара (при $T = \text{const}$) от состава фаз изображается в виде двух поверхностей, характеризующих зависимость T или p от состава пара и от состава жидкостн (их называют поверхностями жидкости и пара, рис. V. 46). Выше и ниже указанных поверхностей находятся области составов гомогенных тройных растворов. Между ними — область гетерогенности. Составы пара и жидкости соединяются нодами, являющимися в этом случае отрезками пространственных прямых.

Проекции сечений обеих поверхностей горизонтальными плоскостями на треугольник составов представляют собой кривые линии — изотермо-изобары. Линии, соединяющие точки составов растворов, кипящих при одной и той же температуре (если $p = \text{const}$) или имеющих одно и то же давление пара (если $T = \text{const}$) называют изотермо-изобарами жидкости. Кривые, являющиеся геометрическим местом точек составов паров, конденсирующихся при одной и той же температуре (при $T = \text{const}$) или при одном и том же давлении (при $p = \text{const}$) называют изотермо-изобарами пара. Каждой точке на изотермо-изобаре жидкости соответствует точка состава пара, сосуществующего с данным раствором. Точки соединяет проекция ноды.

Соотношение между количествами двух сосуществующих фаз и их составами здесь также устанавливается с помощью правила рычага. Для того, чтобы проследить, как меняются параметры сосуществования в тройной системе, необходимо выбрать какой-то путь изменения ее состава. Наиболее часто рассматривают изменения T или p при закреплении мол. доли одного из компонентов ($x_C = \text{const}$), т. е. по прямой, параллельной стороне, противоположной вершине С-го компонента. Удобно также рассматривать изменение состава по секущей, проведенной через одну из вершин треугольника, где отношения концентрации двух компонентов постоянны (см. рис. V. 42).

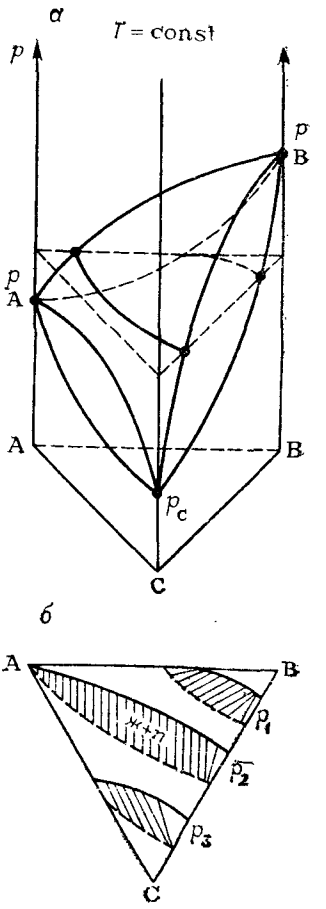


Рис. V. 46. Равновесие жидкость — пар в тройной системе:
а — зависимость общего давления от состава пара и от состава жидкости; *б* — проекции сечений поверхностей жидкости и пара, соответствующих постоянству общего давления.

Вообще говоря, таких путей изменения составов жидкости или пара в трехкомпонентной системе бесчисленное множество, так как концентрации двух компонентов изменяются независимо. Наиболее практически важными в системах жидкость — пар являются пути изменения состава, которые задаются ходом какого-либо естественного или технологического процесса.

Рассмотрим с учетом этого изменения состава трехкомпонентного раствора при его простой перегонке (открытом испарении). Если на концентрационном треугольнике откладывать последовательно точки составов жидкости по мере отгонки из нее пара, то образуется кривая, называющаяся *дистилляционной* линией или линией открытого испарения.

Зная состав выделяющегося пара, можно вычислить дистилляционную линию. Для этого необходимо уравнение дистилляционной линии, полученное в предположении, что процесс идет очень медленно и состояние равновесия между фазами практически не нарушается. Процесс открытого испарения не может протекать изотермо-изобарически, так как в ходе его изменяются концентрации всех трех компонентов, две из которых меняются независимо, на что расходуются две степени свободы. Следовательно, произвольно задать постоянными и T, и p одновременно невозможно. Обычно рассматривают дистилляционные линии при закрепленном давлении, что соответствует обычным условиям проведения перегонки. Если из $n^{(1)} + dn^{(2)}$ моль 1-й фазы, состав которой характеризуется мол. долями x_1', x_2', x_3', образовались $n^{(1)}$ моль 1-й фазы, но с новым составом $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$, $x_3^{(1)}$ и $dn^{(2)}$ моль 2-й фазы состава $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$, $x_3^{(2)}$, то изменение состава 1-й фазы описывается уравнениями *

$$n^{(1)}\,dx_1^{(1)} = -\left[x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right] dn^{(2)}; \quad n^{(1)}\,dx_2^{(1)} = -\left[x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right] dn^{(2)}. \quad \text{(V.258)}$$

* Вывод уравнения (V. 258) аналогичен приведенному в разд. V. 3.2, для формул (V. 133)—(V. 136).

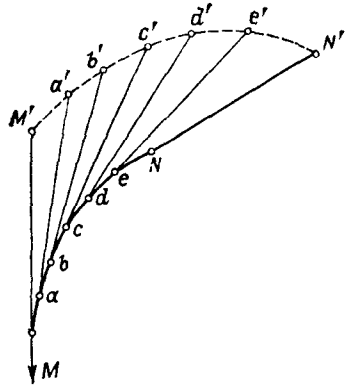


Рис. V. 47. Ход дистилляционной линии и расположение нод жидкость — пар на треугольнике составов.

Поделив первое уравнение на второе, получаем:

$$\left(dx_2^{(1)}/dx_1^{(1)}\right)_{T \text{ или } p} = \\ = \left[x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right]/\left[x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right]. \quad \text{(V.259)}$$

Производная в равенстве (V. 259) описывает приращение мол. доли легколетучего компонента при изменении мол. доли компонента с более высокой температурой кипения в процессе простой перегонки жидкости. Уравнение (V. 259) можно проинтегрировать, если известна зависимость состава пара от состава раствора [например, в форме уравнения Вильсона (V. 220), но записанной для трехкомпонентной системы].

Пользуясь выражением (V. 259), можно также установить ряд закономерностей, которым подчиняются дистилляционные линии. Для анализа хода кривых открытого испарения рассмотрим их геометрическую интерпретацию. На рис. V. 47 изображена линия открытого испарения MN, по которой изменяется состав жидкости в кубе, и соответствующая ей кривая $M'N'$, по которой меняется состав пара, отгоняющегося в процессе дистилляции. При образовании бесконечно малого количества пара в ходе перегонки точка состава жидкости смещается по продолжению ноды (aa', bb', cc' и т. д.). При этом состав пара изменяется и положение ноды также смещается. Следовательно, в точках a, b, c ноды aa', bb' и cc' касаются кривых открытого испарения. В математике кривая, к каждой точке которой прямые одного и того же семейства являются касательными, называется их огибающей.

Таким образом, дистилляционная линия представляет собой огибающую нод. Естественно, что линии открытого испарения начинаются в вершине самого легколетучего компонента. Так как при простой перегонке нельзя отогнать какое-либо вещество целиком (см. разд. V. 5), дистилляционные линии не пересекаются со стороной концентрационного треугольника, соответствующей любой из бинарных систем, а, обходя вершину компонента, имеющего промежуточную температуру кипения, заканчиваются в вершине самого труднолетучего компонента. Температура кипения при движении по дистилляционной линии от ее начала до ее конца может только повышаться.

Все вышеприведенные рассуждения относились к тройным системам, образуемым бинарными, не имеющими азеотропов. При наличии в бинарных системах экстремумов температуры кипения и давления фазовая диаграмма тройной системы усложняется. При этом возможно множество различных вариан-

тов поверхностей температур или давлений, и, следовательно, отличающихся друг от друга картин расположения изотермо-изобар и дистилляционных линий.

На рис. V.48 приведены примеры обычных диаграмм фазового равновесия в системах, содержащих один и два бинарных азеотропа с минимумом температуры кипения и максимумом давления. На их проекциях хорошо видны «лощины» и «хребты» (штриховые линии), порождаемые на поверхностях температур кипения или давления бинарными азеотропами. При этом хребет на поверхности давлений соответствует впадине на поверхности температур кипения и, наоборот, впадина на поверхности давлений сопровождается наличием хребта на поверхности температур. Рис. V.49 изображает фазовые равновесия в системе, имеющей тройной азеотроп с минимумом температуры кипения и максимумом давления пара.

В некоторых трехкомпонентных системах встречаются также нераздельно кипящие смеси, не обладающие наивысшими или наинизшими в системе температурой кипения или давлением пара (рис. V.50).

Это — так называемые *седловые* азеотропы. Они возникают на пересечении лощины и хребта (см. рис. V.50, *а*): при этом раствор состава, соответствующего точке пересечения, имеет наивысшее давление и температуру кипения среди жидкостей, точки составов которых располагаются на кривой лощины, и характеризуются наинизшими давлением или температурой кипения по отношению к растворам, точки составов которых лежат на хребте. Ход изотермо-изобар вокруг седлового азеотропа изображен на рис. V.50, *б*.

Тройные азеотропы с минимумом давления и максимумом температур кипения термодинамически возможны, но до сих пор в природе не обнаружены.

Возможность образования в системах различных типов бинарных и тройных азеотропов порождает большое разнообразие типов диаграмм фазовых равновесий в тройных системах.

Трехфазное равновесие в трехкомпонентной системе характеризуется двумя степенями свободы: $f = 3 - 3 + 2 = 2$. Поэтому при рассмотрении системы, состоящей из двух

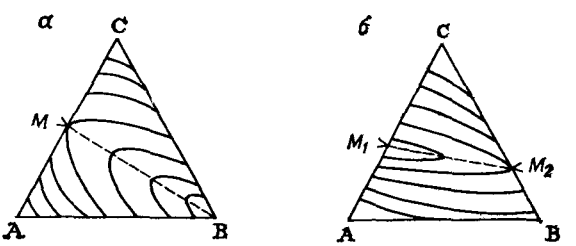


Рис. V. 48. Изотермо-изобары жидкости в трехкомпонентной системе:
а — с одним бинарным азеотропом; *б* — с двумя бинарными азеотропами.

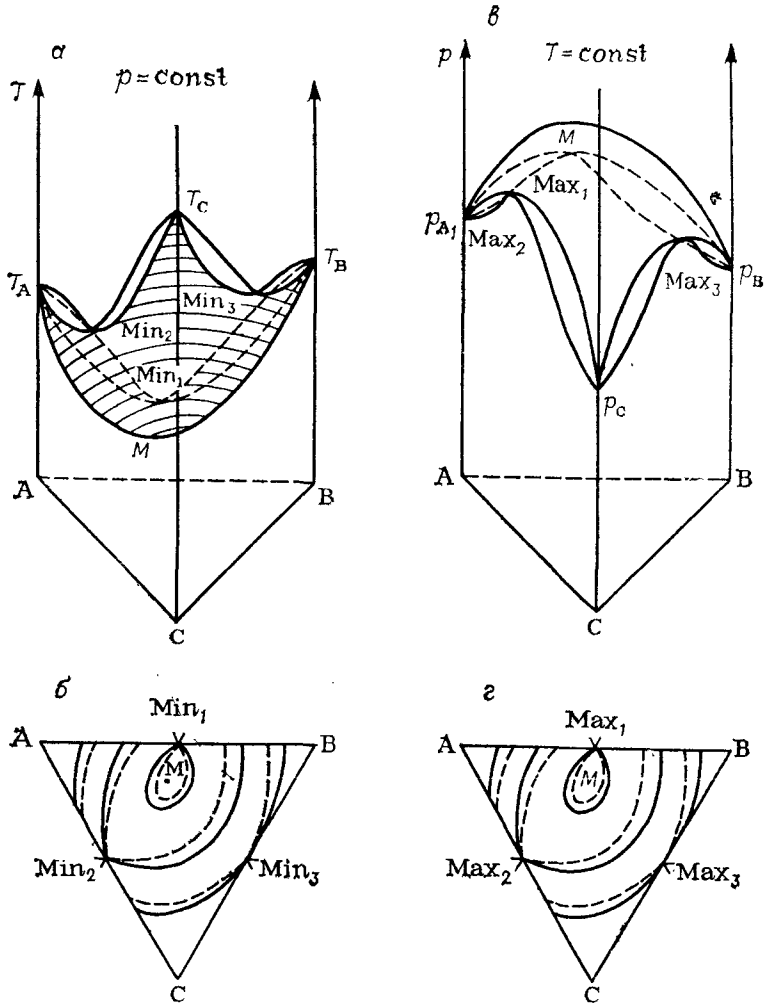


Рис. V. 49. Равновесие жидкость — пар в трехкомпонентной системе с тройным азеотропом (минимум температуры кипения и максимум давления):
а, в — поверхности жидкости и пара; *б, г* — изотермо-изобары жидкости.

расслаивающихся жидкостей и пара при $p = \text{const}$, остается еще одна степень свободы, т. е. три фазы могут сосуществовать при различных температурах и иметь, в зависимости от последней, различный состав. Поэтому на диаграммах состояния таких систем составы каждой из трех сосуществующих фаз изображаются пространственной линией, а не точкой. На рис. V.51 изображена проекция температур кипения трехкомпонентной системы с расслаиванием одной пары жидкостей.

Если в расслаивающейся бинарной системе имеется гетероазеотроп, т. е. точка состава пара располагается между точками составов слоев нерастворимых друг в друге жидкостей, то в тройной системе линия составов пара (NL) проходит внутри бинодали (рис. V.51, *а*). Если же в бинарной системе с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге точка состав пара лежит вне области расслаивания, то в тройной системе линия составов пара (NL) также располагается вне бинодали (рис. V.51, *б*).

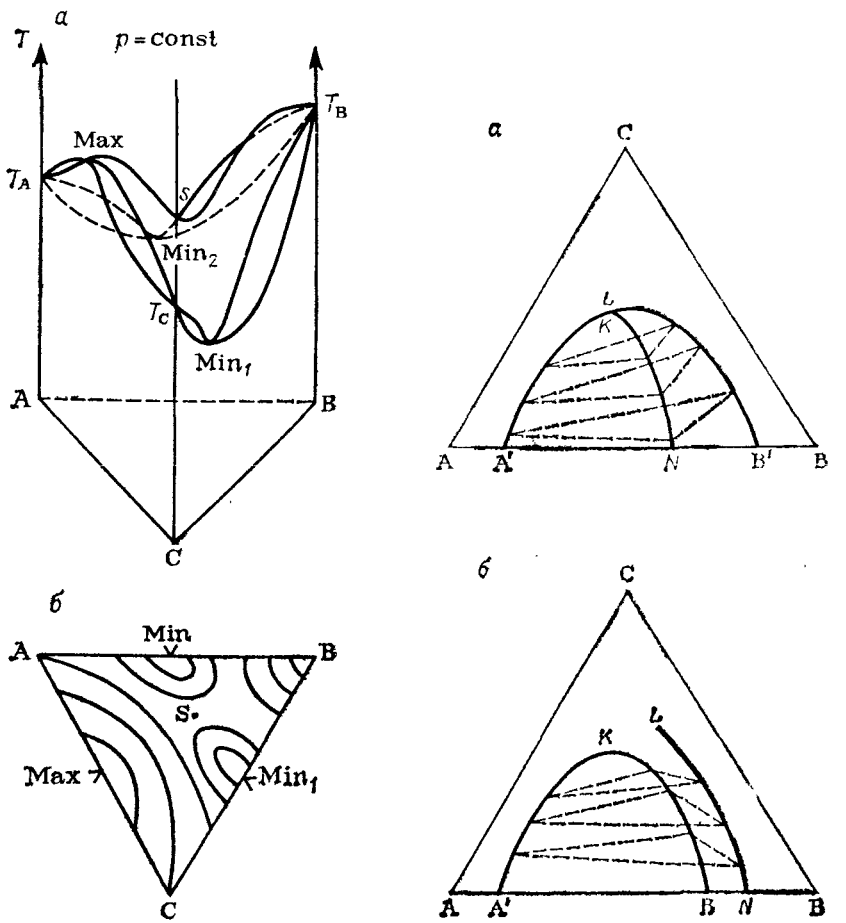


Рис. V. 50. Равновесие жидкость — пар в трехкомпонентной системе с седловым азеотропом:

а — поверхности жидкости и пара; *б* — изотермо-изобары жидкости.

Рис. V. 51. Равновесие жидкость — жидкость — пар в трехкомпонентной системе.

V. 10.4. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпонентных системах

Как и в бинарных системах расплав — твердая фаза, трехкомпонентные равновесия подобного типа целесообразно рассматривать при $p = \text{const}$, так как влияние его на температуру плавления и состав сосуществующих фаз сказывается лишь при очень сильных изменениях этого параметра. На практике (см. разд. V.7) приходится встречаться с весьма разнообразными типами фазовых равновесий между жидкостью и твердым телом. В зависимости от природы составляющих их веществ, в таких системах могут быть эвтектические смеси, образовываться одно или несколько стойких или нестойких соединений, компоненты могут полностью или частично смешиваться в твердом состоянии, расслаиваться в жидком. Если учесть, что каждая тройная система включает в себя три бинарных, отличающихся друг от друга по видам зависимостей температур плавления от состава, то нетрудно представить себе как многообразны фазовые диаграммы трехкомпонентных систем.

Разнообразные типы фазовых равновесий между жидкостью и твердым телом подробно рассматриваются в специальных пособиях, мы же здесь обратимся только к простейшему типу двухфазной трехкомпонентной системы, в которой каждая из бинарных ее составляющих образует простую эвтектику (рис. V.52). Как и ранее T_A, T_B, T_C — температуры плавления чистых компонентов A, B и C. На гранях призмы изображены диаграммы плавкости бинарных систем AB, AC, BC. Точки s_{AB}, s_{AC} и s_{BC} отвечают составам бинарных эвтектик соответствующих систем. Если спроецировать поверхность ликвидуса на основание треугольной призмы, то получится сеть изотермо-изобар. Нетрудно видеть, что поверхность ликвидуса пересечена тремя линиями лощин, начинающимися в точках бинарных эвтектик. Эти линии соответствуют наличию в тройной системе одновременно двух твердых фаз и расплава, состоящего из трех компонентов. Так на кривой $s_{AB} - s_{ABC}$ твердые вещества A и B сосуществуют с жидкостью. Кривые $s_{AC} - s_{ABC}$ и $s_{BC} - s_{ABC}$ изображают процесс кристаллизации одновременно твердых фаз A и C, и B и C.

Таким образом, точки располагающиеся на этих кривых, характеризуют составы моновариантных систем: $f = 3 - 3 + 1 = 1$. Все три кривые сходятся в точке s_{ABC}, соответствующей составу системы, в которой три твердые фазы A, B, C выпадают из расплава. Точка s_{ABC} называется тройной эвтектической точкой, а застывшая смесь — тройной эвтектикой. Эта система инвариантна, так как имеет 4 фазы — 3 твердые и расплав: $f = 3 - 4 + 1 = 0$.

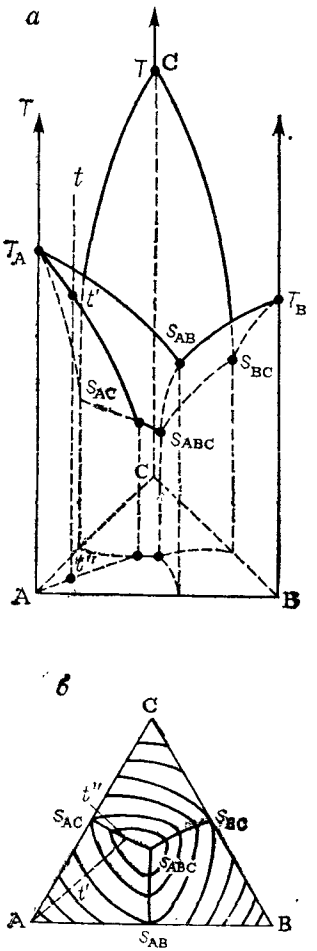
Теперь рассмотрим процесс затвердевания расплавов, имеющих составы, точки которых располагаются в различных областях концентрационного треугольника. Возьмем тройной рас-

плав состава t и будем его постепенно охлаждать (см. рис. V.52, *а*). Когда фигуративная точка придет на поверхность ликвидуса (точка t'), из расплава начнут выделяться кристаллы компонента А; расплав станет беднее этим компонентом, но отношение концентрации компонентов С и В остается в нем прежним. Следовательно, состав расплава будет изменяться по прямой t'А (рис. V.52, *б*). В точке t'' фигуративная точка встречает эвтектическую кривую $s_{AC}s_{ABC}$, где начнет выделяться бинарная эвтектика s_{AC}.

При дальнейшем охлаждении состав твердой фазы меняется по кривой $s_{AC}s_{ABC}$ и, наконец, в точке s_{ABC} весь оставшийся расплав затвердевает при $T = \text{const}$ в виде тройной эвтектики — тонкой смеси компонентов А, В и С, по структуре отличной от бинарной эвтектики АС.

Аналогична картина и в случае, если точка состава расплава находится в других областях концентрационного треугольника, где первоначально при охлаждении кристаллизуются чистые компоненты С или В, а приближение к тройной эвтектике изображается соответствующими участками линий $s_{AB}s_{ABC}$ и $s_{BC}s_{ABC}$. На рис. V.53 приведены проекции описанных особых точек и кривых. Они разбивают треугольник на 6 полей, надписи на которых указывают структуру затвердевших фаз.

Следует обратить внимание на прямые, соединяющие вершины треугольни-



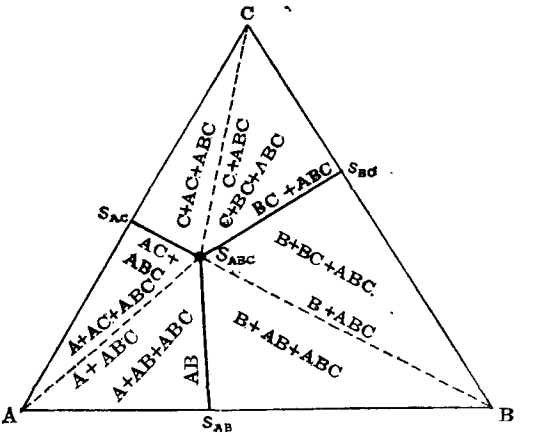


Рис. V. 52. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпоиеитной системе с одиой тройиой эвтек тикой:
а — поверхности ликвидуса и солидуса; *б* — изотерма-изобара жидкости.

Рис. V. 53. Проекцин линий кристаллизации различиых фаз.

ка с точкой тройной эвтектики. Соответствующие этим проекциям кривые на поверхности ликвидуса не пересекают эвтектических линий. Поэтому при изменении состава по указанным прямым из растворов выделяются только кристаллы одного компонента и в конце — тройная эвтектика. Каждая из таких линий делит соответствующую область кристаллизации на две части, отличающихся составом бинарных эвтектик.

V. 11. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

V. 11.1. Приборы для измерения температуры кипения и давления пара жидкостей

Для точного определения температуры кипения чистых компонентов или растворов необходимо прежде всего проводить опыт так, чтобы давление все время поддерживалось постоянным, поскольку температура кипения значительно меняется при изменении давления. Поэтому для обеспечения условия $p = \text{const}$ прибор обычно присоединяют к специальному устройству — маностату. Однако соблюдение только условия $p = \text{const}$ еще не обеспечивает правильности измерения температуры кипения. Измерение температуры, строго отвечающей температуре сосуществования двух фаз, необходимо проводить на границе между паром и жидкостью.

Дело в том, что нижние слои жидкости обычно бывают перегреты, а пар в верхних частях прибора может быть переохлажденным. Однако установка термометра так, чтобы шарик его касался поверхности жидкости, не может обеспечить требуемого условия, поскольку при кипении граница жидкости колеблется. Для устранения подобной неточности измерения наиболее целесообразно определять температуру в приборе, в котором резервуар термометра одновременно находится в струе пара и жидкости. Подобная задача наилучшим образом решается в широко распространенных приборах Свентославского и Коттреля.

В приборе Свентославского (рис. V.54, *а*) раствор, подлежащий исследованию, наливают в нижний резервуар *1* прибора через боковой отросток сосуда так, чтобы жидкость находилась в узкой трубке *2*. При кипении пар вместе с капельками жидкости устремляется по трубке *2* в отверстие сосуда *3*, расположенное вблизи нижней части внутренней запаянной трубки *4*, которая содержит ртуть или силиконовое масло (последние увеличивают теплопроводность системы). Сюда же погружают шарик термометра. Нагреватель представляет собою жестяное полукольцо, покрытое асбестом, на который намотаны электроспираль. Это полукольцо охватывает нижнюю трубку *5* в месте соединения ее с резервуаром *1*. В ходе опыта нагревание регулируют так, чтобы нижняя часть трубки с термометром

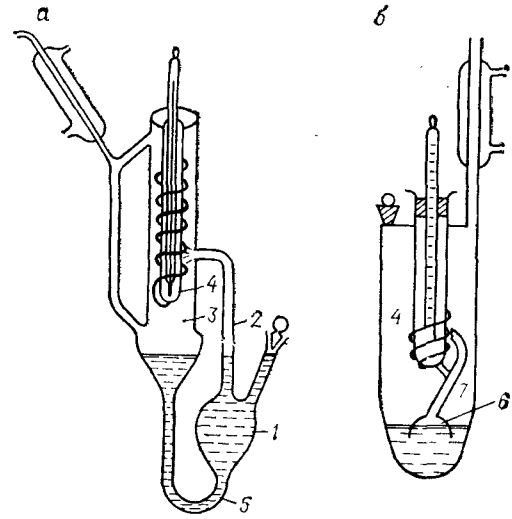


Рис. V. 54. Приборы Свентославского (*а*) и Коттреля (*б*) для определения температур кипения чистых веществ и растворов:

1 — нижний резервуар; *2*, *7* — трубки; *3* — сосуд; *4* — запаянная трубка; *5* — нижняя трубка; *6* — колокол.

находилась в струе пара и жидкости, непрерывно поступающих из трубки *2*. В этом случае после установления равновесия показания термометра отвечают температуре обеих сосуществующих фаз. Правильным считается показание, не изменяющееся в течение 15—20 мин при непрерывном кипении жидкости. Верхнюю часть прибора следует теплоизолировать асбестом во избежание конденсации пара не в холодильнике, а на стенках сосуда.

Прибор Коттреля (насос Коттреля, рис. V.54, *б*) работает по тому же принципу, что и прибор Свентославского. Под давлением образовавшихся паров кипящая жидкость, захватывая пузырьки пара, устремляется в колокол *6* и затем поднимается по трубке *7*, омывая резервуар с термометром *4*. Насос Коттреля хорошо совмещается с приборами, предназначенными для определения составов равновесных фаз.

Существует несколько методов определения концентрации компонентов в паре, равновесном с жидкостью заданного состава. Однако до сих пор наиболее распространенными являются так называемые циркуляционные приборы однократного испарения. Прибор такого типа был впервые предложен Самешима и Ли в 1924 г., затем его конструкция многократно изменялась и усовершенствовалась различными исследователями. На рис. V. 55 приведена одна из конструкций прибора, разработанная Бушмакиным. Различные конструкции циркуляционных приборов подробно описаны в пособиях и монографиях, посвященных этому вопросу.

При экспериментальном определении сосуществующих составов пара и жидкости необходимо, во-первых, быть уверенным в том, что в системе установилось равновесие, и во-вторых, принять меры для устранения так называемой «частичной» конденсации пара. Состав пара, сосуществующего с жидкостью, определяют в таких приборах по составу сконденсированной из него в малых количествах жидкости. Но при этом следует учитывать, что поскольку состав равновесных фаз неодинаков, то в процессе отгонки концентрация легколетучего компонента в

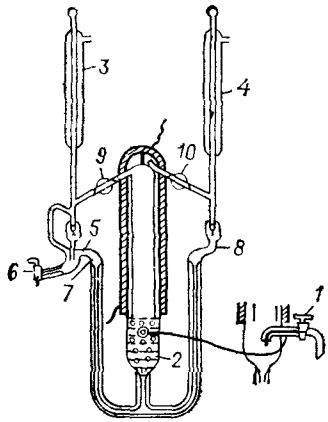


Рис. V. 55. Прибор однократного испарения конструкции Бушмакина:
1, 6, 9, 10 — краны; *2* — сосуд; *3, 4* — холодильники; *5, 8* — капельницы, *7* — переточная трубка.

жидкости уменьшается и состав ее изменяется. Каждая последующая порция конденсата будет, таким образом, соответствовать пару, сосуществующему с новым составом жидкости. В результате проведения такого опыта мы получим дистиллят, соответствующий составу пара, равновесного с одним из составов жидкости, промежуточным между ее составом до и после отбора дистиллята (однако этот состав не обязательно будет средним между начальным и конечным значениями).

Во избежание этой неточности в работе можно взять большое количество жидкости и отобрать очень маленькую пробу дистиллята (жидкости должно быть в 20—30 раз больше, чем дистиллята). Тогда изменение состава жидкости окажется настолько малым, что им можно пренебречь. Однако такой путь проведения опыта требует большого расхода реактивов и совсем непригоден тогда, когда для анализа состава пара необходимо значительное количество дистиллята.

Значительно более эффективно определять состав равновесного пара в условиях многократной конденсации пара и возвращения дистиллята в куб. В результате такой *циркуляции* конденсат и жидкость в кубе будут через определенный промежуток времени иметь составы, отвечающие условиям равновесия. Именно такой принцип использован в приборе, описанном ниже.

Неточность определения равновесных составов фаз, связанная с изменением состава жидкости в результате отбора дистиллята, может усугубляться еще и тем, что конденсация пара при недостаточно тщательной теплоизоляции происходит не только в холодильнике, где пар целиком превращается в жидкость, но и на стенках прибора, в котором ведется исследование. Такое явление носит название частичной конденсации.

Графически явление частичной конденсации изображено на рис. V. 56, где через $x_C^{(1)}$ и $x_C^{(2)}$ обозначены равновесные составы жидкости и пара, и через T_C — равновесная температура. Когда пар равновесного состава $\left(x_C^{(2)}\right)$ попадает на холодные стенки сосуда, температура его понижается до T_D. Пар частично конденсируется, давая жидкость состава $x_D^{(1)}$, которая стекает в перегонный куб, и пар состава $x_D^{(2)}$. Жидкости состава $x_D^{(1)}$ образуется обычно немного, так что в результате опыта получается пар состава $x_D^{(2)}$, как бы сосуществующий с жидкостью

состава $x_C^{(1)}$, т. е. разница в составах пара и раствора получается много большей, чем при равновесии.

Как будет видно из дальнейшего, устройство, предотвращающее частичную конденсацию, также предусмотрено в приборе Бушмакина. Рассмотрим его устройство (см. рис. V.55). Через кран *1* жидкость засасывается в сосуд *2* с помощью водоструйного насоса так, чтобы уровень ее находился на 1—2 см выше края внутренней незапаянной трубки. После этого раствор кипятят; образовавшиеся пары вытесняют воздух из пространства между внутренней трубкой и стенками прибора, а затем непрерывными потоками поступают в левый и правый холодильники *3* и *4*. Пар, попадающий во внутреннюю трубку, конденсируется в левом холодильнике и через левую капельницу попадает в капельницу *5*. Первые порции собранного в этой капельнице дистиллята обычно отбрасывают через кран *6* для удаления из раствора легколетучих примесей. Затем кран *6* закрывают, и прибор в течение длительного времени работает «на себя». Когда уровень дистиллята в капельнице *5* достигает уровня переточной трубки *7*, верхние его слои перетекают обратно в сосуд *2* и дистиллят все время «обновляется». В результате достаточно долгой работы состав дистиллята будет строго соответствовать составу пара, равновесного с жидкостью, находящейся в приборе.

Следует заметить, что новый состав жидкости может значительно отличаться от исходного, поэтому наряду с дистиллятом новый раствор также должен анализироваться. Время, нужное для установления равновесия в каждом приборе, различно и определяют его предварительно, но в среднем оно не превышает 1—2 ч.

Пар, поступающий в пространство между внутренней трубкой и стенками прибора, конденсируется в правом холодильнике *4*, и образовавшийся дистиллят стекает через правую капельницу *8* обратно в сосуд. В ходе работы с помощью изменения нагревания и положения кранов *9* и *10* режим регулируют так, чтобы число капель, поступающих в единицу времени через капельницу *8*, несколько превышало число капель, проходящих через капельницу *5*. Такое соотношение скоростей конденсации пара показывает, что пространство между трубками запол-

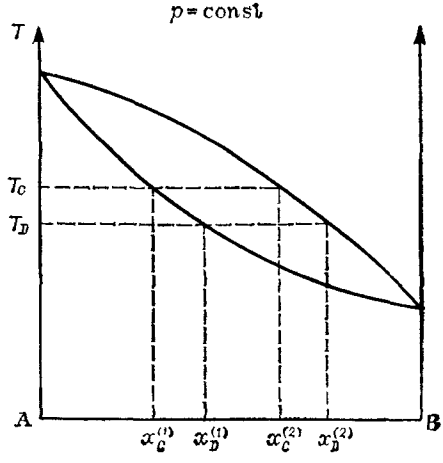


Рис. V. 56. Частичная конденсация жидкости в приборе однократного испарения.

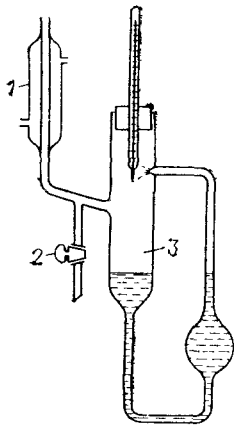


Рис. V. 57. Упрощенный прибор для определения равновесных составов жидкости и пара и температуры кипения раствора:
1 — холодильник; *2* — кран; *3* — сосуд.

нено паром и, следовательно, стенки внутренней трубки находятся при температуре, близкой к температуре кипения раствора. Подобный обогрев внутренней трубки делает невозможной частичную конденсацию.

После установления равновесия отбирают на анализ пробы жидкости и дистиллята через краны *1* и *6*. Перед взятием пробы нужно отбросить жидкость, скопившуюся в капиллярной трубке у крана, так как она не обновляется во время опыта и состав ее не является равновесным.

Прибор такой конструкции может быть использован для получения изобарических данных по равновесиям жидкость — пар. Если необходимо получить равновесные кривые при атмосферном давлении, то можно работать, не присоединяя прибора к маностату, так как небольшие колебания атмосферного давления сказываются на составах сосуществующих фаз незначительно. В случае необходимости получения данных при давлениях, отличных от атмосферного, прибор присоединяют к маностату.

Наиболее точные результаты определения температур кипения и состава равновесных фаз получаются тогда, когда обе эти операции разделены. Однако в прибор однократного испарения можно вмонтировать насос Коттреля и измерять температуры и определять составы фаз одновременно.

Нередко в лабораториях используют менее точные, но ускоряющие опыт приборы, в которых можно одновременно измерять и температуру кипения, и состав равновесных фаз. На рис. V. 57 изображен упрощенный прибор, часто употребляемый в учебных лабораториях. В этом приборе на пути возврата сконденсированного пара из холодильника *1* поставлен кран *2* для отбора пробы дистиллята. После установления постоянной температуры через кран *2* отбирают несколько капель дистиллята, поступающего из холодильника. В результате отбора состав жидкости несколько изменяется и температура кипения может также измениться. Температура, средняя между начальной и конечной, будет близка к истинной температуре кипения при том условии, что дистиллята отбирается как можно меньше. Прибор следует теплоизолировать. При очень малом количестве отбираемой жидкости и надежной теплоизоляции даже на таком упрощенном приборе можно получить достаточно точные данные (в том случае, когда исследуемые растворы имеют низкую температуру кипения).

Точность получаемых результатов при проведении опытов на любом из описанных приборов зависит от различных факторов: природы исследуемого раствора (чем больше разница в составе пара и жидкости, тем легче определить эти составы); устройства прибора; надежности теплоизоляции; точности, с которой поддерживается постоянство давления; погрешности в измерении температуры; точности определения составов сосуществующих фаз. В тщательно проводимых опытах давление поддерживается с точностью ± 133 Па ($\pm 0{,}1$ мм рт. ст.), температура определяется с точностью до $\pm 0{,}02$ °С и составы с точностью до $\pm 0{,}002$ мол. доли. Ввиду многочисленности факторов, влияющих на точность измерений, погрешность опыта обычно определяется путем сравнения результатов нескольких однотипных измерений.

В настоящее время все большее распространение находят приборы, совмещающие процессы однократного испарения с хроматографическим определением состава пара. Этот способ очень удобен, так как для анализа требуется чрезвычайно малое количество вещества. Принцип метода заключается в том, что жидкость определенного состава заливают в ампулу, снабженную приспособлением для отбора проб и подсоединенную к манометру. После загрузки жидкости определенного состава из системы удаляют воздух, после чего ампулу выдерживают в термостате при определенной температуре. Установление постоянного давления служит критерием достижения равновесия. Затем с помощью специального приспособления пробы газа направляют в хроматограф для анализа.

Особенно удобны приборы, в которые можно загружать одновременно несколько проб жидкости, и по достижении равновесия последовательно анализировать пробы газа. С помощью таких приборов определяют равновесия в изотермических условиях. Из-за малой затраты времени на каждый опыт можно получить достаточное число данных при различных температурах, а затем построить зависимость температуры от состава при постоянном давлении путем интерполяции результатов эксперимента.

V. 11.2. Лабораторная насадочная колонка

В лабораторной практике применяют насадочную колонку периодического действия, устройство которой приведено на рис. V. 58. Принципиально эта колонка не отличается от промышленной колонны, схематическое изображение которой дано на рис. V. 16.

Для получения заданных и воспроизводимых значений эффективности насадочной колонки следует учитывать ряд конструктивных особенностей и соблюдать определенный режим работы. Так, эффективность колонки определяется диаметром внутренней трубки *1*, высотой и плотностью насадки *2*.

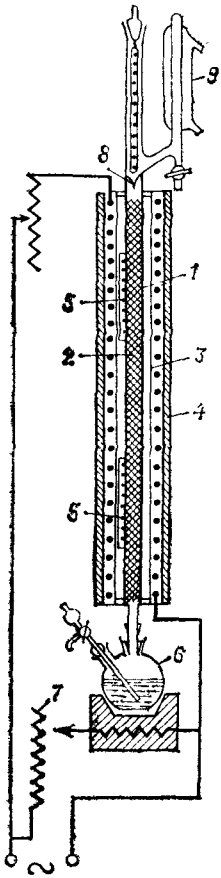


Рис. V. 58. Схематическое изображение лабораторной насадочной колонки периодического действия:
1 — внутренняя трубка; *2* — насадка; *3* — стеклянная трубка; *4* — металлический кожух; *5* — термометры; *6* — куб; *7* — регулятор сопротивления; *8* — капельница; *9* — холодильник.

Увеличение высоты последней приводит к увеличению длительности контакта между паром и жидкостью. Поэтому, чем выше колонка, тем больше ее эффективность. Однако слишком большая длина колонки приводит к непрочности ее конструкции и поэтому неудобна. Обычно применяют колонки с высотой насадки ≈ 140 см.

При очень большом диаметре внутренней трубки колонки эффективность ее снижается, так как флегма растекается по краям насадки. В этом случае пар, проходящий по центральной части внутренней трубки, не встречается с жидкостью. Однако при очень малом диаметре трубки резко снижается производительность процесса ректификации. Поэтому для лабораторных колонок обычно используют трубки диаметром 1,8—2,5 см.

Чем плотнее уложена насадка, тем больше площадь ее поверхности, на которой осуществляется контакт пара и флегмы. Однако очень плотно уложенная насадка может создать препятствия на пути прохождения пара, и он не будет поступать в конденсатор в достаточном количестве.

В лабораторных колонках в качестве насадки часто употребляют полые стеклянные цилиндры диаметром 6 мм и высотой 5,5 мм или колечки из нихромовой проволоки диаметром 2—3 мм.

Необходимое условие равномерности работы колонки и воспроизводимости полученных результатов — теплоизоляция внутренней трубки. Для этого последнюю, заключенную в более широкую стеклянную трубку *3*, на которую намотана обогревательная спираль, помещают в металлический кожух *4* *, теплоизолированный асбестом. Между внешней трубкой и кожухом помещаются термометры *5*, показания которых можно наблюдать через смотровые стекла.

Обогрев куба *6* контролируют регуляторами сопротивления *7*. Температура в колонке должна поддерживаться примерно равной температуре пара, поднимающегося по высоте колонки. При отсутствии необходимой теплоизоляции пар будет частично конденсироваться на стенках внутренней трубки и

* Иногда для термоизоляции используют вакуумную рубашку.

стекать вниз в виде флегмы. Эффективность колонки при этом снижается. В случае значительного нарушения теплоизоляции количество флегмы может стать настолько большим, что пар не сможет пройти сквозь нее. В результате этого в колонке образуется пробка жидкости, которая поднимается паром вверх. Такое явление носит название захлебывания. При захлебывании нарушается контакт между паром и жидкостью, а значит и эффективность колонки.

Слишком большой нагрев внутренней трубки приводит к испарению части флегмы, в результате чего в колонке возникает избыток пара и недостаток жидкости. Это приводит к резкому уменьшению эффективности.

Для неизменности эффективности во время работы при проведении ректификации следует строго соблюдать определенные условия. Так, эффективность будет разной при различной скорости испарения жидкости. Очевидно, чем больше пара будет поступать в единицу времени в холодильник *5*, тем больше флегмы будет образовываться в конденсаторе. Поэтому о скорости испарения можно судить по объему флегмы, возвращающейся в колонку в единицу времени. Эта величина носит название орошения. Обычно орошение грубо характеризуют числом капель, стекающих в течение 1 мин в колонку с капельницы *8*, помещенной в конденсаторе. При очень больших орошениях в колонке может возникнуть захлебывание.

Для равномерного протекания ректификации и максимальной эффективности ее необходимо, чтобы перед работой установилось стационарное состояние в отношении распределения пара и жидкости. Стационарное состояние характеризуется постоянством концентраций обеих фаз и температуры по высоте колонки. Такое состояние достигается путем работы колонки с полным возвратом флегмы в течение определенного времени. В колонках описанного выше типа стационарное состояние устанавливается приблизительно за два часа.

V. 11.3. Определение температур затвердевания чистых веществ и растворов. Термометр Бекмана

Если чистое вещество или раствор затвердевают при температурах не намного ниже или выше 0 °С, то для точного измерения этих температур обычно используют термометр Бекмана, относящийся к так называемым разностным термометрам, которые позволяют измерять разности температур в 5—6 °С с точностью до 0,002°. Для того, чтобы можно было измерять разность температур в широком интервале (от —30 до 100 °С), термометр Бекмана (рис. V. 59) имеет запасной резервуар *1*, позволяющий увеличивать или уменьшать количество ртути в нижнем резервуаре *2*.

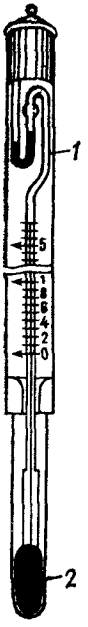


Рис. V. 59. Термометр Бекмана:
1 — запасной резервуар для ртути; *2* — нижний резервуар.

Для измерения температуры затвердевания чистого вещества одна точка шкалы термометра Бекмана должна быть предварительно определена по известной температуре затвердевания какого-либо эталонного вещества высокой чистоты. Если же хотят определить разность температур затвердевания чистого растворителя и раствора, то устанавливают точку замерзания чистого растворителя. Для этого регулируют количество ртути так, чтобы при эталонной температуре ртутный столбик находился в верхней или нижней части шкалы, в зависимости от того, ожидается ли при дальнейших измерениях понижение или повышение температуры. Для этого в отдельном стакане приготовляют смесь воды со льдом, если работают с водными растворами, или охлажденную до 5—5,5 °С воду, при работе с бензольными растворами, и погружают в этот стакан термометр Бекмана и обычный термометр, градуированный до 0,1 °С. Через несколько минут наблюдают положение мениска ртутного столбика в термометре Бекмана. Если при температуре замерзания растворителя мениск ртути остановился ниже третьего деления шкалы (третьего градуса), то ртуть добавляют, переливая ее из верхнего резервуара. Переливание ртути производят, вынув термометр Бекмана из стакана и подогревая рукой нижний резервуар термометра до тех пор, пока ртуть в виде маленькой капли не выступит в верхней части запасного резервуара. После этого быстро переворачивают термометр. Ртуть в верхнем запасном резервуаре соединяется с выступающей из капилляра каплей. Затем осторожно возвращают термометр в прежнее положение и погружают в стакан с водой, имеющей температуру на 1,5—2° выше температуры замерзания растворителя. При этом необходимо следить, чтобы ртуть в верхней части резервуара не оторвалась от ртутного столбика шкалы (в противном случае «установку» начинают сначала). Через несколько минут вынимают термометр и энергичным встряхиванием удаляют излишек ртути, быстро обрывая ртуть в капилляре. Излишек ртути переходит в нижнюю часть запасного резервуара.

Замечают положение ртутного мениска в верхней части шкалы термометра при температуре замерзания растворителя. Установленный на нужную температуру термометр Бекмана нельзя брать руками за нижний резервуар, переворачивать и встряхивать. Термометр нужно брать рукой посредине и постоянно следить за тем, чтобы не было обрыва капли ртути, выступающей в верхней части запасного резервуара.

V. 11.4. Термические методы анализа. Дериватограф

К термическим относятся методы анализа, позволяющие исследовать изменение какого-либо свойства системы в процессе непрерывного изменения температуры. Ниже перечислены некоторые, далеко не исчерпывающие всех существующих ныне, методы с указанием измеряемого параметра:

термический анализ (температура);

дифференциально-термический анализ * (разность температур между исследуемым веществом и эталоном — ДТА);

термогравиметрический анализ, термогравиметрия (изменение массы — ТГ);

деривативный термогравиметрический анализ или термогравиметрия по производной * (скорость изменения массы);

термомеханический анализ, или дилатометрия (объем или длина);

термогазотитрометрический анализ (количество выделяемого газообразного продукта распада);

эманационный термический анализ (радиоактивность);

термолюминесценция (излучение света) и др.

Вообще говоря, любой метод, в котором измеряемое свойство регистрируется как функция температуры, может рассматриваться как термический.

Некоторые из названных методов являются новыми, некоторые, такие как термический анализ, термогравиметрия, применяются исследователями уже около 100 лет.

Термический анализ — наиболее широко распространенный метод при изучении диаграмм плавкости, т. е. диаграмм состав — температура плавления (или кристаллизации). Наиболее интенсивное развитие анализа началось со времени, когда Ле Шателье предложил для измерения высоких температур платина-платинородиевую термопару (1886 г.), что позволило проводить точные измерения температуры, заменить визуальные наблюдения автоматической записью, снизив тем самым трудоемкость и время проведения анализа. В 1899 г. Робертс-Остин заменил простую термопару дифференциальной, что значительно увеличило чувствительность термического анализа и расширило область его применения. Большой вклад в развитие термического анализа внесли акад. Н. С. Курнаков и его ученики.

Для проведения термического и дифференциально-термического анализов Курнаков в 1904 г. сконструировал простой в обращении, компактный и удобный прибор, в котором кривые температура — время и разность температур — время регистрируются автоматически на фотографической бумаге, навернутой на барабан, вращающийся с равномерной скоростью вокруг

---

* Здесь и дальше звездочкой обозначены термины или сокращения, рекомендованные комитетом по терминологии при Международной конфедерации по термическому анализу (МКТА).

горизонтальной оси. Прибор — пирометр Курнакова — получил широкое распространение и применяется в лабораториях и в настоящее время.

При экспериментальном выполнении термического анализа исследуемое вещество помещают в печь и равномерно увеличивают температуру нагревания. Если в процессе нагревания с веществом происходят какие-либо физические или химические превращения, на графике зависимости температуры (T), измеряемой с помощью термопары, от времени (t) наблюдаются отклонения от линейной зависимости в виде площадок или изломов (рис. V.60, *а*). По значениям температур этих отклонений можно судить о температурном интервале происходящих процессов. Недостаток такой записи, называемой простой, — низкая чувствительность: небольшие эффекты могут быть не замечены.

Этот недостаток устраняется при использовании дифференциальной термопары, состоящей из двух одинаковых термопар, подключенных навстречу друг другу.

Одну из них помещают в испытуемое вещество, другую — в эталон, представляющий собой термоинертное вещество, т. е. вещество, с которым в исследуемой области температур не происходит никаких превращений. Равномерное возрастание температуры нагревания приводит к равномерному повышению температуры как эталона, так и исследуемого вещества, при этом термо-э. д. с. одной термопары компенсирует термо-э. д. с. второй, что на графике зависимости $\Delta T - t$ изображается прямой, параллельной оси абсцисс (рис. V.60, *б*), до тех пор, пока исследуемое вещество не начнет как-либо превращаться.

С этого момента равномерное повышение температуры исследуемого вещества прекратится и в зависимости от характера превращений (сопровождаются ли они поглощением или выделением теплоты) температура его будет либо ниже, либо выше температуры эталона. В этом случае термо-э. д. с. одной термопары уже не компенсируется термо-э. д. с. второй, что на гра-

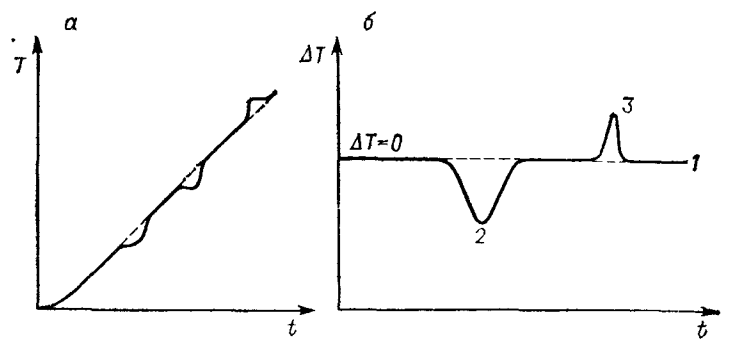
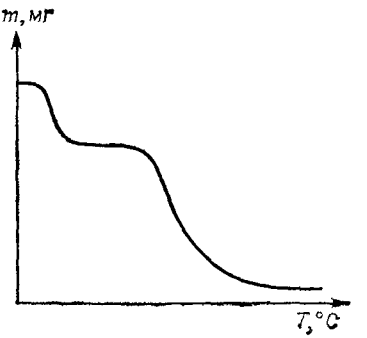


Рис. V. 60 Кривая термического (*а*) и дифференциально-термического (*б*) анализов: *1* — базовая линия; *2* — эндотермический эффект; *3* — экзотермический эффект.

Рис. V. 61. Термогравиметрическая кривая.



фике зависимости $\Delta T - t$ отразится отклонением от базисной линии.

Метод с применением дифференциальной термопары называется дифференциально-термическим анализом (ДТА). Условно кривые ДТА принято строить так или так калибровать прибор при автоматической записи кривых, что эндотермический эффект соответствует отклонению от базисной линии вниз, а экзотермический — вверх.

Дифференциальная запись, регистрируя малейшие изменения, происходящие при нагревании вещества, гораздо более чувствительна по сравнению с простой записью, но сама по себе не позволяет определить температурный интервал протекания наблюдаемых процессов. Поэтому при проведении анализа дифференциальную запись комбинируют с простой.

ДТА позволяет определить, сопровождается ли нагревание вещества какими-либо процессами, определить температурный интервал этих процессов, знак и значение теплового эффекта, если известно количество вещества, подвергшегося превращению, или наоборот, количество вещества, если известен тепловой эффект. Однако расчеты, связанные с определением массы вступившего в реакцию вещества или фазового состава системы, выполненные только по данным ДТА, имеют большую погрешность (не менее 10 %). Более точные результаты (на несколько порядков) можно получить из данных термогравиметрического анализа.

Развитие термогравиметрии началось с метода последовательного нагревания и взвешивания: исследуемое вещество нагревали при определенной температуре, затем охлаждали и взвешивали. Эти операции проделывали многократно при все более возрастающей температуре в исследуемом интервале температур. Результаты изображали графически в виде зависимости изменения массы (Δm) от температуры (рис. V. 61). Описанный метод является неточным и очень трудоемким.

Создание термовесов, позволивших непрерывно измерять и регистрировать изменение массы анализируемой пробы при нагревании, позволило проводить анализ намного быстрее и точнее. Принцип работы термовесов заключается в следующем. Навеску исследуемого вещества в тигле, опирающемся на коромысло весов, помещают в печь с равномерно возрастающей температурой, измеряемой с помощью термопары. Изменение массы можно регистрировать либо визуально, беря отсчет на весах через определенный интервал температур (5—10 °С), либо автоматически. В первом случае графические результаты пред-

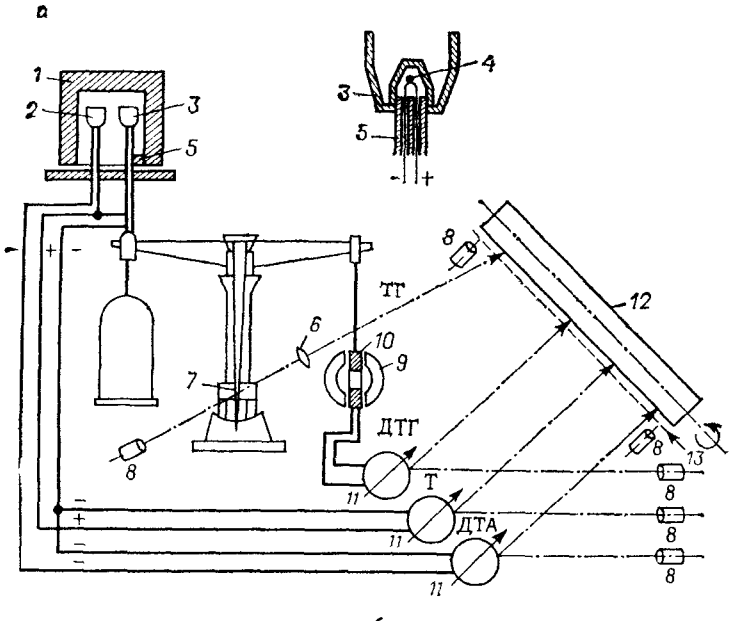
ставляют зависимость изменения массы от температуры, во втором — от времени, что одно и то же только в том случае, если температура печи действительно возрастает равномерно.

Тогда, когда две реакции перекрывают друг друга, или следуют одна за другой, или чередуются реакции с большими и небольшими изменениями массы, оценка кривой ТГ становится затруднительной. Для устранения этих трудностей дальнейшее развитие метода пошло по пути разработки дифференциальной, деривативной гравиметрии.

Поскольку ДТА позволяет получать сведения о характере процессов, происходящих при нагревании системы, а ТГ-анализ — об изменении массы, сопровождающем эти процессы, казалось перспективным объединить эти методы. Однако, как тот, так и другой метод существенно зависит от различных факторов, связанных как с измерительным прибором (скорость нагревания, атмосфера и форма печи, форма и материал держателя образца, расположение термопары, чувствительность записывающего устройства), так и с характеристиками образца (масса образца, размер частиц, плотность упаковки, теплоемкость и теплопроводность). Поэтому трудно с достаточной точностью сопоставлять данные ДТА и ТГ, полученные на разных приборах (пирометр и термовесы) несмотря даже на то, что с выпуском промышленных приборов, заменивших самодельные установки, стало возможным получать воспроизводимые результаты.

Идея проведения ДТА и ТГ в одной и той же навеске вещества в одинаковых условиях была реализована венгерскими исследователями Ф. Пауликом, И. Пауликом и Эрдеи, сконструировавшими прибор — дериватограф, выпускаемый промышленностью Венгерской Народной Республики (рис. V. 62, *а*). Результаты записываются автоматически на светочувствительной бумаге, закрепленной на барабане, в последних марках прибора — самописцами (рис. V. 62, *б*).

Исследуемое вещество (образец) в тигле *3* помещают в печь *1*, температуру которой равномерно увеличивают. Тигель устроен так, что спайная точка термопары *4*, вдетой в двойное отверстие фарфорового стержня-держателя тигля *5*, располагается во впадине тигля, внутри образца. Световой сигнал гальванометра *11* — Т, подключенного к этой термопаре, регистрирует на фотобумаге, закрепленной на барабане *12*, вращаемом электромотором с заданной скоростью, температурную кривую *Т* (рис. V. 62, *б*). Подключение этой термопары навстречу второй, помещенной в тигель с эталоном *2*, позволяет с помощью гальванометра *11* — ДТА, подключенного к полюсам обеих термопар, регистрировать кривую ДТА. Изменение массы образца (кривая ТГ) регистрирует световой сигнал, усиленный системой линз *6* от освещенной оптической щели, укрепленной на коромысле весов *7*. Для измерения скорости изменения массы служит катушка *10* с большим числом витков, подвешенная к коромыслу весов и расположенная в поле магнита *9*. Силовое поле магнита



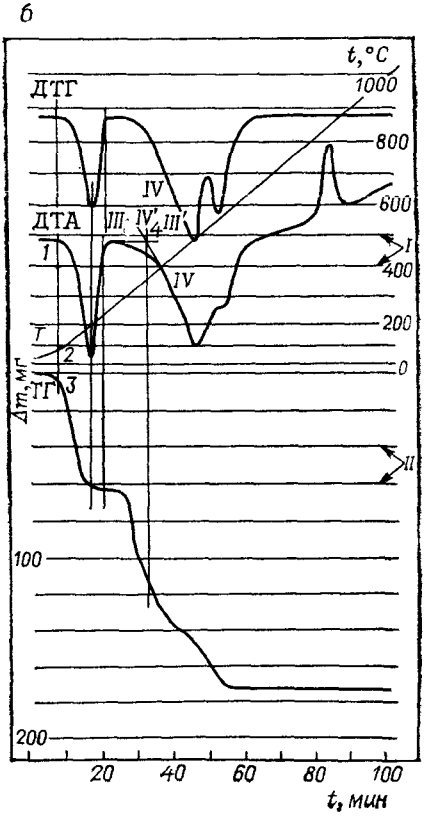


Рис. V. 62. Схема дериватографа (*а*) и пример дериватограммы (*б*):

1 — печь; *2* — тигель для эталона; *3* — тигель для образца; *4* — термопара; *5* — фарфоровая трубка; *6* — линза; *7* — весы; *8* — лампы; *9* — магнит; *10* — катушка; *11* — гальванометры; *12* — барабаи; *13* — шаблон.

индуцирует в движущейся катушке ток, напряжение которого пропорционально отклонению коромысла весов. Световой сигнал гальванометра *11* — ДТГ, подключенного к клеммам катушки, записывает на бумаге производную кривой ТГ.

Температуру и изменения массы оценивают по предварительно нанесенным на фотобумагу калибровочным линиям (горизонтальные линии I и II). Калибровку выполняют следующим образом: до начала съемки перед щелью барабана переключателем на панели дериватографа устанавливают так называемый шаблон *13*, тот, который соответствует, в зависимости от выбранного температурного интервала опыта, максимальной температуре (125, 250, 500, 1000, 1500 °С). Шаблон — это пластина, на которой через определенные расстояния расположены вертикальные щели. При вращении барабана через одинаковые промежутки времени зажигаются на короткое время лампы *8*, расположенные по обоим краям щели в кожухе барабана, и освещают шаблон. Так горизонтальные линии калибровки делятся на минуты, что позволяет определить значение времени по абсциссе дериватограммы. Точки пересечения калибровочных линий с температурной кривой Т дают значения температуры, а с кривой ТГ — значения изменения массы (в зависимости от выбранной чувствительности, изменяемой переключателем на панели прибора, вся шкала изменения массы может соответствовать 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 мг).

Вид получаемых кривых существенно зависит от характеристик образца и эталона, атмосферы печи, скорости нагревания, которую можно изменять, меняя программу нагревания. Конструкция дериватографа позволяет проводить опыт либо в воздушной атмосфере, либо в атмосфере инертного газа. Наиболее определены требования к эталону и материалу тигля. Инертное вещество, выбранное в качестве эталона, не должно быть гигроскопичным, в исследуемом интервале температур с ним не должно происходить никаких превращений, его теплоемкость и теплопроводность должны быть близки к исследуемому веществу. Например, при исследовании карбонатов кальция и магния эталоном служит MgO, металлов — Cu, Ni, глин и силикатов — Al_2O_3. Тигель должен быть сделан из материала, с которым исследуемое вещество не взаимодействует во всей области нагревания. К дериватографу прилагаются тигли из специальной термостойкой пластмассы и набор платиновых тиглей разного размера, что позволяет менять количество анализируемого вещества. Навеска образца должна быть такой, чтобы полностью было покрыто углубление в тигле, в которое помещается термопара. Примерно такое же по объему количество эталона помещают во второй тигель. Если в распоряжении исследователя нет достаточного количества образца, тигель заполняют тщательно перемешанной смесью образца с эталоном. Подробно влияние каждого фактора на запись рассмотрено в специальной литературе по термическим методам анализа.

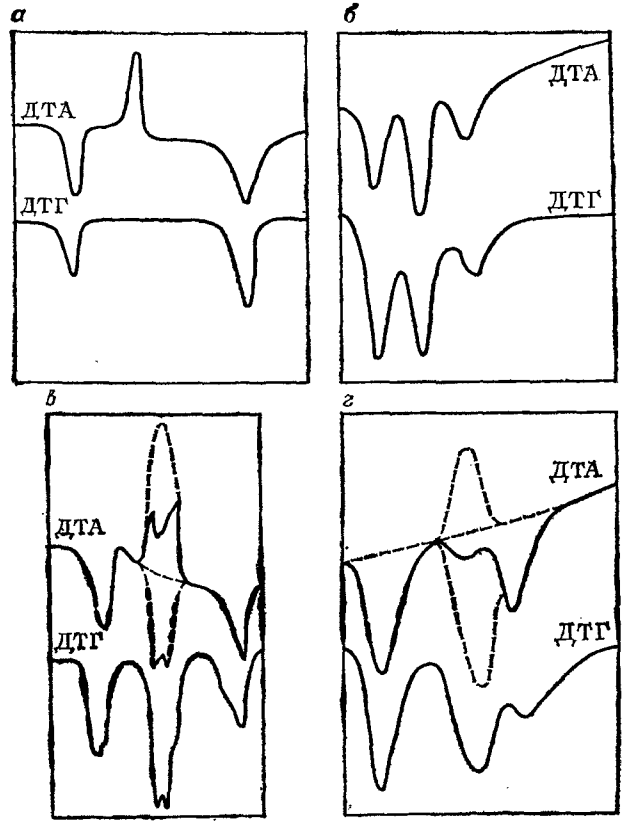


Рис. V. 63. Примеры сопоставления кривых ДТА и ДТГ.

Здесь же можно отметить, что при отсутствии каких-либо рекомендаций условия съемки подбираются экспериментально так, чтобы получить наилучшее проявление и разделение эффектов на кривых ДТА и ТГ. При сравнительном исследовании ряда веществ для получения сопоставимых результатов необходимо в каждом случае сохранять условия съемки одинаковыми (масса образца, размер и плотность упаковки частиц, материал тигля, эталон, атмосфера печи, скорость нагрева и записи, чувствительности гальванометров ДТА и ДТГ).

Качественную оценку дериватограммы производят на основании рассмотрения кривых ДТА и ДТГ. При сопоставлении их возможны три варианта.

1. Изменения наблюдаются только на кривой ДТА, кривая ДТГ не обнаруживает изменеиий (рис. V. 63, *а*). Это означает, что в образце произошло какое-то физическое превращение (например, изменение фазового состояния, перекристаллизация) или химическая реакция, не сопровождающаяся изменением массы.

2. Обе кривые показывают изменения, причем ход кривых одинаков (рис. V.63, *б*). Это свидетельствует о том, что нагревание образца сопровождается химическими превращениями, связанными с изменениями массы, и не происходит других химических или физических превращений.

3. Обе кривые обнаруживают изменения, но вид кривых различен (рис. V.63, *в* и *г*). Это указывает на то, что участок ДТА, отличающийся по виду от соответствующего участка ДТГ, получен в результате наложения термических эффектов двух или нескольких химических реакций или физических превращений (штриховые линии).

Количественная оценка дериватограммы заключается в определении температуры наблюдаемых процессов и изменения массы, сопровождающего процессы. Для этого поступают следующим образом. В случае резких, линейно очерченных эффектов на кривой ДТА из той точки ее, где она изменяет свой ход (точка *1* на рис. V.62, *б*), восстанавливают перпендикуляр к оси времени. Ордината пересечения перпендикуляра с температурной кривой Т (точка *2*) дает значение температуры начала процесса, ордината пересечения с кривой ТГ (точка *3*) — изменение массы вещества при этой температуре. Так же поступают при определении температуры окончания процесса.

Но описанный случай является идеализированным и на практике встречается крайне редко. Чаще всего отклонение дифференциальной кривой возрастает постепенно и базовая линия всегда более или менее отклонена от горизонтальной прямой *. В этом случае могут быть точно определены температуры минимумов, температуры же начала и конца процесса могут быть определены с ограниченной точностью следующим образом. К ДТА проводят касательные III, III′ и IV, IV′ и из точки их пересечения *4* восстанавливают перпендикуляр к оси времени, пересечение которого с кривой Т дает температуру начала процесса. Превращения, связанные с изменениями массы, точнее характеризовать температурами, определяемыми описанным способом на основании кривой ДТГ, а не ДТА, так как базовая линия кривой ДТГ после завершения какого-либо процесса всегда возвращается к горизонтальному положению.

Тепловой эффект процесса можно рассчитать, сопоставляя площади эффектов на кривых ДТА исследуемого вещества и вещества с известной теплотой превращения, полученных в строго тождественных условиях. Если воспроизвести условия нельзя, то проводят ДТА-съемки смеси этих веществ, что возможно при

---

* Основная причина такого отклонения — различия в теплоемкости и теплопроводности пробы и эталона. Устранить эту причину трудно, так как в результате химических превращений испытуемое вещество превращается в новое химическое соединение, в результате физических превращений изменяются его физические свойства и при этом одновременно изменяются его теплопроводность и теплоемкость. Другая причина — возможная усадка образца при нагревании, приводящая к изменению его теплопроводности.

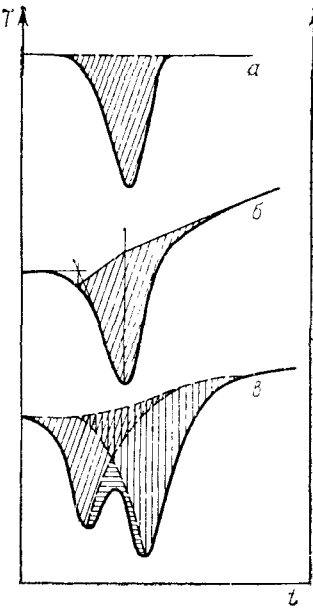


Рис. V. 64. Определение площади пиков по кривой ДТА.

отсутствии взаимодействия между ними и различии температур превращений для исключения совпадения или наложения эффектов. Площадь пика легко определить, когда базовая линия до и после превращения проходит на одном уровне. В этом случае начало и конец отклонения дифференциальной кривой соединяют прямой линией и ограничивают площадь пика (рис. V. 64, *а*). Если же кривая ДТА после окончания процесса отклоняется от базовой линии, площадь пика находят так. Горизонтальный участок кривой ДТА продолжают до пересечения с перпендикуляром, восстановленным к оси времени в точке максимального отклонения кривой ДТА. Точку пересечения соединяют с началом отклонения кривой ДТА (рис. V. 64, *б*). Еще большие трудности в определении площади пика возникают в случае перекрывающихся площадей (рис. V. 64, *в*). Для определения граничных линий используют графический метод, который мы не рассматриваем.

Изменение значения энтальпии описанным методом можно определить с точностью 5—10 %. Снизить погрешность определения ниже 5 % возможно лишь в отдельных случаях.

Количественная оценка кривой ТГ не вызывает трудностей в тех случаях, когда химические реакции в образце происходят в разных температурных интервалах. Тогда же, когда реакции следуют одна за другой или перекрывают друг друга, на кривой ТГ отсутствуют четко выраженные площадки. В этом случае оценка кривой ТГ производится с помощью кривой ДТГ, которая чувствительна к малейшим изменениям массы. Проецируя точки минимумов кривой ДТГ, где одна реакция закончилась, а вторая начинается, на кривую ТГ, можно определить изменения массы, относящиеся к отдельным реакциям (рис. V. 65). Погрешностью такого метода оценки можно пренебречь лишь в том случае, когда реакции перекрываются не в слишком значительной степени. На основании кривой ТГ можно проводить расчеты кинетических параметров реакции, однако изложение этого вопроса выходит за рамки данного раздела.

В последнее время выпущена усовершенствованная модель дериватографа — Q-дериватограф, который позволяет нагревать образец в квазиизотермических условиях. Сущность метода

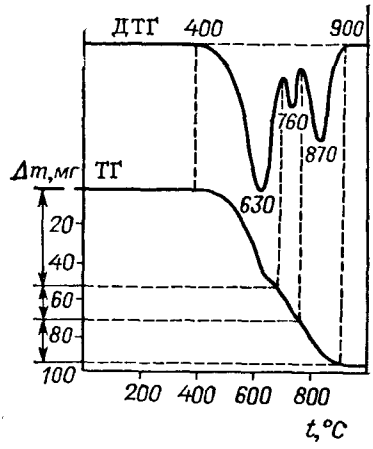


Рис. V. 65. Определение изменения массы с помощью кривой ДТГ.

заключается в следующем. Температуру образца повышают с обычной скоростью до начала изменения массы. С этого момента специальный регулятор прекращает быстрое нагревание и поддерживает режим нагревания с постоянной, но небольшой скоростью (меньше приблизительно на два порядка); после завершения процесса регулятор вновь повышает скорость нагревания. При такой технике удается получить на кривой ТГ четкое разделение реакций, следующих одна за другой, или происходящих в близком температурном интервале.

Если нагревание образца сопровождается выделением газообразных продуктов, температура превращений зависит от формы тигля, от плотности упаковки частиц, от значения взятой навески вследствие неконтролируемого изменения концентрации газообразных продуктов в окружении исследуемого образца. Для устранения этого влияния сконструирован тигель, называемый лабиринтным. Он состоит из трех тиглей *2* и трех крышек *1*, изготовленных из платины (рис. V. 66). Исследуемый образец размещается во внутреннем тигле, после чего верхние и нижние части надвигают друг на друга. Стенки составных частей тигля плотно прилегают друг к другу так, что между ними образуется система длинных и узких канавок, через которые газообразные продукты распада вытесняют воздух и предотвращают диффузию его в тигель; это создает в тигле так называемую «самогенерируемую» атмосферу. Использование лаби-

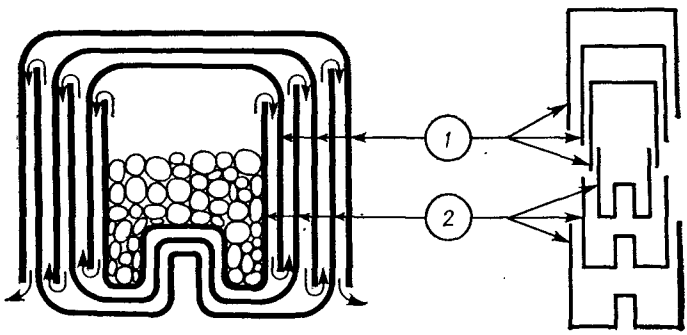


Рис. V. 66. Лабиринтный тигель:
1 — крышки; *2* — тигли.

ринтного тигля позволяет анализировать образец в квазиизобарических условиях.

Содержание выделяющихся газообразных продуктов можно определить количественно с помощью присоединяемого к дериватографу адаптера для проведения термогазотитрометрического анализа (ТГТ). Термогазотитрометрическая кривая и ее производная (ДТГТ или ТГТП) автоматически регистрируются самописцем.

Результаты количественной оценки дериватографических измерений позволяют судить о характере процессов, сопровождающих нагревание образца, о его термической устойчивости, составе промежуточных и конечного продуктов. Для идентификации наблюдаемых процессов пользуются литературными данными или модельными представлениями.

Рассмотренные термические методы анализа находят самое широкое применение. Их используют как в научных исследованиях, так и для практических целей. Метод ДТА является быстрым и качественным для идентификации неорганических и органических соединений путем сравнения с табличными данными.

Методы ДТА и ТГ используют как количественный анализ для определения температур плавления или кипения, удельной теплоемкости соединений и при исследовании реакций для определения теплоты фазовых переходов и кинетических параметров. В аналитической химии с помощью этих методов проводится экспресс-анализ для выявления различий между отдельными партиями сырья, для определения чистоты и термостабильности продукта, для количественной оценки вещества или смеси веществ.

V. 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение температур кипения жидкости при различных давлениях

Цель работы — определение зависимости давления пара от температуры для чистого вещества. Работу проводят в приборе Свентославского (см. разд. V. 11.1). К прибору подсоединяют маностат. После загрузки жидкости в прибор в системе устанавливают заданное давление и нагревают жидкость до кипения. При этом, вследствие поступления паров в систему, давление изменяется. Откачивая из системы воздух, исправляют давление до прежнего значения и опять добиваются кипения.

Свидетельством установления равновесия в приборе является постоянство показаний термометра в течение 5—10 мин при $p = \text{const}$. Давление измеряют с помощью манометра. Для получения точных результатов следует применять предварительно проверенный термометр с ценой деления 0,1°. Точность измерения давления $\pm 0{,}1$ мм. По полученным данным строят кривые

зависимостей $T_{кип} = f(p)$ или $p = f(T)$. Для проверки данных целесообразно воспользоваться построением зависимости $\ln p$ от $1/T$. Если теплоту испарения жидкости считать постоянной в исследуемом интервале температур, то линия, изображающая зависимость $\ln p = (1/T)$ согласно уравнению Клаузиуса — Клапейрона (IV. 139) должна быть прямой. По экспериментальным данным следует рассчитать коэффициенты уравнения Антуана (см. разд. IV.6. Работа 1).

Работа 2. Определение равновесных составов жидкости и пара и температуры кипения

Приготовляют растворы для определения показателя преломления (см. Работу 10). Определяют показатели преломления приготовленных растворов и строят диаграмму n_D^{20} — состав *.

Для определения равновесия жидкость — пар приготовляют исходные растворы (концентрации задаются преподавателем), которые исследуют, используя приборы Бушмакина, и Свентославского или Коттреля (см. рис. V. 54 и V. 55). В учебных лабораториях можно использовать прибор, изображенный на рис. V. 57. По полученным данным строят зависимость температуры кипения от составов равновесных фаз и состава пара от состава жидкости.

По характеру кривой равновесия судят о наличии или отсутствии в системе азеотропа. При наличии азеотропа определяют его состав (ориентировочно) по построенной диаграмме. Точный состав азеотропа находят по ректификационным данным (см. Работу 4). Пользуясь данными Работы 1, произвести расчет фазовых равновесий с помощью уравнения Редлиха — Квонга (см. разд. IV.6, Работа 2) и сопоставить результаты расчета с экспериментальными данными.

Работа 3. Определение эффективности лабораторной насадочной колонки

В куб колонки (см. рис. V. 58) наливают 250 см^3 бинарного раствора, составленного из компонентов системы, для которой получены данные по равновесию жидкость — пар в Работе 2 (концентрация раствора задается преподавателем). Перед работой насадку колонки для большей устойчивости значения эффективности аппарата смачивают сильной струей жидкости, не включая внешний обогрев стенок колонки. После этого уменьшают нагрев куба и устанавливают в колонке температуру, среднюю между температурами кипения чистых компонентов.

---

* Растворы можно анализировать также любым другим способом, но наиболее точен хроматографический метод.

В течение двух часов колонка должна работать в стационарном режиме с орошением 150—200 капель/мин. Затем, предварительно сбросив неравновесную жидкость, накопившуюся в отводной трубке конденсатора, отбирают через каждые полчаса на анализ пробу дистиллята. Постоянство его состава свидетельствует об установлении в колонке стационарного состояния. После этого отбирают пробу жидкости из куба и анализируют. По данным о составах дистиллята и кубовой жидкости рассчитывают эффективность колонки графическим методом.

Работа 4. Определение состава бинарного азеотропа

Состав бинарного азеотропа, определенный с помощью прибора однократного испарения, не достаточно точен. Как уже было сказано, при составах растворов, близких к азеотропному, составы фаз очень мало отличаются друг от друга, и в сравнительно большой области концентраций анализ практически не обнаруживает разницы между ними. При ректификации таких растворов разница концентраций кубовой жидкости и дистиллята значительно больше, и состав азеотропа может быть установлен более точно. Для такого определения необходимо знать тип азеотропа в бинарной системе и предполагаемую область составов, в которой он находится.

Это можно сделать на основании опытов по определению равновесий жидкость — пар на приборе однократного испарения.

Определение состава бинарного азеотропа с минимальной температурой кипения. Если бинарный азеотроп имеет самую низкую температуру кипения в системе, то при достаточно большой эффективности колонки он должеи выделяться в виде дистиллята при любых составах ректифицируемых растворов.

Для определения состава азеотропа в куб колонки наливают раствор, состав которого близок к найденному с помощью прибора однократного испарения. После установления стационарного режима в колонке и нескольких сбросов ректификат анализируют. Затем к раствору в кубе добавляют некоторое количество одного из компонентов так, чтобы на графике рис. V. 9 и V. 19, *а* точка состава кубовой жидкости переместилась на другую сторону от точки состава предполагаемого азеотропа. Снова после установления стационарного режима и сбросов определяют концентрацию дистиллята. Если она ие совпадает с концентрацией дистиллята в прежнем опыте, то при повторных опытах составы жидкости в кубе сближают до тех пор, пока не получатся дистилляты одинакового состава.

Определение состава бинарного азеотропа с максимумом температуры кипения. В этом случае температура кипения азеотропа самая высокая. Следовательно, при ректификации любого раствора в результате удаления низкокипящих дистиллятов в кубе колонки всегда должен оставаться азеотроп (см. рис. V. 10 и V. 19, *б*).

Для определения состава такого азеотропа в куб колонки наливают раствор, близкий по составу к предполагаемому азеотропу, и перегоняют его до тех пор, пока составы куба и дистил-

лята не совпадут. Ректификацию после установления стационарного режима следует вести с флегмовым числом 10—15. Пробу состава жидкости в кубе берут по достижении постоянства состава дистиллята.

Работа 5. Определение зависимости состава азеотропа от давления

Эксперимент подобен описанному в Работе 2, но с той разницей, что к прибору одиократиого испарения через шланги, присоединенные к обоим холодильникам, подключают маностат. Равновесие жидкость — пар в бинариой системе исследуют при двух или трех давлениях, включая атмосферное. По графикам зависимости состава пара от состава раствора определяют смещение положеиия точки состава азеотропа.

Работа 6. Взаимная растворимость двух жидкостей

Цель работы — изучеиие влияния температуры иа взаимную растворимость двух жидкостей. Взаимную растворимость определяют так называемым политермическим методом, который состоит в определеиии изменения температуры сосуществоваиия жидких фаз при закрепленном составе гетерогеиной жидкости. Для этого в ряд пробирок помещают смеси заданного состава из несмешивающихся жидкостей, и при нагревании определяют температуру помутнения илн просветления жндкостей (появления или исчезновеиия второй жидкой фазы).

Для выполиения работы берут широкую пробирку с боковым отводом, литровый стакан, снабженный металлической крышкой с отверстием для пробирки, термометр до 100 °С с цеиой деления 0,5°, мешалку из нержавеющей стали для пробирки и стеклянную мешалку для стакана. Пробирка снабжеиа пробкой с отверстиями для термометра и для мешалки. Термометр зафиксироваи так, чтобы нижний коиец его иаходился в цеитре исследуемой жидкости. Составы исследуемых смесей [в % (масс.)] задает преподаватель.

В пробирку берут иавеску 3 г фенола (с точностью до 0,02 г) и через боковой отвод добавляют с помощью градуироваиной пипетки такое количество дистиллированной воды, которое рассчитано для первого заданиого состава. Затем пробирку погружают в стакан с водой, предварительно подогретой до 30 °С. Уровень воды в стакане должеи быть иа 1 см выше уровня раствора в пробирке. Виачале раствор имеет вид двух несмешивающихся слоев. При постоянном перемешивании исследуемой жидкости медленно нагревают стакан с водой, следя одновременно за показаниями термометра и фиксируя температуру, при которой мутный или слегка опалесцирующий раствор превращается в прозрачиый. После этого, медленно охлаждая стакан, отмечают температуру, при которой раствор виовь станет

мутным. Повторяют эти две операции еще раз, а затем находят среднее значение температуры. Чем медленнее вести нагревание и охлаждение, тем более точны результаты. Расхождения между температурами при нагревании и охлаждении не должны быть больше 0,5° Затем переходят к следующему заданному составу, добавляя к имеющемуся раствору рассчитанное заранее количество дистиллированной воды, и т. д.

Таким образом, исследование взаимной растворимости двух жидкостей в зависимости от температуры заключается в экспериментальном определении температуры растворения (расслоения) для смесей различных составов. На основании полученных данных строят график в координатах состав — температура. Полученная кривая используется при выполнении контрольного задания, которое заключается в определении состава контрольной смеси по экспериментально найденной температуре гомогенизации или гетерогенизации (растворения или расслоения).

Дополнительно к описанному исследованию взаимной растворимости двух чистых жидкостей может быть изучено влияние добавок твердых веществ на равновесие в этой системе. Для этого в воду или фенол предварительно вводят небольшое количество третьего вещества (например, KCl, нафталин и др.). В остальном порядок работы сохраняется прежним. По полученным данным строят кривую в тех же координатах, условно считая систему двухкомпонентной (вода + фенол). Кривая, полученная для чистой системы, сравнивается с кривой, полученной для системы с добавкой.

Предупреждение! Во время работы необходимо следить, чтобы (во избежание ожогов) фенол и его растворы не попадали на кожу.

Работа 7. Определение молекулярной массы неэлектролита

Прежде всего необходимо точно определить температуру замерзания чистого растворителя. Для этого взвешивают с точностью до 0,01 г на технических весах сухой криоскоп (рис. V.67, *а*), наливают в него 20—30 г растворителя и снова взвешивают. Количество растворителя должно быть таким, чтобы нижний резервуар термометра Бекмана, устанавливаемый посредине между дном сосуда и поверхностью растворителя, был покрыт слоем растворителя (0,5—1 см). Для этого вставляют термометр в пробку так, чтобы при закрывании криоскопа пробкой нижний резервуар термометра находился на расстоянии 0,5—1 см от дна пробирки. Отмечают на криоскопе чертой высоту верхнего уровня ртути в нижнем резервуаре. Вынимают термометр с пробкой и наливают растворитель в криоскоп до метки. Взвешивают криоскоп с растворителем. Опускают в криоскоп мешалку, вставляют термометр Бекмана с пробкой, одевают на криоскоп широкую пробирку и погружают в холодильник.

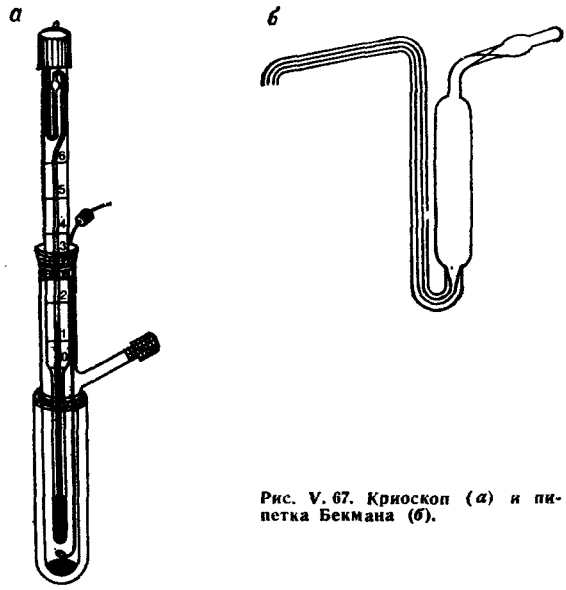


Рис. V. 67. Криоскоп (*а*) и пипетка Бекмана (*б*).

Жидкость в криоскопе все время перемешивают, наблюдая за ртутным столбиком. Ртуть в капилляре опускается обычно ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения, затем с началом кристаллизации растворителя быстро поднимается и держится на одном уровне в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации. Наивысшая достигнутая температура и есть истинная температура замерзания, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии.

Если бы переохлаждения не было, то измерить температуру замерзания было бы трудно, в особенности при определении температуры замерзания растворов, которая понижается по мере увеличения концентрации раствора вследствие кристаллизации растворителя. Поэтому при отсутствии переохлаждения ртуть в капилляре непрерывно и равномерно опускалась бы ниже точки замерзания раствора и эту точку нельзя было бы точно отсчитать.

Однако переохлаждать раствор более чем на 1—1,5° не следует, так как количество выделяющейся из раствора твердой фазы растворителя w пропорционально переохлаждению и равно: $w = GC\Delta t/\rho$, где G — количество растворителя; C — теплоемкость растворителя; Δt — переохлаждение. Чем больше переохлаждение, тем более концентрированному (за счет выделения твердой фазы растворителя) раствору соответствует измеренная температура замерзания.

Во избежание излишнего переохлаждения следует при понижении температуры более, чем на 1—1,5° ниже точки замерзания, ввести в растворитель в криоскопе кристаллик чистого

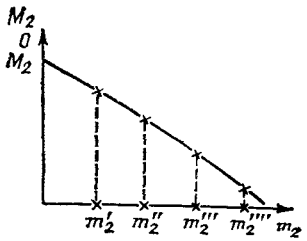


Рис. V. 68. Экстраполяция значений молекулярной массы растворенного вещества на нулевое значение концентрации:
m_2 — моляльность раствора; M_2 — кажущаяся молекулярная масса; M_2^0 — истинная молекулярная масса.

растворителя. Для этого пробирку с чистым растворителем помещают в холодильник и, получив кристаллы растворителя, переносят при помощи стеклянной палочки один кристаллик растворителя через отверстие бокового тубуса криоскопа на мешалку. Затем опускают мешалку и начинают энергичное перемешивание. Отмечают максимальную температуру, достигнутую после переохлаждения.

Определив температуру замерзания чистого растворителя, повторяют измерения до тех пор, пока полученные отсчеты не будут совпадать с точностью до 0,002°. При повторных измерениях, вынув из прибора криоскоп с термометром, отогревают криоскоп до исчезновения твердой фазы, после чего снова помещают криоскоп в прибор и повторяют определение.

Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из криоскопа до расплавления твердой фазы, так как в противном случае из-за примерзания нижнего резервуара к стенке криоскопа термометр может быть поврежден.

Определив показание термометра, отвечающее температуре замерзания чистого растворителя, приступают к определению молекулярной массы растворенного вещества. Для этого взвешивают на аналитических весах узкую стеклянную пробирку с исследуемым веществом. Затем через тубус криоскопа часть вещества вводят в криоскоп, а пробирку снова взвешивают. По разности масс пробирки до и после введения вещества в криоскоп находят количество вещества. Чем меньше навеска, тем более строго применима формула (V. 239), но тем больше погрешность измерения температуры. Поэтому навеска должна быть такой, чтобы понижение температуры замерзания составило 0,1—0,4°.

После введения анализируемого вещества в криоскоп необходимо убедиться в отсутствии кристалликов вещества на стенках криоскопа или термометра. Если вводимое вещество частично попадает на стенки криоскопа, то его кристаллики осторожно смывают, наклоняя криоскоп и двигая мешалку. Если вещество жидкое, то его вводят с помощью пипетки Бекмана (рис. V. 67, *б*). После растворения кристалликов вещества приступают к измерению температуры замерзания. Измерив температуру замерзания раствора, несколько раз повторяют определение, каждый раз вводя новую порцию вещества, т. е. постепенно увеличивая концентрацию раствора. Понижение температуры замерзания для раствора наибольшей концентрации не должно превышать 0,7—1,0°.

Полученные данные подставляют в формулу (V.239) и вычисляют молекулярную массу. Затем строят график молекулярная масса — концентрация и, экстраполируя на нуль концентрации, находят значение молекулярной массы при бесконечном разведении (рис. V.68).

Работа 8. Определение коэффициентов активности в растворе

Неэлектролит. Определяют понижение температуры замерзания чистого растворителя, как описано выше. Затем на аналитических весах отвешивают анализируемое вещество в количестве, необходимом для получения раствора с концентрацией на 10—20 % больше той, для которой требуется измерить коэффициент активности (концентрацию указывает преподаватель). Измеряют понижение температуры замерзания раствора при 4—5 концентрациях, вводя каждый раз в криоскоп примерно $^1/_4$—$^1/_5$ часть от навески.

Измерения проводят так же, как описано в предыдущей работе. Значение интеграла $\int_0^{m_2} j/m_2 \cdot dm_2$ находят графическим интегрированием. Для этого на миллиметровой бумаге откладывают по оси абсцисс для полученных 4—5 точек значения m_2, по оси ординат — соответствующие им значения j/m_2, и приводят через эти точки кривую. Площадь, ограниченная кривой, осями абсцисс и ординат и ординатой, соответствующей заданной концентрации, равна интегралу (рис. V.69).

Более точное значение коэффициента активности растворителя можно получить при обработке результатов эксперимента с помощью ЭВМ. Для этого следует по опытным данным выявить аналитическую зависимость j от m_2 и проинтегрировать полученную функцию.

По формуле (V.244) находят для заданной концентрации $\ln \gamma_{m\,2}$, а затем $\gamma_{m\,2}$.

Электролит. Понижение температуры замерзания определяют так же, как и для раствора неэлектролита. Значение j для каждого значения концентрации m_2 вычисляют по формуле (V.246). Интеграл $\int_0^{m_2} j/m_2 \cdot dm_2$ находят графически (см. выше).

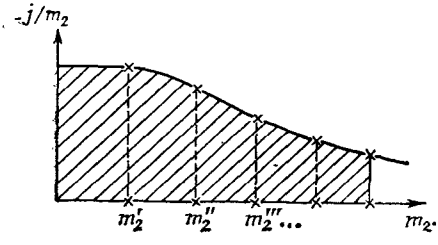


Рис. V.69. Графическое интегрирование при вычислении коэффициента активности.

По формуле (V.247) определяют для заданной концентрации $\ln \gamma_{m\,\pm}$, а затем $\gamma_{m\,\pm}$.

Работа 9. Исследование диаграммы плавкости бинарной системы

В термографические ампулы из стекла «пирекс» помещают навески чистых веществ (Cd, Sn), указанных преподавателем сплавов системы Cd — Sn (около 0,5—1,0 г). В каждую ампулу добавляют каплю раствора хлорида цинка для растворения окисной пленки на поверхности металла. Ампулу с исследуемым сплавом помещают в электропечь и включают питание установки. После прогрева приборов (5—10 мин) включают нагрев печи и лентопротяжный механизм. Печь включают при температуре, указанной преподавателем (возможно и автоматическое включение печи). После охлаждения печи до 100—150° выключатель переводят в положение «Выкл», затем ампулу извлекают из электропечи и помещают туда следующую. По завершении съемки последнего образца ленту снимают с самописца и промеряют термограммы. Термограммы чистых Cd ($t_{пл} = 320\,°C$) и Sn ($t_{пл} = 232\,°C$) используют для построения калибровочной кривой, с помощью которой определяют температуру первичной и вторичной кристаллизации сплавов в системе Cd — Sn. На основании полученных данных строят диаграмму плавкости системы Cd — Sn (см. рис. V.62—V.65).

Работа 10. Определение составов трехкомпонентных растворов по значениям их показателей преломления и плотностей

Цель работы — построение на треугольнике составов сети изорефракт и изоденс в заданной тройной системе, а по их пересечению — определение состава раствора с неизвестной концентрацией компонентов.

Работу начинают с построения калибровочных графиков бинарных систем, образующих данную тройную. Для этого приготовляют растворы заданных составов [например, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % (мол.) любого из компонентов *]. При составлении растворов сначала рассчитывают, сколько надо слить по объему той или другой жидкости. Объем жидкости, необходимой для получения раствора заданного состава x в заданном объеме, рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{VxM_1/d_1}{xM_1/d_1 + (1-x)\,M_2/d_2},$$

где V_1 — объем 1-го компонента; V — общий объем раствора; M_1, M_2, d_1 и d_2 — молекулярные массы и плотности 1 и 2-го компонентов.

Объем 2-го компонента находят по разности. Общий объем раствора берут в пределах, необходимых для исследования плотности и показателя преломления.

---

* Мол. процент равен мол. доле, умноженной на 100, и показывает, сколько моль данного вещества содержится в 100 моль раствора.

Каждое из веществ, взятое в рассчитанном объеме, последовательно вносят в небольшую колбочку и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Затем по полученным массам рассчитывают уточненный состав раствора, пользуясь выражением:

$$x = \frac{q_1/M_1}{q_1/M_1 + q_2/M_2},$$

где q_1 и q_2 — масса каждого из компонентов.

Тройные калибровочные растворы приготовляют таким образом, чтобы точки их составов располагались на концентрационном треугольнике по определенной системе. Наиболее удобно пользоваться растворами, точки составов которых располагаются по секущим. С этой целью следует приготовить 3—4 раствора, образованных двумя компонентами, в количестве, необходимом для получения в дальнейшем 4—5 тройных смесей из каждого бинарного раствора. Если затем прибавлять к заданным объемам такого раствора 1-й компонент, то, очевидно, что соотношение концентраций 2- и 3-го компонентов в полученных смесях будет постоянным. Для минимальности числа определений целесообразно приготовить исходные растворы с содержанием 25, 50, 75 % (мол.) одного из компонентов.

Прежде, чем приступить к приготовлению трехкомпонентных смесей заданного состава, следует рассчитать объемы сливаемых раствора и чистого вещества. Расчет можно производить различными способами, в частности по формуле:

$$V_1 = \frac{x_1 (1 - z) V_{\text{общ}} \cdot a_2 a_3/(a_2 + z a_3)}{a_2 a_3/(a_2 + z a_3)(1 + z) x_1 + (1 - x_1) a_1},$$

где $a_1 = M_1/d_1$; $a_2 = M_2/d_2$; $a_3 = M_3/d_3$; $z = x_3/x_2$.

Чистое вещество и раствор последовательно вносят в предварительно взвешенную колбочку с притертой пробкой и взвешивают с точностью до 0,0001 г. По полученным массам уточняют состав приготовленного раствора. Для этого массы двух предварительно смешиваемых компонентов рассчитывают по формуле:

$$q_2 = \frac{q}{1 + x_3 M_3/x_2 M_2}; \quad q_3 = q - q_2,$$

где q — масса бинарного раствора, взятого для смешения; q_2 и q_3 — массы 2- и 3-го компонентов в тройном растворе; x_2 и x_3 — мол. доли 2- и 3-го компонентов в исходном бинарном растворе, уточненные при его приготовлении.

Мол. доля компонента в тройном растворе выражается уравнением:

$$x_i = \frac{q_i/M_i}{q_1/M_1 + q_2/M_2 + q_3/M_3}.$$

Теперь необходимо измерить показатель преломления n_D^{20} на рефрактометре ИРФ-22 и найти плотность d каждого из при-

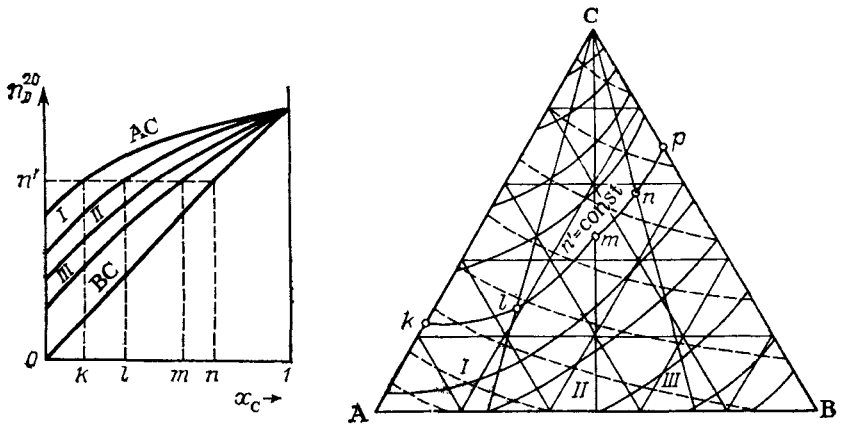


Рис. V. 70. Построение изолиний тройных систем в прямоугольных координатах (на примере преломления).

Рис. V. 71. Изорефракты (———) и изодеисы (— — —) в трехкомпонентной гомогенной системе.

готовленных растворов. Для определения плотности используют пикнометр, предварительно прокалиброванный по воде.

Для построения сетки изорефракт и изоденс предварительно строят графики зависимости n_D^{20} и d от мол. доли одного из компонентов в бинарных системах и по секущим (рис. V. 70). Затем с помощью таких рабочих графиков устанавливают составы растворов, имеющих одинаковые значения n_D^{20} и d_4 и строят изотермы и изорефракты на концентрационном треугольнике.

Получив у преподавателя раствор, состав которого необходимо определить, измеряют его показатель преломления и плотность. Затем по графикам, изображенным на рис. V. 71, проводят на концентрационном треугольнике изорефракту и изоденсу, соответствующие n_D^{20} и d_4 исследуемого раствора. Точка пересечения этих линий даст искомый состав тройной смеси *.

Работа 11. Взаимная растворимость трех жидкостей

Цель работы — определение кривой растворимости трех жидкостей при комнатной температуре.

Диаграммы с ограниченной растворимостью трех жидкостей обычно получают путем титрования бинарных гомогенных

* Если для выполнения работы отведено мало времени, то можно ограничиться измерением только показателей преломления и построением изорефракт. Однако тогда при выдаче задачи, преподаватель должен сообщить какой-либо параметр состава (мол. долю одного из компонентов, отношение мол. долей или масс двух компонентов и т. д.).

смесей разного состава третьим компонентом до первых признаков возникновения второй фазы, т. е. до появления легкого помутнения раствора. Из сказанного следует, что в качестве исходных бинарных систем, входящих в состав данной тройной системы, нужно брать системы, образованные полностью смешивающимися компонентами. При этом условии переход системы из гомогенного состояния в гетерогенное происходит более резко и получаемые результаты являются более точными. При последовательном титровании растворов сначала одной бинарной системы, а затем другой получают данные для построения соответственно правой и левой ветви бинодали. Порядок выполнения работы состоит в следующем.

В пробирки или колбочки с притертыми пробками берут навески предварительно рассчитанных количеств компонентов первой бинарной системы с точностью до 0,02 г. Приготовленные бинарные растворы (объемом 15—20 $см^3$) должны иметь концентрацию от 0 до 60 % одного из компонентов с интервалом изменения в 10 %. С помощью пипетки в бинарные растворы прибавляется третий компонент, сначала по нескольку капель, а затем по 1—2 капли, при энергичном встряхивании раствора после каждого прибавления. При появлении первого признака помутнения необходимо получившийся тройной раствор взвесить, а затем для большей уверенности прилить еще 1—2 капли титрующего компонента. Если при этом получилось совершенно явное помутнение или выпадение капелек второй жидкой фазы, то предыдущая масса берется за основу для расчета точки исследуемой бинодали. Если же после приливания контрольных капель более явного появления второй фазы не получилось, то необходимо взвесить пробирку с содержимым еще раз, а затем добавить еще 1—2 капли для контроля. Только после полной уверенности в появлении второй фазы можно считать титрование законченным.

Закончив серию опытов с одной бинарной системой, входящей в состав исследуемой тройной системы, производят то же самое с другой бинарной системой с такими же заданными концентрациями. Очевидно, что для второй бинарной системы в качестве третьего вещества при титровании используют тот компонент, который в предыдущем опыте входил в состав бинарной системы.

Если окажется, что для построения замкнутой кривой полученное число точек недостаточно, исследование необходимо продолжить еще для 1—2 точек в каждой бинарной системе.

По полученным таким образом данным строят бинодаль на треугольной диаграмме.

Наиболее точно определить положение бинодали на концентрационном треугольнике, а также составы фаз, находящихся в равновесии, можно следующим способом. Гетерогенную смесь заданного состава помещают в колбу, снабженную магнитной мешалкой, и тщательно перемешивают до образования

достаточно стойкой эмульсии. Затем смесь быстро переливают в делительную воронку и дают ей отстояться до образования двух прозрачных слоев жидкости. Затем слои разделяют и определяют их составы. Метод анализа сосуществующих фаз подбирают в зависимости от природы компонентов, образующих смесь. Наиболее удобен и точен хроматографический метод определения состава равновесных фаз.

Глава VI

СИСТЕМЫ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

VI. 1. ПРИРАЩЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Если в системе протекает химическая реакция, то в результате превращения одних веществ в другие происходит изменение всех термодинамических функций состояния. Для экстенсивной функции их приращение будет равно разности между ее значением в конечном и в начальном состоянии системы. Если записать реакцию в общем виде [см. (I.14)]:

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots = \nu_L L + \nu_M M + \ldots,$$

то:

$$\Delta U = (\nu_L U_L + \nu_M U_M) - (\nu_A U_A + \nu_B U_B); \quad \Delta H = (\nu_L H_L + \nu_M H_M) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B); \tag{VI.1}$$

$$\Delta F = (\nu_L F_L + \nu_M F_M) - (\nu_A F_A + \nu_B F_B); \quad \Delta G = (\nu_L G_L + \nu_M G_M) - (\nu_A G_A + \nu_B G_B); \quad \Delta S = (\nu_L S_L + \nu_M S_M) - (\nu_A S_A + \nu_B S_B),$$

где U_i, H_i, F_i, G_i, S_i — молярная или молярная парциальная внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гельмгольца и Гиббса, энтропия. Абсолютные значения этих молярных величин неизвестны. Однако их изменения в процессе реакции при наложении некоторых условий могут быть определены на основе соответствующего эксперимента.

VI. 1.1. Приращения внутренней энергии и энтальпии и их определение

В разд. I. 2.1—I. 2.3 было показано, что ΔU при $V = \text{const}$ и ΔH при $p = \text{const}$ численно равны тепловому эффекту реакции, когда система не производит немеханической (полезной) работы. Там же приводится закон Гесса, с помощью которого можно рассчитывать тепловые эффекты методом комбинирования реакций. Закон Гесса можно сформулировать следующим образом:

тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется природой, агрегатным состоянием и температурой начальных и конечных веществ при условии, что реакция протекает при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$,

причем при ее прохождении не совершается никакой работы или только работа против внешнего давления.

Как следует из разд. I. 2.2, необходимым термодинамическим условием для выполнения закона Гесса является только постоянство либо объема, либо давления. Однако в виду того, что тепловой эффект зависит от температуры, определять его целесообразно так, чтобы температуры начальных и конечных веществ были одинаковы.

Тепловые эффекты некоторых реакций измерить нельзя, так как реакция идет в данных условиях крайне медленно, или вообще не идет. В подобных случаях тепловые эффекты рассчитывают на основании закона Гесса из данных о тепловых эффектах других реакций. Например, тепловой эффект образования этана из простых веществ ΔH_x по реакции: $2C(гр.) + 3H_{2(г)} \rightarrow C_2H_{6(г)}$, непосредственно определить нельзя (гр. — графит). Для расчета используют следующие реакции:

$$C_2H_{6(г)} + {}^7/_2O_{2(г)} \longrightarrow 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)} \quad \text{тепловой эффект } \Delta H_1;$$
$$C(гр.) + O_{2(г)} \longrightarrow CO_{2(г)} \quad \text{“ “ } \Delta H_2;$$
$$H_{2(г)} + {}^1/_2O_{2(г)} \longrightarrow H_2O_{(ж)} \quad \text{“ “ } \Delta H_3.$$

Так как этан стоит в исследуемой реакции справа от знака равенства, а графит и водород входят с соответствующими коэффициентами, уравнения подобранных реакций необходимо подготовить к комбинированию следующим образом:

$$2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)} \longrightarrow C_2H_{6(г)} + {}^7/_2O_{2(г)} \quad \text{тепловой эффект } \Delta H_1;$$
$$2C(гр.) + 2O_{2(г)} \longrightarrow 2CO_{2(г)} \quad \text{“ “ } 2\Delta H_2;$$
$$3H_{2(г)} + {}^3/_2O_{2(г)} \longrightarrow 3H_2O_{(ж)} \quad \text{“ “ } 3\Delta H_3.$$

Суммируя реакции, получаем:

$$2C(гр.) + 3H_{2(г)} + 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)} + 2O_{2(г)} + {}^3/_2O_{2(г)} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_{6(г)} + {}^7/_2O_{2(г)} + 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{ж},$$

или

$$2C(гр.) + 3H_{2(г)} \longrightarrow C_2H_{6(г)}.$$

Таким образом:

$$\Delta H_x = 2\Delta H_2 + 3\Delta H_3 - \Delta H_1.$$

Обычно подобные расчеты проводят с привлечением таблиц *теплот образования* соединений:

теплотой образования соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моль данного соединения из элементов (например, полученная выше величина ΔH_x есть теплота образования этана).

Теплоты образования элементов, в том числе и газов, молекулы которых состоят из двух атомов (H_2, O_2, N_2, Cl_2), считаются равными нулю.

Рассмотрим простой пример — реакцию горения метана с тепловым эффектом, равным ΔH_x:

$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} \longrightarrow CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}.$$

В таблице находим теплоты образования соединений

$C_{(тв)} + 2H_{2(г)} \longrightarrow CH_{4(г)}$ тепловой эффект ΔH_{CH_4};

$C_{(тв)} + O_{2(г)} \longrightarrow CO_{2(г)}$ » » ΔH_{CO_2};

$H_{2(г)} + {}^1/_2O_{2(г)} \longrightarrow H_2O_{(ж)}$ » » ΔH_{H_2O}.

Подготовляем уравнения реакций к комбинированию (индексы для простоты опускаем):

$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$ тепловой эффект ΔH_{CH_4};

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$ » » ΔH_{CO_2};

$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ » » $2\Delta H_{H_2O}$.

Суммирование дает:

$$CH_4 + C + O_2 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2 + CO_2 + 2H_2O;$$
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

Для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям. Это обстоятельство обусловлено тем, что тепловые эффекты зависят от T и в незначительной степени от p. Обычно используют значения тепловых эффектов при $p = 10^5$ Па (1 атм) и $T = 298{,}15$ К (25 °С). Считается, что газы идеальные. Эти значения тепловых эффектов называются *стандартными* и обозначаются ΔH°_{298}.

Для реакции в общем виде (I. 14) можно по аналогии записать:

$$\Delta H = (\nu_L \Delta H_{обр.\,L} + \nu_M \Delta H_{обр.\,M}) - (\nu_A \Delta H_{обр.\,A} + \nu_B \Delta H_{обр.\,B}).$$

Измерение теплового эффекта реакции представляет собой трудоемкую процедуру. Поэтому, определив его при одной или нескольких температурах, целесообразно произвести пересчет этой величины на другие температуры, воспользовавшись формулой Киргхгофа (I. 16), (I. 16а):

$$\Delta H = \int \Delta C_p \, dT + \text{const},$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей конечных и начальных веществ.

Например, для реакции: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, имеем:

$$\Delta C_p = 2C_{p\,H_2O} - (2C_{p\,H_2} + C_{p\,O_2}).$$

В результате неопределенного интегрирования равенства (I. 16), получается многочлен, путем подстановки в который заданной температуры непосредственно вычисляется тепловой эффект. Для интегрирования правой части уравнения (I. 16а)

нужно знать зависимость ΔC_p от температуры; обычно эту зависимость выражают эмпирической формулой:

$$C_p = C_0 + aT + bT^2 + \ldots, \qquad \text{(VI. 2)}$$

где C_0, a, b — коэффициенты, характерные для данного вещества и рассчитываемые по ряду экспериментальных данных, полученных для C_p в определенном интервале температур.

Таким образом: $\int d\Delta H = \int (\Delta C_0 + \Delta a T + \Delta b T^2 + \ldots) dT$ или

$$\Delta H = \Delta C_0 T + \frac{\Delta a}{2} T^2 + \frac{\Delta b}{3} T^3 + \ldots + \text{const}. \qquad \text{(VI. 3)}$$

Константу интегрирования в (VI. 3) обычно обозначают ΔH_0. В итоге получается уравнение:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_0 T + \frac{\Delta a}{2} T^2 + \frac{\Delta b}{3} T^3. \qquad \text{(VI. 4)}$$

Для нахождения константы интегрирования ΔH_0 в уравнение (VI. 4) подставляют $\Delta H_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{эксп}}$. После того, как ΔH_0 найдено, уравнение (VI. 4) можно использовать для вычисления ΔH при любой температуре в интервале температур, между которыми измерены сопряженные значения C_{p_i} и T, т. е. в интервале температур, для которых справедлива эмпирическая формула (VI. 3).

Если провести определенное интегрирование формулы Кирхгофа (I. 16), то:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad \text{[см. (I.16)]}$$

и $\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}$ можно вычислять по данным об изменении энтальпий отдельных веществ, участвующих в реакции при переходе от T_1 к T_2:

$$H_{i_{T_2}} = H_{i_{T_1}} + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_i} \, dT; \quad H_{i_{T_2}} - H_{i_{T_1}} = \Delta H_i. \qquad \text{(VI. 5a)}$$

Тогда, учитывая (VI. 1 и VI. 5а):

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \nu_L \left(H_{L_{T_2}} - H_{L_{T_1}}\right) + \nu_M \left(H_{M_{T_2}} - H_{M_{T_1}}\right) - \\ - \nu_A \left(H_{A_{T_2}} - H_{A_{T_1}}\right) - \nu_B \left(H_{B_{T_2}} - H_{B_{T_1}}\right).$$

Таким образом, при наличии данных о температурной зависимости энтальпий индивидуальных веществ можно рассчитать тепловой эффект реакции при заданной температуре.

Для проведения такого рода расчетов в таблицах обычно приводятся значения следующих разностей энтальпий индивидуальных веществ, вычисленных по формуле (I. 16) или определенных по спектроскопическим данным: $H^\circ_T - H^\circ_{298}$, $H^\circ_T - H^\circ_0$ и $H^\circ_{298} - H^\circ_0$.

Для расчета теплового эффекта при заданной температуре служат приведенные ниже формулы:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta\left(H_T^\circ - H_{298}^\circ\right);\quad \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta\left(H_T^\circ - H_0^\circ\right) - \Delta\left(H_{298}^\circ - H_0^\circ\right),$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta\left(H_T - \Delta H_0^\circ\right).$$

VI. 1.2. Приращение энергии Гиббса и энтропии и их определение

В разд. 1.4.7 приводится метод определения приращения энергии Гиббса для реакции, за счет течения которой работает гальванический элемент: $\Delta G = -nFE$ (I.90), где nFE — электрическая работа.

Измеряя в опыте э. д. с. элемента по формуле (I.90), нетрудно определить ΔG. Согласно уравнению (I.49) можно записать:

$$\Delta S = -\left(\partial\, \Delta G/\partial T\right)_p, \qquad \text{(VI.5б)}$$

или, подставляя в (VI.5б) (I.90), получаем:

$$\Delta S = nF\left(\partial E/\partial T\right)_p.$$

Следовательно, если произвести несколько измерений э. д. с. элемента, в котором протекает исследуемая реакция, то можно определить приращение энтропии в химическом процессе.

Применим теперь уравнение (I.53) для нахождения приращения еще одной термодинамической функции (ΔH):

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\partial\, \Delta G/\partial T\right)_p.$$

Учитывая (I.90), получаем:

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\partial E/\partial T\right)_p.$$

VI. 2. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

VI. 2.1. Химическая переменная

Изменение количеств реагирующих веществ в процессе реакции происходит пропорционально стехиометрическим коэффициентам, имеющим различные значения для каждого из участников реакции. Более удобно характеризовать изменение масс реагентов с помощью одной величины, а именно: *химической переменной* (этот параметр называют также *числом пробегов* реакции или *степенью полноты* реакции).

Запишем реакцию в общем виде: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_L L + \nu_M M$.

Пусть в начальный момент реакции были только исходные вещества в количествах n_A^0 и n_B^0 моль. В результате реакции образовалось n_L и n_M моль продуктов реакции и осталось в реакционной смеси n_A и n_B моль непрореагировавших A и B. Очевидно, что изменение числа моль каждого из веществ пропорционально его стехиометрическому коэффициенту ν. При этом коэффициент пропорциональности ζ окажется одинаковым для

всех реагирующих веществ, если количествам исходных веществ, расходующихся в процессе реакции, приписать знак минус, т. е.:

$$n_A - n_A^0 = -\zeta\nu_A, \quad n_B - n_B^0 = -\zeta\nu_B; \quad n_L = \zeta\nu_L; \quad n_M = \zeta\nu_M. \qquad \text{(VI. 6)}$$

Коэффициент ζ и есть химическая переменная (степень полноты или число пробегов реакции):

$$\zeta = (n_A - n_A^0)/(-\nu_A) = (n_B - n_B^0)/(-\nu_B) = n_L/\nu_L = n_M/\nu_M. \qquad \text{(VI. 7)}$$

Химическая переменная всегда положительна, так как $n_A - n_A^0 < 0$ и $n_B - n_B^0 < 0$. Для бесконечно малого пробега реакции в общем виде можно записать:

$$d\zeta = dn_i/\nu_i. \qquad \text{(VI. 8)}$$

VI. 2.2. Уравнение изотермо-изобары реакции. Константа химического равновесия

Как было сказано выше, при T и $p = \text{const}$ химическое сродство реакции — это приращение энергии Гиббса, которое всегда должно быть меньше или равно нулю (см. разд. I. 4.7). Так как

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dn_i, \qquad \text{[см. (I. 124)]}$$

то при T и $p = \text{const}$:

$$dG = \sum_i \mu_i\,dn_i. \qquad \text{[см. (I. 160)]}$$

Подставив в (I. 160) уравнение (VI. 8), получим:

$$dG = \sum_i \nu_i\mu_i\,d\zeta. \qquad \text{(VI. 9)}$$

Проинтегрируем полученное выражение для одного пробега реакции, приняв $\mu_i = \text{const}$:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_0^1 \sum_i \nu_i\mu_i\,d\zeta; \qquad \Delta G = \sum_i \nu_i\mu_i. \qquad \text{(VI. 10)}$$

Отметим особо, что в газовых смесях и растворах в ходе пробега реакции меняются не только абсолютные количества, но и соотношение числа моль реагирующих веществ. Так как концентрация компонентов влияет на их химический потенциал, очевидно, что считать $\mu_i = \text{const}$ можно лишь при неизменности состава системы. Последнее возможно при T и $p = \text{const}$ лишь в том случае, когда система настолько велика, что изменение количества веществ практически не влияет на их соотношение.

Например, в системе содержится 2 моль вещества А и 1 моль вещества В и $n_A^0/n_B^0 = {}^2/_1$. В результате превращения 1 моля А в В получится $n_A/n_B = {}^1/_2$. Если же для реакции взято 200 000 моль А и 100 000 моль В, то $n_A^0/n_B^0 =$

$= {}^{2}/_{1} = 2$ и в результате превращения 1 моль A в 1 моль B $n_A/n_B =$ $= 199\,999/100\,001 \approx 1{,}999$.

Раскрывая значения химических потенциалов в выражении (VI. 10), согласно (I. 122) и (I. 159) получим для реакций, идущих в газовой фазе:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T) + \sum_i RT\nu_i \ln f_i. \qquad \text{(VI. 11)}$$

Для идеальной газовой смеси (VI. 11) принимает вид

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T) + \sum_i RT\nu_i \ln p_i, \qquad \text{(VI. 12)}$$

а для реакций, идущих в растворах:

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i^\circ (T,\ p) + \sum_i \nu_i RT \ln a_i. \qquad \text{(VI. 13)}$$

По достижении равновесия $\Delta G = 0$. Следовательно, при равновесии для реакций, идущих:

в газовой смеси —

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T) = -RT \ln \prod f_i^{\nu_i}; \qquad \text{(VI. 14)}$$

в растворах —

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ (T,\ p) = -RT \ln \prod a_i^{\nu_i}, \qquad \text{(VI. 15)}$$

или:

при $T = \text{const}$ —

$$\prod f_i^{\nu_i} = K_f = \exp\left[-\sum \nu_i \mu_i^\circ (T)/RT\right], \qquad \text{(VI. 16)}$$

при постоянных T и $p = \text{const}$ —

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a = \exp\left[-\sum \nu_i \mu_i^\circ (T,\ p)/RT\right]. \qquad \text{(VI. 17)}$$

Константы K_f и K_a называются *константами равновесия*, выраженными через фугитивности и активности. Выражения (VI. 16) и (VI. 17) по аналогии с уравнениями, выведенными Гульдбергом и Вааге в 1864 г. из представлений о равенстве скоростей реакции в состоянии равновесия, называют *законом действующих масс*.

С целью лучшего понимания дальнейшего материала, раскроем K_f и K_a для реакции, записанной в общем виде:

$$K_f = f_L^{*\nu_L} f_M^{*\nu_M} / f_A^{*\nu_A} f_B^{*\nu_B}; \qquad \text{(VI. 18)} \qquad K_a = a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} / a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}. \qquad \text{(VI. 19)}$$

С учетом равенств (VI. 14) и (VI. 15) уравнения (VI. 12) и (VI. 13) можно переписать следующим образом:

$$\Delta G = RT \ln \prod_i f_i^{\nu_i} - RT \ln K_f; \qquad \text{(VI. 20)}$$

$$\Delta G = RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} - RT \ln K_a. \qquad \text{(VI. 21)}$$

Уравнения (VI. 20) и (VI. 21), полученные при T и $p = \text{const}$, называются уравнениями *изотермо-изобары* реакции. Роль их в учении о химическом равновесии чрезвычайно велика.

Запишем уравнение изотермо-изобары для реакции в общем виде (I. 14):

$$\Delta G = RT \ln \left(f_L^{\nu_L} f_M^{\nu_M} / f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}\right) - RT \ln \left(f_L^{*\nu_L} f_M^{*\nu_M} / f_A^{*\nu_A} f_B^{*\nu_B}\right); \quad \text{(VI. 22)}$$

$$\Delta G = RT \ln \left(a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} / a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}\right) - RT \ln \left(a_L^{*\nu_L} a_M^{*\nu_M} / a_A^{*\nu_A} a_B^{*\nu_B}\right). \quad \text{(VI. 23)}$$

Для уяснения смысла уравнения изотермо-изобары очень важно понимать принципиальную разницу между активностями и фугитивностями в отношениях, стоящих под знаком логарифма в первом и втором слагаемых равенств (VI. 22) и (VI. 23). Фугитивности и активности веществ, отмеченные звездочкой, — это равновесные величины, соотношение между которыми задается природой системы, температурой и давлением. Их нельзя изменить по своему произволу. Фугитивности и активности, стоящие в первом слагаемом уравнения изотермы-изобары задаются произвольно, при их выборе руководствуются внетермодинамическими предпосылками, например, составом исходного сырья для синтеза, экономическими соображениями и т. д.

Как следует из вышесказанного, уравнение изотермо-изобары характеризует изменение энергии Гиббса при одном пробеге химической реакции в очень большой системе при произвольно заданном соотношении исходных веществ и продуктов реакции. Так как для непосредственного расчета констант равновесия по экспериментальным данным использовать активности и фугитивности можно не всегда, часто при выводе уравнения изотермо-изобары и з. д. м. применяют выражения химических потенциалов для идеальных газов или разбавленных растворов, в которых активность приравнивается концентрации, а фугитивность — давлению. В этих случаях уравнения изотермы-изобары принимают следующий вид:

для идеальных газов —

$$\Delta G = RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} - RT \ln K_p; \quad \text{(VI. 24)}$$

для растворов и идеальных газов —

$$\Delta G = RT \ln \prod_i x_i^{\nu_i} - RT \ln K_x; \quad \text{(VI. 25)}$$

$$\Delta G = RT \ln \prod_i c_i^{\nu_i} - RT \ln K_c. \quad \text{(VI. 26)}$$

Здесь c_i — молярная концентрация, т. е. число моль в 1 дм^3 раствора или газовой смеси.

При выражении концентрации в моляльностях, т. е. числом m_i моль, приходящихся на 1 кг растворителя, (VI. 21) принимает вид:

$$\Delta G = RT \ln \prod m_i^{\nu_i} - RT \ln K_m. \quad \text{(VI. 27)}$$

Окончательно для реакции в общем виде (I. 14) имеем:

$$K_p = p_L^{*\nu_L} p_M^{*\nu_M} / p_A^{*\nu_A} p_B^{*\nu_B}; \qquad \text{(VI. 28а)}$$

$$K_x = x_L^{*\nu_L} x_M^{*\nu_M} / x_A^{*\nu_A} x_B^{*\nu_B}; \qquad \text{(VI. 28б)}$$

$$K_c = c_L^{*\nu_L} c_M^{*\nu_M} / c_A^{*\nu_A} c_B^{*\nu_B}; \qquad \text{(VI. 28в)}$$

$$K_m = m_L^{*\nu_L} m_M^{*\nu_M} / m_A^{*\nu_A} m_B^{*\nu_B}. \qquad \text{(VI. 28г)}$$

Вышеперечисленные константы равновесия остаются постоянными для газов лишь до тех пор, пока последние хотя бы приближенно можно считать идеальными (при грубых расчетах не более, чем до 30 атм.). Для растворов — лишь при очень большом их разбавлении, особенно для растворов электролитов.

Если реакция протекает при T, $V = \text{const}$, то критерием самопроизвольности процесса является энергия Гельмгольца. Согласно (I. 58), если

$$\Delta F < 0 \quad (T,\ V = \text{const}), \qquad \text{(VI. 29)}$$

то реакция возможна, и, таким образом, при данных условиях ΔF выполняет роль химического сродства.

Так как:

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i\, dn_i \qquad \text{[см. (I. 124)]}$$

то при T, $V = \text{const}$:

$$dF = \sum \mu_i\, dn_i. \qquad \text{(VI. 30)}$$

Подставляя в (VI. 30) равенство (VI. 8), получаем

$$dF = \sum_i \nu_i \mu_i\, d\zeta. \qquad \text{(VI. 31)}$$

Если проинтегрировать (VI. 31) для одного пробега реакции при $\mu_i = \text{const}$, то:

$$\Delta F = \sum_i \nu_i \mu_i. \qquad \text{(VI. 32)}$$

Введя значение μ_i получаем:

для газовых реакций —

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i^{\circ}(T) + \sum RT\nu_i \ln f_i, \qquad \text{(VI. 33а)}$$

для реакций в растворах —

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i^{\circ}(T,p) + \sum RT\nu_i \ln a_i. \qquad \text{(VI. 33б)}$$

Равенство (VI. 33а) называют *уравнением изотермо-изохоры*. Поскольку уравнение изотермы-изохоры также, как и уравнение изотермы-изобары, относится к одному пробегу реакции в бесконечно большой системе, то ΔG и ΔF практически равны

друг другу. При равновесии $\Delta F = 0$ [см. (I.59)] при T, $V =$ $=$ const; следовательно:

$$\prod f_i^{\nu_i} = K_f = \exp\left[-\sum \nu_i \mu_i^\circ(T)/RT\right];$$
$$\prod a_i^{\nu_i} = K_a = \exp\left(-\sum \nu_i \mu_i^\circ(T,\ p)/RT\right]; \qquad \text{(VI. 34)}$$

$$\Delta F = RT \ln \prod f_i^{\nu_i} - RT \ln K_f;$$
$$\Delta F = RT \ln \prod a_i^{\nu_i} - RT \ln K_a. \qquad \text{(VI. 35)}$$

VI. 2.3. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций от соотношения реагирующих веществ. Стандартное изменение энергии Гиббса

Рассмотрим, как влияет на ΔG реакции соотношение реагирующих веществ, при которых протекает один ее пробег. Предположим, что в первый момент реакции имеются только исходные вещества; тогда:

$$\Delta G = RT \ln\left(0/a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}\right) - RT \ln K_a; \qquad \text{(VI.36)} \qquad \Delta G = -\infty, \qquad \text{(VI. 37)}$$

т. е. тенденция к протеканию реакции бесконечно велика.

Когда продукты реакции присутствуют в смеси, однако произведение их активностей меньше произведения активностей исходных веществ: $a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} > a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}$, то $\Delta G < 0$ и реакция идет самопроизвольно. Если реагирующие вещества взяты в их равновесном соотношении, то:

$$\Delta G = RT \ln\left(a_L^{*\nu_L} a_M^{*\nu_M}/a_A^{*\nu_A} a_B^{*\nu_B}\right) - RT \ln\left(a_L^{*\nu_L} a_M^{*\nu_M}/a_A^{*\nu_A} a_B^{*\nu_B}\right), \qquad \text{(VI. 38)}$$

т. е. $\Delta G = 0$.

При преобладании в реакционной смеси конечных веществ по сравнению с равновесным реакция пойдет в сторону образования веществ A и B. Если же в исходной смеси присутствуют только вещества L и M, то

$$\Delta G = RT \ln\left(a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}/0\right) - RT \ln K_a, \qquad \text{(VI. 39)}$$

т. е.

$$\Delta G = +\infty, \qquad \text{(VI. 40)}$$

и бесконечно велика тенденция к протеканию обратной реакции.

Таким образом, при изменении соотношения реагирующих веществ значение ΔG меняется от $-\infty$ до $+\infty$. Очевидно, что сравнивать химическое сродство двух или нескольких реакций, не оговорив предварительно концентрации компонентов реакционной смеси, невозможно. С целью возможности сравнения ΔG различных реакций, а также для последующих расчетов констант равновесия введена величина ΔG°, называемая *стандартным химическим сродством*.

Уравнения изотермо-изобары (VI.22) и (VI.23), как было сказано выше, относятся к одному пробегу реакции, протекающему в реакционной смеси произвольно заданного состава, при условии, что при этом процессе соотношение компонентов не меняется. Поэтому наиболее целесообразно сравнивать приращение энергии Гиббса в разных реакциях при условии, что один пробег реакции протекает в реакционной смеси, в которой все составляющие ее вещества, как исходные, так и конечные, находятся в стандартных состояниях ($\mu_i = \mu_i^\circ$). Как указывалось ранее, выбор стандартного состояния произволен; наиболее целесообразно выбирать такие состояния вещества, в которых f_i или a_i всех веществ равны единице.

Тогда из (VI.20) и (VI.21) следует:

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left({}^{1}{}^{\nu_L} {}^{1}{}^{\nu_M} / {}^{1}{}^{\nu_A} {}^{1}{}^{\nu_B} \right) - RT \ln K_f; \qquad \text{(VI.41)}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_f. \qquad \text{(VI.42)}$$

и

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left({}^{1}{}^{\nu_A} {}^{1}{}^{\nu_M} / {}^{1}{}^{\nu_A} {}^{1}{}^{\nu_B} \right) - RT \ln K_a; \qquad \text{(VI.43)}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_a. \qquad \text{(VI.44)}$$

Так, для фугитивности за стандартное состояние обычно принимают состояние газа при давлении, равном 1 атм, т. е. когда газ можно считать практически идеальным, тогда:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p. \qquad \text{(VI.45)}$$

Для активности в растворах обычно пользуются *несимметричным* способом задания стандартного состояния, а именно: считают, что активность компонента, условно именуемого растворителем, равна единице для чистой жидкости ($a_i = 1$), а для растворенного вещества — при концентрации, равной 1 моль/1 кг растворителя $a_2 = m_2 = 1$ моль/кг.

Так как ΔG° и все константы равновесия зависят от температуры, то проводят также и температурную стандартизацию величин ΔG°. Обычно в справочниках приводятся данные, относящиеся к 298 К.

Согласно (VI.17), значение K_a для реакций, идущих в конденсированных фазах, зависит также от давления. Поэтому в таблицах приводятся данные, относящиеся к внешнему давлению, равному 1 атм.

При T, $V = \text{const}$ и при тех же стандартных условиях:

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K_f; \qquad \Delta F^\circ = - RT \ln K_a. \qquad \text{(VI.46а)}$$

Для идеальных газов:

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K_p. \qquad \text{(VI.46б)}$$

VI.2.4. Зависимость констант равновесия от температуры

Из уравнений (VI.16) и (VI.17) следует, что константы равновесия зависят от температуры. Проследим эту зависимость. Согласно (I.80) для приращения энергии Гиббса при одном

пробеге химической реакции можно записать:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}. \qquad \text{[см. (I. 80)]}$$

Тогда, подставляя (VI. 45) в (I. 80), получаем *уравнение изобары*:

$$d \ln K_p/dT = \Delta H^\circ/RT^2. \qquad \text{(VI. 47)}$$

Однако в общем случае зависимость констант равновесия от температуры имеет более сложный вид. Подставляя в уравнение изотермо-изобары в равенство (I.80), получим:

$$R\left(\partial \ln \prod_i f_i^{\nu_i}/\partial T\right)_p - R(\partial \ln K_f/\partial T) = -\Delta H^\circ/T^2 \qquad \text{(VI. 48)}$$

и, следовательно:

$$d \ln K_f/dT = \Delta H^\circ/RT^2 + \left(\partial \ln \prod f_i^{\nu_i}/\partial T\right)_p \qquad \text{(VI. 49)}$$

Аналогично:

$$(\partial \ln K_a/\partial T)_p = \Delta H^\circ/RT^2 + \left(\partial \ln \prod a_i^{\nu_i}/\partial T\right)_p. \qquad \text{(VI. 50)}$$

Таким образом, смещение констант равновесия при изменении T зависит как от теплового эффекта, так и от изменения активностей с температурой. Если принять предположение, что активности и фугитивности при изменении температуры остаются стандартными, т. е. равными единице, то уравнения (VI. 49) и (VI. 50) примут вид:

$$\partial \ln K_f/\partial T = \Delta H^\circ/RT^2; \qquad \text{(VI. 51)} \qquad (\partial \ln K_a/\partial T)_p = \Delta H^\circ/RT^2. \qquad \text{(VI. 52)}$$

Зависимость констант равновесия K_x и K_m от температуры выражается уравнениями, аналогичными (VI. 51), так как мол. доли и моляльности не изменяются при изменении температуры:

$$(\partial \ln K_x/\partial T)_p = \Delta H^\circ/RT^2; \qquad \text{(VI. 53)} \qquad (\partial \ln K_m/\partial T)_p = \Delta H^\circ/RT^2. \qquad \text{(VI. 54)}$$

Из уравнений (I. 66) и (VI. 46) можно получить *уравнение изохоры реакции*:

$$(\partial \ln K_p/\partial T)_V = -\Delta U^\circ/RT^2 + \left(\partial \ln \prod p_i^{\nu_i}/\partial T\right)_V. \qquad \text{(VI. 55)}$$

Так как парциальные давления газов зависят от температуры при $V =$ = const, их изменением с температурой не следует пренебрегать.

Уравнения изобары характеризуют знак производной константы равновесия по температуре, а значит и направление изменения состава равновесной смеси. Если знак теплового эффекта (разности энтальпий конечных и начальных веществ) отрицателен — реакция экзотермическая, то повышение температуры приводит к уменьшению константы равновесия, т. е. к уменьшению содержания продуктов реакции в равновесной смеси. Следовательно, для экзотермических реакций повышение температуры невыгодно. Если знак теплового эффекта положителен — реакция эндотермическая, то при повышении температуры константа равновесия увеличивается, т. е. содержание продуктов реакции в реакционной смеси увеличивается. Поэтому эндотермические реакции идут преимущественно при высоких температурах.

Для пересчета константы равновесия при одной температуре к другой уравнение изобары надо проинтегрировать. Из соображений удобства при дальнейшем пользовании полученной формулой берут обычно неопределенный интеграл от $\ln K_p$:

$$\int d \ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT. \qquad \text{(VI. 56)}$$

Подставляя в (VI. 56) уравнение (I. 16), получаем:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_0^\circ}{T^2} dT + \int \frac{\int \Delta C_p \, dT}{T^2} dT + \text{const}. \qquad \text{(VI. 57)}$$

Обозначим константу интегрирования через I и введем согласно (VI. 2) температурную зависимость C_p от T. Подставляя в (VI. 57) выражение (VI. 2) и интегрируя, получаем *уравнение Габера*:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta C_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a T}{2R} + \frac{\Delta b}{6R} T^2 + \ldots + I. \qquad \text{(VI. 58)}$$

Уравнение (VI. 58) можно использовать для расчета константы равновесия реакции при заданной температуре. Для этого надо знать:

зависимость теплоемкостей всех реагирующих веществ от температуры;

хотя бы одно значение теплового эффекта реакции в изучаемом интервале температур, с помощью которого вычисляется константа ΔH_0°;

значение константы равновесия реакции при некоторой температуре ($T_{\text{эксп}}$).

Для определения константы I в уравнение (VI. 56) подставляют $T_{\text{эксп}}$ и K_p, полученное при этой температуре.

В дальнейшем, подставляя интересующую исследователя температуру, вычисляют соответствующее значение K_p.

Формула Габера справедлива лишь в том интервале температур, в котором экспериментально определено $C_p = C_p(T)$. Однако полные данные о зависимости теплоемкости от температуры для всех реагирующих веществ известны далеко не всегда. В таких случаях приходится применять приближенные методы пересчета констант равновесия с одной температуры на другую.

Наиболее прост способ приближенного интегрирования уравнения (VI. 47), при котором ΔH реакции считается постоянным в изучаемом интервале температур:

$$\int_{\ln K_{p_1}}^{\ln K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \qquad \text{(VI. 59)}$$

и, следовательно:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad \text{(VI. 60)}$$

Решение уравнения (VI. 60) приводит к большим ошибкам в определении K_p и его можно применять лишь для небольшого интервала температур. Более точными являются приближенные формулы, предложенные Улихом. Согласно (I. 78): $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Для стандартного значения ΔG°, отнесенного к определенной температуре, например, к 298 К, получаем:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\,\Delta S^\circ_{298}. \qquad \text{(VI. 61)}$$

Но $\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_{p_{298}}$ [см. (VI.45)] и, следовательно:

$$\ln K_{p_{298}} = -\Delta H^\circ_{298}/298R + \Delta S^\circ_{298}/R.$$

Теперь предположим, что в интервале температур от 298 К до той, при которой ведется поиск значения K_p, значения ΔH° и ΔS° остаются постоянными. Тогда:

$$\ln K_{pT} = -\Delta H^\circ_{298}/RT + \Delta S^\circ_{298}/R. \qquad \text{(VI. 62)}$$

Равенство (VI. 62) называют *первым приближением Улиха.* Значения констант, рассчитанных по этому методу, оказываются более точными, чем при приближенном интегрировании уравнения изобары (VI. 60), по следующим причинам. Согласно (I. 16) и (I. 83):

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, \partial T; \qquad \text{(VI.63)} \qquad \Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p/T\, \partial T. \qquad \text{(VI. 64)}$$

Откуда:

$$\ln K_{pT} = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} - \frac{1}{RT}\int_{298}^{T} \Delta C_p\, \partial T + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R} + \frac{1}{R}\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, \partial T. \qquad \text{(VI. 65)}$$

Опыт показывает, что значения первого и второго интегралов мало отличаются друг от друга, чем и объясняется повышенная точность приближенного вычисления K_p.

Если в распоряжении исследователя имеется хотя бы одно экспериментально полученное значение теплоемкости каждого из реагирующих веществ, то можно воспользоваться еще более точным, так называемым *вторым приближением Улиха.* Для этого надо в (VI. 65) найти значения интегралов, считая $\Delta C_p = \text{const}$, тогда:

$$\ln K_{pT} = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R} + \frac{\Delta C_p}{R}\left[\ln \frac{T}{298} - \frac{T - 298}{T}\right]. \qquad \text{(VI. 66)}$$

VI. 2.5. Зависимость констант равновесия от давления

При изучении реакций, идущих в газовой фазе, пользуются обычно тремя константами равновесия, а именно K_f, K_p и K_x. Согласно (VI. 20) и (VI. 32) значения K_f и K_p не зависят от

давления. Однако значение K_p, как было сказано выше, перестает быть даже приблизительно постоянным при давлениях выше 30 атм, чего нельзя сказать о значении K_f.

Выражение для $K_x = K_x(p)$ можно получить двумя путями. Из уравнения (I.50) следует, что

$$(\partial \Delta G/\partial p)_T = \Delta V. \qquad \text{(VI.67)}$$

Применяя к (VI.67) равенство (VI.25), получаем:

$$(\partial \Delta G/\partial p)_T = RT\left[\left(\partial \ln \prod_i x_i^{\nu_i}/\partial p\right)_T\right] - \left(\partial \ln K_x/\partial p\right)_T = \Delta V. \qquad \text{(VI.68)}$$

Поскольку x_i не зависит от p, то:

$$(\partial \ln K_x/\partial p)_T = -\Delta V/RT. \qquad \text{(VI.69)}$$

Для реакций между идеальными газами: $\Delta V = (V_\text{L} + V_\text{M}) - (V_\text{A} + V_\text{B})$. Но $V_i = \nu_i RT/p$ и:

$$\Delta V = (RT/p)(\nu_\text{L} + \nu_\text{M} - \nu_\text{A} - \nu_\text{B}) = \Delta\nu RT/p. \qquad \text{(VI.70)}$$

Окончательно для идеальной газовой смеси можно записать:

$$(\partial \ln K_x/\partial p)_T = -\Delta\nu/p. \qquad \text{(VI.71)}$$

Уравнения (VI.69) и (VI.71) показывают направление смещения константы равновесия K_x при изменении давления. Если реакция идет с уменьшением объема смеси ($\Delta V < 0$) и, соответственно, с уменьшением числа моль реагирующих веществ ($\Delta\nu < 0$), то константа равновесия возрастает, а выход целевых продуктов увеличивается. При увеличении объема смеси в результате реакции ($\Delta V > 0$) и, соответственно, увеличении числа моль реагирующих веществ ($\Delta\nu > 0$) повышение давления вызывает уменьшение константы равновесия и количеств получающихся продуктов реакции. Если объем системы и число моль компонентов не меняется в результате реакции ($\Delta V = 0$ и $\Delta\nu = 0$), то константа равновесия не зависит от давления.

Для идеальных газов зависимость K_x от p может быть получена также следующим образом. Если в выражение (VI.28) согласно закону Дальтона подставить вместо парциальных давлений реагирующих веществ произведения px_i, то:

$$K_p = \frac{p^{\nu_\text{L}} x_\text{L}^{\nu_\text{L}} p^{\nu_\text{M}} x_\text{M}^{\nu_\text{M}}}{p^{\nu_\text{A}} x_\text{A}^{\nu_\text{A}} p_\text{B}^{\nu_\text{B}} x_\text{B}^{\nu_\text{B}}}; \qquad \text{(VI.72)} \qquad K_p = K_x p^{\Delta\nu}. \qquad \text{(VI.73)}$$

Уравнение (VI.73) с успехом применяют для расчета выхода газовых реакций как при низких, так и при высоких давлениях, но в последнем случае с введением соответствующей поправки.

Расчет K_x при высоких давлениях проводится с учетом *правила парциальных фугитивностей Льюиса*, согласно которому:

$$\bar{f}_i = f_i^0 x_i, \qquad \text{(VI.74)}$$

где f_i — парциальная фугитивность i-го вещества; f_i^0 — фугитивность чистого i-го вещества при давлении смеси.

Правило парциальных фугитивностей учитывает разбавление вещества в результате перехода его в смесь из чистого состояния, но оставляет без внимания изменения взаимодействий между молекулами, связанных с таким переходом. Однако, несмотря на это, оно применимо в достаточно широких интервалах давлений. С учетом выражения (VI.74) формула (VI.18) принимает вид:

$$K_f = \frac{\bar{f}_L^{\nu_L} \bar{f}_M^{\nu_M}}{\bar{f}_A^{\nu_A} \bar{f}_B^{\nu_B}} = \frac{\left(f_L^0 x_L\right)^{\nu_L} \left(f_M^0 x_M\right)^{\nu_M}}{\left(f_A^0 x_A\right)^{\nu_A} \left(f_B^0 x_B\right)^{\nu_B}}. \qquad \text{(VI.75)}$$

Введем понятие *коэффициента фугитивности*:

$$\gamma_i = f_i^0 / p. \qquad \text{(VI.76)}$$

Тогда из (VI.75) получаем:

$$K_f = \frac{\gamma_L^{\nu_L} \gamma_M^{\nu_M}}{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B}} \frac{x_L^{\nu_L} x_M^{\nu_M}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} p^{\Delta\nu}. \qquad \text{(VI.77)}$$

Обозначим $\gamma_L^{\nu_L} \gamma_M^{\nu_M} / \gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B} = K_\gamma$; откуда:

$$K_f = K_\gamma K_x p^{\Delta\nu}. \qquad \text{(VI.78)}$$

Таким образом, для расчета K_x при заданном высоком давлении надо знать K_f и K_γ. Поскольку при низких давлениях $K_f = K_p$, то, определив экспериментально или вычислив K_p в условиях, когда газ является идеальным, мы одновременно устанавливаем и значение K_f, которая при любом давлении остается постоянной. Величина K_γ, несмотря на принятое обозначение, не является константой равновесия. Это просто соотношение между коэффициентами фугитивности чистых компонентов при давлении смеси.

VI.3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Все методы расчета констант равновесия начинаются с вычисления стандартного приращения энергии Гиббса при химической реакции ΔG°, а затем — константы по формуле $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$.

VI.3.1. Метод комбинирования реакций

Так как энергия Гиббса есть функция состояния, то ее изменение в процессе реакции не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется только природой и состоянием начальных и конечных веществ. Поэтому при расчете ΔG° можно поступать так же, как при вычислении тепловых эффектов по закону Гесса.

Приведем пример: необходимо определить константу равновесия реакции $2FeO \longrightarrow 2Fe + O_2$; ΔG°_x. Давление кислорода над FeO при такой реакции ничтожно мало и точно измерить его не представляется возможным. Поэтому подбирают реакции с известными значениями ΔG° так, чтобы можно было определить ΔG°_x:

$$FeO + H_2 \longrightarrow H_2O + Fe; \quad \Delta G^\circ_1; \quad 2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2; \quad \Delta G^\circ_2.$$

Запишем первую реакцию следующим образом:

$$2FeO + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Fe; \quad 2\Delta G^\circ_1.$$

Складывая уравнения реакций, получаем:

$$2FeO + 2H_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 2H_2 + 2Fe,$$

или

$$2FeO \longrightarrow 2Fe + O_2.$$

Следовательно: $\Delta G^\circ_x = 2\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$.

Подобным образом можно комбинировать не только ΔG°, но и константы равновесия. Для приведенного выше случая:

$$\Delta G^\circ_x = -RT \ln K_{p_x}; \quad \Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_{p_1}; \quad \Delta G^\circ_2 = -RT \ln K_{p_2}.$$

Соответственно:

$$-RT \ln K_{p_x} = -2RT \ln K_{p_1} - RT \ln K_{p_2} \quad \text{или} \quad K_{p_x} = K^2_{p_1} K_{p_2}.$$

Чаще всего при таком методе расчета используют величины ΔG° образования соединений из элементов, рассчитанные на 1 моль соединения. По аналогии с расчетом, выполняемым по закону Гесса для реакции в общем виде, (I. 14), можно записать через $\Delta G^\circ_{обр}$:

$$\Delta G^\circ_x = (\nu_L \Delta G^\circ_{обр\,L} + \nu_M \Delta G^\circ_{обр\,M}) - (\nu_A \Delta G^\circ_{обр\,A} + \nu_B \Delta G^\circ_{обр\,B}), \quad \text{(VI. 79)}$$

или через константы равновесия:

$$K_{p_x} = K^{\nu_L}_{p_L} K^{\nu_M}_{p_M} / K^{\nu_A}_{p_A} K^{\nu_B}_{p_B}, \quad \text{(VI. 80)}$$

где K_{p_i} — константа равновесия реакции образования соединения из элементов.

VI. 3.2. Энтропийный метод

Согласно (I. 78) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Поскольку ΔH° при T и $p = \text{const}$ равно тепловому эффекту реакции, методы экспериментального определения и расчета которого известны, то для вычисления ΔG° остается получить значение приращения энтропии в ходе реакции. Из выражения (VI. 1) очевидно, что для этого необходимо знать энтропии всех веществ, участвующих в реакции. Последнее может быть выполнено несколькими способами.

1. В основе расчета энтропии вещества по термическим данным лежит *тепловой закон Нернста* или *постулат Планка*, согласно которым энтропия твердых чистых кристаллических веществ при абсолютном нуле равна нулю: $S_0=0$ (см. разд. I. 10). Это положение не следует из первого и второго начал термодинамики, а является самостоятельной закономерностью, базирующейся на экспериментальных данных и представлениях статистической механики. Подробное изучение энтропий при низких температурах показало, что постулат Планка соблюдается далеко не для всех веществ, т. е. энтропия многих из них при абсолютном нуле имеет некоторое небольшое значение (порядка 3—4 Дж/моль·К). Однако, поскольку для расчета равновесий нужны значения энтропии не самих веществ, участвующих в реакции, а их алгебраическая сумма, то значение ΔS_0 оказывается в большинстве случаев очень малым, что и позволяет произвести вычисления с достаточной точностью, если ею пренебречь. Ввиду того, что вблизи абсолютного нуля все вещества находятся в твердом состоянии, постулат Планка позволяет рассчитать энтропии при любой заданной температуре.

Для веществ, находящихся при нормальных условиях в твердом состоянии, в интервале от 0 К до T К энтропия меняется только за счет повышения температуры. Поэтому, согласно (I. 83):

$$S_{298} = S_0 + \int_0^T \frac{C_{p(\text{тв})}}{T}\,dT, \qquad \text{(VI. 81)}$$

где $S_0 = 0$ и $S_{298} = \int_0^T \frac{C_{p(\text{тв})}}{T}\,dT.$

Если же при нормальных условиях вещество является жидкостью или газом, то следует учесть также изменение энтропии, связанное с фазовыми переходами (I. 82) *. Так:

для жидкости —

$$S_{298} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T}\,dT + \frac{\rho}{T} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T=298} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T}\,dT; \qquad \text{(VI. 82)}$$

для газа —

$$S_{298} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T}\,dT + \frac{\rho}{T} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T}\,dT + \frac{\lambda}{T} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T=298} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T}\,dT. \qquad \text{(VI. 83)}$$

Энтропии рассчитывают по данным о зависимости теплоемкостей от температуры, начиная с очень низких значений последней. Наиболее целесообразно при вычислении энтропий

* Если вещество в твердом состоянии претерпевает полиморфные превращения, то следует учесть приращения энтропии, соответствующие переходу вещества из одной модификации в другую.

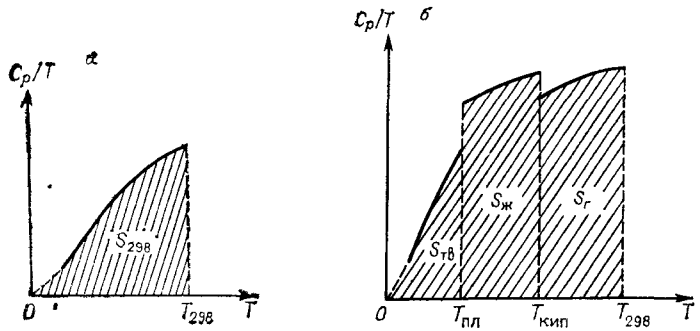


Рис. VI. 1. Графические методы расчета энтропий твердого тела (*а*) и газа (*б*).

избрать метод графического интегрирования, т. е. определения площадей, образуемых кривыми $C_p/T = f(T)$ и отрезками координатных осей, на которых откладываются C_p/T и T (рис. VI. 1).

II. Энтропии газов, считающихся идеальными, в настоящее время вычисляют, как правило, методом квантовой статистики (см. разд. II. 5.4 и II. 5.5).

III. Для оценки значений энтропий нередко используют эмпирические и полуэмпирические методы. Хотя точность такого определения невелика, оно имеет то преимущество, что не требует большого числа экспериментальных данных. Различных формул, применяемых с этой целью, очень много. Мы остановимся здесь только на двух наиболее разработанных и простых методах.

Для твердых неорганических веществ таким способом является использование простой зависимости, существующей между энтропией и молекулярной массой вещества; она выражается формулой:

$$S^\circ_{298} = A \ln M + B, \qquad \text{(VI. 84)}$$

где A и B — константы, характерные для каждого типа соединений; M — молекулярная масса.

Такими типами соединений могут быть, например, окислы типа MeO, Me_2O_3, MeO_2, галогениды типа MeX, MeX_2 и т. д. Константы A и B для различных типов соединений приводятся в таблицах.

Зависимость энтропий газообразных неорганических веществ от их молекулярной массы выражается следующим уравнением:

$$S^\circ_{298} = A \ln M + \ln B, \qquad \text{(VI. 85)}$$

где константы A и B определяются, в основном, числом атомов в молекуле газа.

Метод расчета энтропий органических веществ базируется на эмпирической зависимости этой функции от числа

углеродных атомов в молекуле и от вклада различных функциональных групп. Так:

для твердых нормальных парафинов —

$$S_{298} = 75{,}31 + 24{,}24k, \qquad \text{Дж/(моль · К)}, \qquad \text{(VI. 86)}$$

для жидких парафинов (в том числе с разветвленной цепью), циклических и ароматических углеводородов —

$$S_{298} = 104{,}60 + 32{,}22k - 18{,}83\,(r - 2) + 81{,}59p_1 + 110{,}88p_2, \qquad \text{Дж/(моль · К)}. \qquad \text{(VI. 87)}$$

для газообразных нормальных парафинов —

$$S_{298} = 142{,}3 + 41{,}8k, \qquad \text{Дж/(моль · К)}. \qquad \text{(VI. 88)}$$

Здесь k — число атомов углерода в молекуле; r — число разветвлений на прямой цепи или число углеводородных групп (алифатических, ароматических или циклических), присоединенных к какому-либо атому углерода алифатической цепи; p_1 — число фенильных групп; p_2 — число насыщенных колец.

Вычислив энтропию по вышеприведенным формулам, можно перейти от простых углеводородов к органическим соединениям других гомологических рядов, если знать, какой вклад в энтропию вносит введение в углеводород той или иной группы. Значения таких вкладов для многих случаев рассчитаны и сведены в таблицы.

Однако с целью получения более точных данных энтропии исходных для расчета веществ не вычисляют по формулам (VI. 86), (VI. 87) или (VI. 88), а выбирают в качестве основного какое-либо соединение того же гомологического ряда, что и исследуемое, но с точно установленным значением энтропии. Затем последовательным замещением того или иного атома на соответствующую группу получают структурную формулу изучаемого соединения и суммируют поправки к значениям энтропии, связанные со всеми произведенными структурными изменениями *.

IV. Для расчета энтропии вещества, полученного вновь и мало изученного, иногда применяют следующий метод. Подбирают какую-либо реакцию, в которой участвует изучаемое соединение наряду с веществами, энтропии которых твердо установлены. Экспериментально находят константу равновесия этой реакции и по формуле (VI. 45) вычисляют ΔG° реакции. Находят экспериментально или с помощью закона Гесса тепловой эффект реакции, т. е. приращение энтальпии ΔH, и по уравнению (I. 78) рассчитывают изменение энтропии в ходе реакции (ΔS). Предположим, например, что для веществ A, B, L [см. уравнение реакции в общем виде (I. 14)] энтропии известны. Тогда энтропия вещества M выразится следующим образом:

$$S_M = \Delta S + (\nu_A S_A + \nu_B S_B - \nu_L S_L)/\nu_M. \qquad \text{(VI. 89)}$$

* Практическую возможность того или иного замещения при этой операции не принимают во внимание.

VI.3.3. Расчет химических равновесий по молекулярным данным

Константа равновесия реакции, протекающей в идеальной газовой смеси может быть выражена через статистические суммы молекул. Значение химического потенциала компонента идеальной газовой смеси при заданных V и T связано со статистической суммой Q_i молекулы соотношением (II.55):

$$\mu_i = -kT \ln (Q_i/N_i) = \mathscr{E}_{0_i} - kT \ln (q_i/N_i). \qquad \text{(VI.90)}$$

В изотермо-изохорических условиях сродством химической реакции является изменение энергии Гельмгольца, которое при T и $V = \text{const}$ выражается равенством (VI.32) или для реакции (I.14):

$$\Delta F = \nu_L \mu_L + \nu_M \mu_M - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B. \qquad \text{(VI.91)}$$

После подстановки уравнения (VI.90) в (VI.91) последнее принимает вид:

$$\Delta F = \left(\nu_L \ln \frac{Q_L}{N_L} + \nu_M \ln \frac{Q_M}{N_M} - \nu_A \ln \frac{Q_A}{N_A} - \nu_B \ln \frac{Q_B}{N_B} \right) kT. \qquad \text{(VI.92)}$$

$$\Delta F = kT \ln \prod Q_i^{\nu_i} - kT \ln \prod N_i^{\nu_i}. \qquad \text{(VI.93)}$$

При равновесии $\Delta F = 0$ и, следовательно:

$$N_L^{\nu_L} N_M^{\nu_M} / N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B} = Q_L^{\nu_L} Q_M^{\nu_M} / Q_A^{\nu_A} Q_B^{\nu_B} = K_N(V, T). \qquad \text{(VI.94)}$$

Константа K_N не зависит от количеств компонентов и является функцией лишь температуры и объема (давления). Выделим в статистических суммах сомножитель, включающий нулевые энергии молекул, и запишем:

$$K_N(T, V) = \exp(-\Delta\mathscr{E}_0/kT) \frac{q_L^{\nu_L} q_M^{\nu_M}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}}, \qquad \text{(VI.95)}$$

где q_i — статистическая сумма i-й молекулы, найденная при отсчете энергии молекулы от нулевого энергетического уровня $\mathscr{E}_{0_i}$:

$$\Delta\mathscr{E}_0 = \nu_L \mathscr{E}_{0_L} + \nu_M \mathscr{E}_{0_M} - \nu_A \mathscr{E}_{0_A} - \nu_B \mathscr{E}_{0_B}; \qquad \text{(VI.96)}$$

$\Delta\mathscr{E}$ — характеризует изменение энергии в процессе химической реакции при абсолютном нуле.

Соответствующая $\Delta\mathscr{E}$ молярная величина равна:

$$\Delta E_0 = N_0 \Delta\mathscr{E}_0; \qquad \text{(VI.97)}$$

следовательно:

$$K_N = \exp(-\Delta E_0/RT) \frac{q_L^{\nu_L} q_M^{\nu_M}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}}. \qquad \text{(VI.98)}$$

Обычно употребляемая константа равновесия $K_x(T, V)$ может быть записана через K_N следующим образом:

$$K_x(T, V) = \frac{x_L^{\nu_L} x_M^{\nu_M}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} = \frac{(N_L/N)^{\nu_L} (N_M/N)^{\nu_M}}{(N_A/N)^{\nu_A} (N_B/N)^{\nu_B}} =$$

$$= \exp(-\Delta E_0/RT) \frac{(q_L/N)^{\nu_L} (q_M/N)^{\nu_M}}{(q_A/N)^{\nu_A} (q_B/N)^{\nu_B}}, \qquad \text{(VI. 99)}$$

где $N = \sum_i N_i$ — общее число частиц в смеси.

Таким образом:

$$K_x = K_N N^{\Delta\nu}. \qquad \text{(VI. 100)}$$

С другой стороны, согласно уравнению (VI. 73), как при изобарическом, так и при изохорических условиях: $K_p = K_x p^{\Delta\nu}$, т. е.

$$K_p = \exp(-\Delta E_0/RT) \frac{(q_L p/N)^{\nu_L} (q_M p/N)^{\nu_M}}{(q_A p/N)^{\nu_A} (q_B p/N)^{\nu_B}}. \qquad \text{(VI. 101)}$$

Из статистической термодинамики известно, что:

$$q_i p/N = q_i^0/N_{Ав}, \qquad \text{(VI. 102)}$$

где q_i^0 — стандартная сумма по состояниям данной молекулы газа, движущейся в объеме 1 моль при диавлении в 1 атм; $N_{Ав}$ — число частиц в 1 моль газа (постоянная Авогадро).

Поэтому, применяя (VI. 102) к (VI. 101), получаем:

$$K_p = \exp(-\Delta E_0/RT) \frac{(q_L^0/N_{Ав})^{\nu_L} (q_M^0/N_{Ав})^{\nu_M}}{(q_A^0/N_{Ав})^{\nu_A} (q_B^0/N_{Ав})^{\nu_B}}. \qquad \text{(VI. 103)}$$

Поскольку q_i^0 зависит только от температуры, так же как и $N_{Ав}$, константа K_p для идеальных газов не зависит от давления. Обозначая через $\Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$ изменение энергии (энтальпии) для гипотетической стандартной реакции, протекающей при $p_i = 1$ и абсолютном нуле, можем записать

$$\Delta G^\circ/T = \Delta\left[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T\right] + \Delta H_0^\circ/T. \qquad \text{(VI. 104)}$$

Откуда, учитывая (VI. 45), получаем:

$$R \ln K_p = -\left[\Delta\left(G_T^\circ - H_0^\circ/T\right) + \Delta H_0^\circ/T\right]. \qquad \text{(VI. 105)}$$

Обозначим:

$$\left[-\left(G_T^\circ - H_0^\circ/T\right)\right] = \Phi^*, \qquad \text{(VI. 106)}$$

$$\Phi_i^* = R \ln\left(q_i^\circ/N_{Ав}\right). \qquad \text{(VI. 107)}$$

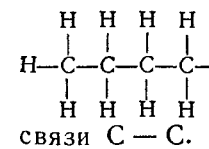
Потенциал Φ^* обычно приводится в таблицах для очень многих индивидуальных веществ:

$$\Delta\Phi^* = \nu_L\Phi^*_L + \nu_M\Phi^*_M - \nu_A\Phi^*_A - \nu_B\Phi^*_B. \qquad \text{(VI. 108)}$$

Таким образом, для оценки константы равновесия при некоторой температуре T надо знать $\Delta\Phi^*$ и тепловой эффект реакции при абсолютном нуле (ΔH°_0). Величину Φ^* рассчитывают для всех участников реакции на основании молекулярных данных, полученных с помощью спектроскопического эксперимента. Величину $\Delta H_0 = \Delta U_0$ оценивают по спектроскопическим данным об энергиях диссоциации молекул или же определяют путем термодинамических расчетов в сочетании с данными калориметрических опытов.

VI. 3.4. Расчет констант равновесия реакций между органическими газообразными веществами по ΔG° образования связей

Оценочные значения констант равновесия реакций, протекающих между газообразными органическими веществами, удобно получать по ΔG° образования внутримолекулярных связей различного типа. В основу расчета можно положить допущение, что стандартное изменение энергии Гиббса при образовании соединения обусловлено природой и числом атомных связей в его молекуле, т. е. приписать каждому типу связи определенное значение энергии образования Гиббса. Значение ΔG° реакции рассчитывают затем по $\Delta G^\circ_{обр}$ реагирующих веществ. В таблицах приводятся обычно значения $\Delta G^\circ_{обр}$ связей и многочлены, характеризующие их зависимость от температуры. Тогда $\Delta G^\circ_{обр}$ соединения в этом случае вычисляют как сумму энергий образования связей. Например, $\Delta G^\circ_{обр}$ бутана, имеющего структурную формулу



равно $10\Delta G^\circ_{обр}$ связи C—H и трем $\Delta G^\circ_{обр}$ связи C — C.

VI. 4. РАСЧЕТ ВЫХОДА РЕАКЦИИ

Конечная цель любого практического расчета констант равновесия — вычисленне соотношения исходных и образующихся веществ в равиовесиой смеси. Для расчета выходов реакций применяется коистанта равиовесии K_x, а состав равновесной смеси выражается в мол. долях.

VI. 4.1. Способы расчета

Выход реакций рассчитывается несколькимн методами.

I. Расчет равновесной мол. доли. Непосредственно из уравнения для K_x можно рассчитывать мол. долю компонентов в

равновесной смеси только для реакций, в которых участвует не более трех реагирующих веществ.

Примем, что в результате реакции образовался 1 моль равновесной смеси, а исходные вещества были взяты в отношении, равном отношению их стехиометрических коэффициентов. Тогда в равновесной смеси мол. доли веществ, участвующих в реакции, будут:

$$x_L \text{ вещества L;}$$

$$(1-x_L)\frac{\nu_A}{\nu_A+\nu_B} \text{ вещества A;} \quad (1-x_L)\frac{\nu_B}{\nu_A+\nu_B} \text{ вещества B.}$$

Откуда:

$$K_x = \frac{x_L^{\nu_L}}{\left[\frac{\nu_A}{\nu_A+\nu_B}(1-x_L)\right]^{\nu_A}\left[\frac{\nu_B}{\nu_A+\nu_B}(1-x_L)\right]^{\nu_B}} = \frac{x_L^{\nu_L}(\nu_A+\nu_B)^{\nu_A+\nu_B}}{\nu_A^{\nu_A}\nu_B^{\nu_B}(1-x_L)^{\nu_A+\nu_B}}. \qquad \text{(VI. 109)}$$

II. Расчет степени полноты реакции (числа пробегов реакции, прошедших от момента первого контакта между реагирующими веществами до образования равновесной смеси). Пусть исходная смесь содержала n_A^0 и n_B^0 моль веществ A и B. В результате реакции получилось n_A, n_B, n_L и n_M моль каждого вещества. Тогда изменения масс компонентов можно записать, согласно (VI. 6), в виде:

$$n_A - n_A^0 = -\nu_A\zeta; \quad n_B - n_B^0 = -\nu_B\zeta, \quad n_L = \nu_L\zeta; \quad n_M = \nu_M\zeta.$$

Следовательно, равновесная смесь будет содержать (в моль):

$$\begin{aligned} &\text{вещества A} — \quad n_A = n_A^0 - \nu_A\zeta; \\ &\text{вещества B} — \quad n_B - n_B^0 = -\nu_B\zeta; \\ &\text{вещества L} — \quad n_L = \nu_L\zeta; \\ &\text{вещества M} — \quad n_M = \nu_M\zeta. \end{aligned} \qquad \text{(VI. 110)}$$

Чтобы найти мол. доли каждого из веществ, следует определить общее число моль смеси:

$$\sum n_i = n_A^0 + \nu_A\zeta + n_B^0 - \nu_B\zeta + \nu_L\zeta + \nu_M\zeta. \qquad \text{(VI. 111)}$$

Тогда:

$$K_x = \frac{(\nu_L\zeta/\sum n_i)^{\nu_L}(\nu_M\zeta/\sum n_i)^{\nu_M}}{[(n_A^0-\nu_A\zeta)/\sum n_i]^{\nu_A}[(n_B^0-\nu_B\zeta)/n_i)^{\nu_B}}. \qquad \text{(VI. 112)}$$

III. В технических расчетах чаще используют для вычисления выхода так называемый *процент превращения*. Эта величина дает практикам представление о том, какая часть реаги-

рующего вещества превращается в результате реакции в целевой продукт. Особенно важно иметь подобные сведения, если одно или несколько веществ представляют известную экономическую ценность.

Расчет ведут аналогично изложенному в разделе II, однако, количество моль прореагировавшего вещества относят к его исходному количеству. Так, процент превращения запишется следующим образом:

$$\text{вещество A} — \quad a = \left(\nu_A \zeta / n_A^0\right) 100; \tag{VI. 113}$$

$$\text{вещество B} — \quad b = \left(\nu_B \zeta / n_B^0\right) 100. \tag{VI. 114}$$

VI. 4.2. Зависимость выхода реакции от соотношения исходных веществ

Предположим, что реакция проводится при различных соотношениях количеств исходных веществ n_A^0/n_B^0, но суммарное число моль обоих компонентов в начальный момент реакции в каждом опыте одно и то же:

$$n^0 = n_A^0 + n_B^0 = \text{const}. \tag{VI. 115}$$

Тогда из уравнения (VI. 111) следует:

$$\sum n_i = n^0 + \Delta\nu\zeta, \tag{VI. 116}$$

а из равенства (VI. 112) получается:

$$\frac{(\nu_L \zeta)^{\nu_L} (\nu_M \zeta)^{\nu_M}}{\left(n_A^0 - \nu_A \zeta\right)^{\nu_A} \left(n_B^0 - \nu_B \zeta\right)^{\nu_B}} = K_x (n + \Delta\nu\zeta)^{\Delta\nu}. \tag{VI. 117}$$

Прологарифмируем выражение (VI. 117), а затем продифференцируем при T, $p = \text{const}$ с учетом (VI. 115); тогда:

$$\nu_L \ln \nu_L + \nu_L \ln \zeta + \nu_M \ln \nu_M + \nu_M \ln \zeta - \nu_A \ln \left(n_A^0 - \nu_A \zeta\right) - \\ - \nu_B \ln \left(n_B^0 - \nu_B \zeta\right) = \ln K_x + \Delta\nu \ln \left(n^0 + \Delta\nu\zeta\right); \tag{VI. 118}$$

$$\nu_L \, d \ln \zeta + \nu_M \, d \ln \zeta + \nu_A \frac{\nu_A}{n_A^0 - \nu_A \zeta} d\zeta - \frac{\nu_A}{n_A^0 - \nu_A \zeta} dn_A^0 + \\ + \nu_B \frac{\nu_B}{n_B^0 - \nu_B} d\zeta - \frac{\nu_B}{n_B^0 - \nu_B \zeta} dn_B^0 = \Delta\nu \frac{\Delta\nu}{n^0 + \Delta\nu\zeta} d\zeta. \tag{VI. 119}$$

Теперь установим, при каких условиях степень полноты реакции будет иметь экстремальное значение. Принимая $d\zeta = 0$, получаем:

$$\frac{\nu_A}{n_A^0 - \nu_A \zeta} dn_A^0 + \frac{\nu_B}{n_B^0 - \nu_B} \zeta \, dn_B^0 = 0. \tag{VI. 120}$$

Но $dn_A^0 + dn_B^0 = dn^0 = 0$ и, следовательно, $dn_A^0 = -dn_B^0$. Тогда:

$$\left(\frac{\nu_A}{n_A^0 - \nu_A\zeta} - \frac{\nu_B}{n_B^0 - \nu_B\zeta}\right) dn_A^0 = 0. \qquad \text{(VI.121)}$$

Но так как $dn_A^0 \neq 0$, то равен нулю сомножитель, заключенный в скобки в (VI. 121) и, следовательно:

$$\nu_A n_B^0 - \nu_B n_A^0 = 0 \quad \text{(VI. 122)} \quad \text{или} \quad n_A^0/n_B^0 = \nu_A/\nu_B. \quad \text{(VI. 123)}$$

Таким образом, экстремум степени полноты реакции возможен тогда, когда исходные вещества взяты в их стехиометрическом соотношении. По физическому смыслу величина ζ всегда положительна. Если в исходной смеси присутствует только вещество А или вещество В — она равна 0. Следовательно, экстремум степени полноты реакции может быть только максимумом.

Итак, максимальный выход реакции достигается при стехиометрическом соотношении числа моль реагирующих веществ. В этом же случае будет максимальной и мол. доля продуктов реакции:

$$x_L = \frac{\nu_L\zeta}{n^0 + \Delta\nu\zeta} = \frac{\nu_L}{n^0/\zeta + \Delta\nu} \quad \text{и} \quad x_M = \frac{\nu_M\zeta}{n^0 + \Delta\nu\zeta} = \frac{\zeta_M}{n^0/\zeta + \Delta\nu}. \quad \text{(VI. 124)}$$

Очевидно, что чем больше ζ, тем больше x_L и x_M, так как ν_L, ν_M, $\Delta\nu$ и n° от соотношения масс исходных веществ не зависят.

Отношение процентов превращения веществ А и В также зависит от начального соотношения числа моль реагирующих веществ:

$$\frac{a}{b} = \frac{\nu_A\zeta/n_A^0}{\nu_B\zeta/n_B^0} = \frac{\nu_A}{\nu_B}\frac{n_B^0}{n_A^0}. \qquad \text{(VI. 125)}$$

Таким образом, на проведение реакции расходуется больший процент от массы того вещества, которого в исходной смеси меньше. Поэтому в практических целях обычно для проведения реакции берут как можно меньше вещества, представляющего бóльшую экономическую ценность.

VI.4.3. Последовательность расчета равновесия

Выход реакций в газовой фазе с использованием табличных данных рассчитывают в такой последовательности:

1. Находят любым из перечисленных выше методов ΔG°_{298} для данной реакции.

2. Одним из двух изложенных ниже путей рассчитывают K_{pT} при заданной температуре. Эти вычисления могут быть проведены либо сначала по формуле (VI. 45): $\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_{p_{298}}$, а затем с помощью уравнения (VI. 52) $(\partial \ln K_p/\partial T) = \Delta H/RT$,

либо по равенству (I. 80): $[\partial/\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$ с последующим применением формулы (VI. 47) $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{p_T}$.

3. Для реакции, идущей при низких давлениях, в формулу $K_p = K_x p^{\Delta\nu}$ (VI. 73) подставляют заданное давление и вычисляют K_x.

4. Для реакции, протекающей при высоких давлениях, определяют любым из перечисленных в разд. IV. 3.3 методов коэффициент фугитивности всех реагентов в состоянии чистых веществ при общем давлении смеси (наиболее удобен приближенный метод, основанный на теории соответственных состояний). Находят значение $K_\gamma = \gamma_L^{\nu_L}\gamma_M^{\nu_M}/\gamma_A^{\nu_A}\gamma_B^{\nu_B}$, а по (VI. 79) определяют K_x при заданном давлении смеси.

5. По значению K_x рассчитывают выход реакции (см. разд. VI. 4.1).

VI. 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

VI. 5.1. Калориметрические измерения

Экспериментальные данные по теплоемкостям веществ и тепловым эффектам разнообразных процессов — фазовых и химических — получают обычно путем прямых калориметрических измерений. Ниже рассмотрены примеры калориметрических измерений изобарных тепловых эффектов (энтальпий) растворения, нейтрализации и гидратообразования *. Рассмотрено также определение теплоемкости жидкости.

Энтальпии растворения и разбавления. При растворении соли происходят два процесса:

разрушение кристаллической решетки, сопровождающееся эндотермическим эффектом; при этом ионы соли удаляются на расстояния, определяемые объемом раствора;

взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя, сопровождающееся экзотермическим эффектом.

Алгебраическая сумма тепловых эффектов (изменений энтальпий) двух процессов дает изменение энтальпии в процессе растворения соли.

Тогда, когда один из компонентов раствора можно считать растворителем, а другой — растворенным веществом, различают интегральные и дифференциальные энтальпии растворения и разбавления.

Интегральная энтальпия растворения соли ΔH_{m_1} — это изменение энтальпии, сопровождающее процесс изотермического растворения 1 моль соли в данном количестве моль растворителя с образованием раствора концентрации m_1. Значение ΔH_m зависит от концентрации полученного раствора, поэтому для данной соли можно получить ряд значений ΔH_{m_i}, отвечающих

* Общетермодинамические определения теплот растворения и разбавления даны в разд. V. 1.2. Здесь они расшифрованы для конкретного случая растворения соли в воде.

концентрациям: m_0, m_1, m_2, m_3, ..., $m_н$. Величина ΔH_{m_0} полученная при растворении 1 моль соли в бесконечно большом объеме растворителя (концентрация m_0 приближается к нулю), называется *первой интегральной энтальпией растворения*. Практически для получения ΔH_{m_0} достаточно взять 400 и более моль растворителя на 1 моль растворяемой соли.

Величина $\Delta H_{m_н}$ отвечает образованию насыщенного раствора; ее называют *полной интегральной энтальпией растворения*. *Промежуточной* энтальпией растворения: $\Delta H_{m_1 \to m_2}$, $\Delta H_{m_2 \to m_1}$ и т. п. называют изменение энтальпии, сопровождающее процесс растворения 1 моль соли в растворе концентрации m_1 с образованием раствора концентрации m_2. Значение $\Delta H_{m_1 \to m_2}$ обычно относят к средней концентрации раствора.

Разбавление раствора данной концентрации, например, m_2, чистым растворителем до концентрации m_1, сопровождается изменением энтальпии, равным по абсолютному значению $\Delta H_{m_1 \to m_2}$ и называемым *промежуточной энтальпией разбавления*.

Под *интегральной энтальпией разбавления* понимают изменение энтальпии, сопровождающее разбавление раствора данной концентрации, содержащего 1 моль соли, до бесконечно разбавленного раствора.

Если добавлять 1 моль вещества (растворителя или соли) к бесконечно большому количеству раствора, то концентрация его не изменяется. В этом случае разбавление или растворение сопровождаются *дифференциальными энтальпиями* разбавления $\Delta\bar{H}_1$ и растворения $\Delta\bar{H}_2$: $\Delta\bar{H}_1$ — это изменение энтальпии, сопровождающее (при $T = \text{const}$) добавление 1 моль растворителя к бесконечно большому количеству раствора данной концентрации, а $\Delta\bar{H}_2$ — это изменение энтальпии, сопровождающее добавление (при $T = \text{const}$) 1 моль соли к бесконечно большому количеству раствора данной концентрации *.

Для серии растворов с концентрациями m_0, m_1, m_2, m_3, ..., ..., $m_н$ можно получить целый ряд дифференциальных энтальпий растворения. Очевидно, первая дифференциальная энтальпия растворения, отвечающая образованию бесконечно разбавленного раствора (концентрация m_0), совпадает по значению с первой интегральной энтальпией растворения.

При калориметрических измерениях для выражения концентраций часто пользуются числом l, представляющим отношение

---

* Если все компоненты раствора равноправны и ни один из них не может быть назван растворителем, то все величины $\Delta\bar{H}_i$ можно называть как дифференциальными энтальпиями разбавления раствора данным компонентом, так и дифференциальными энтальпиями растворения данного компонента в растворе. Обозначив через $\bar{H}_i^0$ энтальпию 1 моль чистого i-го компонента, а через $\Delta\bar{H}_i$ энтальпию 1 моль этого компонента в растворе (т. е. его парциальную молярную энтальпию), можно записать

$$\Delta\bar{H}_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0.$$

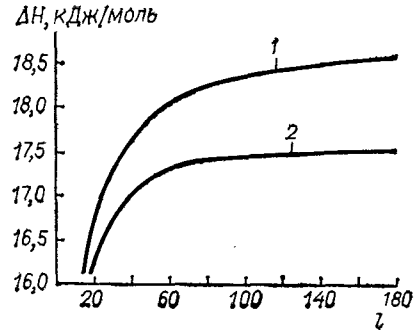


Рис. VI. 2. Зависимость интегральной энтальпии растворения KCl от разбавления *l* при 18 (*1*) и 25 (*2*) °С

числа моль растворителя (воды) к числу моль растворенного вещества (соли):

$$l = m_{H_2O}/m_c. \qquad \text{(VI.126)}$$

На рис. VI. 2 представлена зависимость интегральных энтальпий растворения KCl от числа *l*.

Энтальпии нейтрализации и диссоциации. Установлено, что нейтрализация в разбавленных водных растворах 1 г-экв любой сильной кислоты любым сильным основанием всегда сопровождается одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, равным (с незначительными отклонениями) — 55 900 Дж/г-экв при 25 °С или — 57 320 Дж/г-экв при 18 °С.

Этот факт подтверждает полную диссоциацию сильных электролитов в разбавленных водных растворах. Действительно, реакцию нейтрализации раствора HCl раствором NaOH в предположении полной диссоциации можно записать так:

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O,$$

т. е. реакция фактически сводится к образованию молекулы воды из ионов H^+ и OH^-, а ионы Na^+ и Cl^- остаются неизменными. То же самое происходит при нейтрализации любого сильного основания любой сильной кислотой. Наличие гидратных оболочек у ионов H^+ и OH^- не меняет существа дела.

При нейтрализации в разбавленных водных растворах слабой кислоты сильным основанием или, наоборот, слабого основания сильной кислотой тепловой эффект при 25 °С уже не будет равен — 55 900 Дж/г-экв, так как нейтрализация одновременно сопровождается диссоциацией слабой кислоты или слабого основания на ионы.

Энтальпия диссоциации $\Delta H_{дисс}$ — это изменение энтальпии, сопровождающее распад 1 моль электролита на ионы. Энтальпии диссоциации разных слабых кислот и оснований различны как по значению, так и по знаку. Поэтому энтальпия нейтрализации в этих случаях будет неодинакова. Так, энтальпию диссоциации слабой кислоты рассчитывают по уравнению

$$\Delta H_{дисс} = \Delta H_{слаб} - \Delta H_{сильн}, \qquad \text{(VI. 127)}$$

где $\Delta H_{слаб}$ и $\Delta H_{сильн}$ — энтальпии нейтрализации слабой и сильной кислот одним и тем же сильным основанием (табл. VI. 1).

Энтальпия гидратообразования. Энтальпия гидратообразования $\Delta H_{гидр}$ — это изменение энтальпии в процессе присоединения кристаллизационной воды к безводной соли. Ее опреде-

Таблица VI.1. **Энтальпии нейтрализации сильных и слабых кислот сильными основаниями при 18 °С**

Кислота	Основание	$\Delta H_{\text{нейтр}}$, Дж/г-экв	$\Delta H_{\text{дисс}}$, Дж/г-экв
HCl	KOH	—57 320	—
HCl	NaOH	—57 320	—
HBr	NaOH	—57 320	—
HNO_3	NaOH	—57 320	—
CH_3COOH	KOH	—56 060	+1 260
$CHCl_2COOH$	KOH	—62 050	—4 730
H_3PO_4	KOH	—62 050	—4 730
HF	KOH	—68 070	—10 750

ляют, пользуясь законом Гесса, по разности интегральных энтальпий растворения кристаллогидрата и безводной соли, взятых в таких количествах, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию.

Например

$$CuSO_4 + (n+5)H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot (n+5)H_2O; \qquad \Delta H_1;$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + nH_2O = CuSO_4 \cdot (n+5)H_2O; \qquad \Delta H_2.$$

Вычитание второго равенства из первого дает:

$$CuSO_4 + 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O; \qquad \Delta H_{\text{гидр}}$$

и

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_1 - \Delta H_2. \qquad \text{(VI.128)}$$

Калориметры. Различают два основных типа калориметров: с постоянной (изотермические) и переменной температурой. К первому типу относятся калориметры с плавящимся твердым веществом (например, льдом) и с испаряющейся жидкостью. В этих калориметрах во время опыта температура не меняется, так как вся теплота, сообщаемая калориметру, идет на изменение агрегатного состояния вещества (плавление льда, испарение жидкости), которое является в этом случае главной частью калориметрической системы.

Калориметры второго типа характеризуются изменением температуры во время опыта, причем часть теплоты, подлежащей измерению, расходуется на теплообмен с окружающей средой. Теплообмен искажает истинные результаты опыта. Он должен быть учтен либо устранен. В соответствии с этим применяют калориметры:

адиабатические, в которых температура оболочки поддерживается равной температуре калориметра, что исключает теплообмен с окружающей средой;

дифференциальные, устройство которых позволяет не учитывать поправки на теплообмен. Калориметр состоит из двух совершенно одинаковых частей: одна служит для проведения исследуемого экзотермического процесса, а другая — для нагре-

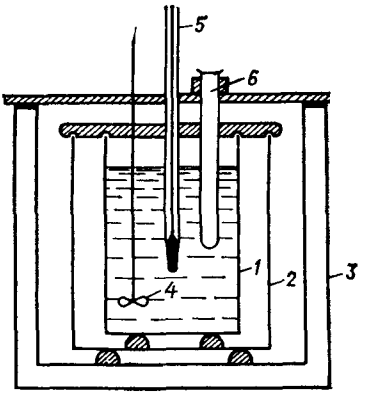


Рис. VI. 3. Принципиальная схема калориметрической установки.

1 — латунный калориметрический стакан; *2* — наружный латунный стакан; *3* — изотермическая оболочка (латунный бак); *4* — мешалка; *5* — термометр Бекмана; *6* — пробирка с исследуемым веществом.

вания электрическим током до температуры, равной температуре первой части установки. Тогда количество теплоты, выделившейся в результате процесса в первой части калориметра, эквивалентно электрической энергии, затраченной на нагревание второй его части;

калориметры с изотермической оболочкой, позволяющие точно учитывать поправку на теплообмен.

В студенческих практикумах обычно пользуются калориметром с изотермической оболочкой. Этот вариант калориметра, несмотря на простоту устройства, позволяет получать при тщательной работе хорошо воспроизводимые результаты.

Каждый калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и оболочки. Калориметрической системой называется совокупность тех частей калориметра, между которыми должна распределяться вся теплота, подлежащая измерению. В описываемом ниже калориметре калориметрическая система включает:

калориметрическую жидкость (например, раствор соли);

калориметрический стакан, мешалку, термометр и другие приборы, помещенные в калориметрическую жидкость.

На рис. VI. 3 изображен простейший калориметр с изотермической оболочкой. Латунный калориметрический стакан *1*, служащий для проведения изучаемого процесса, вставлен в наружный латунный стакан *2* на подставке из материала с малой теплопроводностью. Стакан *2* помещен в латунный бак *3*, наполненный водой и представляющий изотермическую оболочку.

Для уменьшения потерь теплоты на излучение все металлические части калориметра должны быть тщательно отполированы и отникелированы. С этой же целью стаканы *1*, *2* и бак *3* закрываются крышками из теплоизолирующего материала, в которых делают отверстия для мешалки *4*, приводимой в движение мотором, термометра Бекмана *5*, пробирки *6* с исследуемым веществом (мешалка необходима для быстрого приведения всех частей калориметра в тепловое равновесие).

Тепловой эффект процесса, изучаемого в калориметре, рассчитывают по уравнению:

$$Q = \Delta t C, \qquad \text{(VI.129)}$$

где Δt — изменение температуры (в градусах) калориметрической системы в результате процесса; C — тепловое значение калориметрической системы (в

Дж, кал), т. е. количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1 градус.

Следовательно, калориметрический опыт сводится к измерению двух величин: Δt и теплового значения системы C.

Определение теплового значения калориметрической системы. Тепловое значение калориметрической системы можно рассчитать как сумму теплоемкостей составных частей, участвующих в теплообмене:

$$C = Gc + c_к, \qquad \text{(VI. 130)}$$

где G — масса калориметрической жидкости (раствор соли) после проведения калориметрического опыта; c — удельная теплоемкость калориметрической жидкости; $c_к$ — тепловое значение калориметра.

Величину c находят из таблиц или определяют экспериментально. Тепловое значение калориметра $c_к$ рассчитывают по следующему уравнению:

$$c_к = g_1c_1 + \sum q_ic_i + \omega, \qquad \text{(VI. 131)}$$

где q_i и c_i — масса и удельная теплоемкость материала калориметрического стакана; Σq_ic_i — сумма произведений тех же величин для всех приборов, погруженных в калориметрическую жидкость; ω — теплоемкость погруженной части термометра Бекмана.

Этот способ определения теплового значения калориметра неточен, так как в расчет введена полная масса деталей калориметра, тогда как в действительности части этих деталей, выступающие над калориметрической жидостью, не нагреваются до температуры опыта. Следовательно, по уравнению (VI. 131) получаются завышенные тепловые значения калориметра. Способ расчета обычно применяют при измерениях, когда допустимая ошибка составляет несколько процентов.

При более точных измерениях тепловое значение калориметра определяют экспериментально, вводя в систему точно известное количество теплоты и измеряя соответствующее повышение температуры калориметра. Источником вводимой теплоты служит электрический ток, нагревающий систему, или реакция с известным тепловым эффектом (сжигание бензойной кислоты в калориметрической бомбе, растворение соли).

Удобно определять тепловое значение калориметра по энтальпии растворения ΔH_l^t хлорида калия, поскольку этот процесс хорошо изучен в широком интервале концентраций и при различных температурах.

В результате графического интерполирования зависимостей, приведенных на рис. VI. 2 можно получить с достаточной точностью любое значение ΔH_l^t в интервале температур 18—25 °С и значений $l = 20$—200. Для этого достаточно знать зависимость ΔH_l^t от температуры. Производную $d\,\Delta H_l^t/dT$ можно принять постоянной для каждого заданного значения l, поскольку теплоемкости H_2O и разбавленных растворов KCl при колебаниях температуры от 18 до 25 °С изменяются одинаково и очень

мало. Поэтому для промежуточных температур значения ΔH_l^t находят линейным интерполированием величин ΔH_l^{18} и ΔH_l^{25}, отвечающих данному значению l.

Пример. Допустим, что при определении теплового значения калориметра в калориметрическую жидкость (воду), имеющую температуру 20 °С, добавлено g г KCl. Температура калориметрической жидкости при растворении соли понизилась до 19,2 °С, а полученный раствор имеет значение $l = 75$. Изменение энтальпии Δh_l и сопровождающее растворение g г соли в данном количестве воды, находят следующим образом. Определяют графически молярные значения ΔH_{75}^{18} и ΔH_{75}^{25} с погрешностью, не превышающей +0,08 кДж/моль, и, интерполируя их, находят ΔH_{75}^{20}, отвечающее начальному значению температуры (20 °С) калориметрической жидкости.

Значение Δh_l находят по уравнению:

$$\Delta h_l = \Delta H_{75}^{20}\, g/M_{KCl}, \qquad \text{(VI. 132)}$$

где M_{KCl} — молекулярная масса KCl.

Согласно равенствам (VI. 129) и (VI. 130) получаем:

$$\Delta h_l = \Delta t C = \Delta t\,(Gc + c_к). \qquad \text{(VI. 133)}$$

Это уравнение * позволяет найти неизвестную величину $c_к$. Определять тепловое значение калориметра необходимо не менее двух раз, причем вторую навеску соли можно вводить в тот же раствор. Расчет значения Δh_2, которое в этом случае есть промежуточная энтальпия растворения, производят по закону Гесса. Пусть при растворении первой навески m_1 моль получено значение Δh_1. При растворении двух навесок $(m_1 + m_2)$ моль одновременно должно быть получено значение Δh_3.

$$H_2O + m_1KCl \longrightarrow m_1KCl_{H_2O}; \qquad \Delta h_1;$$

$$H_2O + (m_1 + m_2)KCl \longrightarrow (m_1 + m_2)KCl_{H_2O}; \qquad \Delta h_3;$$

Вычитая первое равенство из второго, получаем:

$$m_2KCl \longrightarrow m_2KCl_{H_2O}; \quad \Delta h_3 - \Delta h_1 = \Delta h_2. \qquad \text{(VI. 134)}$$

Значение $c_к$, найденное по энтальпии растворения соли, значительно точнее и меньше, чем рассчитанное по уравнению (VI. 131).

Необходимо иметь в виду, что значение $c_к$ зависит от количества калориметрической жидкости, поэтому для опытов с исследуемой солью необходимо брать то же количество воды, что и при определении теплового значения калориметра.

Проведение калориметрического опыта. *I. Тепловое значение калориметрической системы определяют по энтальпии растворения* KCl. Вначале определяют тепловое значение $c_к$ калориметра по тепловому эффекту растворения KCl. Для этого во взвешенный калориметрический стакан наливают 700 мл воды комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,1 г. Массу воды находят по разности, вводя поправку на массу вытесненного водой воздуха.

---

* В уравнение (VI. 133) входит теплоемкость раствора соли: поэтому значение Δh_l следует отнести к температуре начала опыта (20 °С). Если вместо c использовать сумму теплоемкостей исходных веществ (воды и соли), то Δh_l следует относить к конечной температуре опыта (19,2 °С), и, следовательно, для расчета Δh_l из равенства (VI. 132) необходимо графически найти значение $\Delta H_{75}^{19,2}$.

В пробирку насыпают высушенный при 110 °С тщательно измельченный препарат KCl из расчета ≈2 г соли на каждые 100 мл воды, а затем взвешивают с точностью до 0,01 г и закрывают пробкой. После окончания опыта взвешивают пробирку и по разности находят точную массу растворенной соли.

Собирают калориметрическую установку (см. рис. VI.3). Термометр Бекмана * устанавливают так, чтобы при погружении его в калориметрическую жидкость уровень ртути оставался в верхней части шкалы. Такая установка удобна для проведения эндотермических опытов. Термометр закрепляют в калориметре так, чтобы шарик находился значительно ниже уровня жидкости, но достаточно далеко от лопастей мешалки.

Перед включением мотора мешалки необходимо несколько раз провернуть мешалку вручную и убедиться, что лопасти ее не задевают частей калориметра. На пробирку с солью насаживают широкую пробку так, чтобы после помещения пробирки в отверстие крышки калориметра соль находилась не выше уровня жидкости. После того, как калориметрическая установка собрана и проверена, включают мотор мешалки и с помощью реостата добиваются достаточного, но не слишком интенсивного перемешивания калориметрической жидкости. Частота вращения мешалки должна быть одинаковой во всех опытах.

Вследствие небольшой разницы температур воздуха и калориметра между ними возникает теплообмен, приводящий к изменению конечной температуры калориметрической жидкости и искажающий истинное изменение температуры во время проведения калориметрического опыта. Для учета теплообмена и определения истинного изменения температуры весь калориметрический опыт делят на три периода:

предварительный период, продолжающийся 10—15 мин;
главный период — время протекания изучаемого процесса;
заключительный период, продолжающийся 10—15 мин.

Температуру и время начинают регистрировать после того, как установился равномерный ход температуры, т. е. за равные промежутки времени температура изменяется почти одинаково. Температуру записывают через каждую минуту с точностью ±0,002°, отсчитывая ее по термометру Бекмана, слегка ударяя по нему. Для точности при отсчетах пользуются лупой. По истечении 10—15 мин равномерного хода температуры записывают последний отсчет, вынимают пробирку с солью и высыпают соль (за 2—3 с) в освободившееся отверстие, которое затем закрывают заранее приготовленной пробкой.

Момент введения соли в калориметр отмечают как начало главного периода. Первые отсчеты температуры в главном периоде (один-два) можно пропустить, однако количество пропусков необходимо учесть при построении графика время—

---

* Описание устройства термометра Бекмана и приемов работы с ним изложено в разд. V. 11.3.

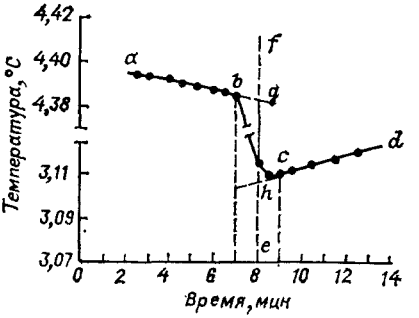


Рис. VI. 4. Графическое определение истинного изменения температуры Δt в калориметрическом опыте.

температура (рис. VI. 4). Растворение соли заканчивается обычно за 1—2 мин. В это время температура резко понижается, а затем вновь устанавливается равномерный ее ход.

Первый отсчет во вновь установившемся равномерном ходе температуры принимают за конец главного периода. На графике температура — время этому моменту отвечает точка, ложащаяся первой на прямую, проходящую через все точки заключительного периода. В заключительном периоде температуру регистрируют в течение 10—15 мин через каждую минуту. После опыта измеряют температуру калориметрической жидкости, что необходимо для расчета ΔH_t^t.

Истинное изменение температуры Δt во время калориметрического опыта (с учетом поправки на теплообмен) определяют графически следующим образом (см. рис. VI. 4). На миллиметровой бумаге строят график время — температура, по оси ординат наносят отсчеты температуры в масштабе 0,01 °С — 2—5 мм, а по оси абсцисс — время. Для удобства построения графика на оси ординат можно сделать разрыв.

Если в предварительном и заключительном периодах установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов отвечает прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена.

Рис. VI. 4 соответствует эндотермическому процессу растворения соли. Предварительному периоду отвечает прямая *ab*, заключительному — прямая *cd*. Из точек *b* и *c*, отвечающих началу и концу главного периода, опускают перпендикуляры на ось абсцисс. Из средней точки главного периода *e* восстанавливают перпендикуляр *ef*. Приближенно можно считать, что теплообмен в первой половине главного периода тот же, что и в предварительном периоде и поэтому можно экстраполировать прямую *ab* до пересечения с перпендикуляром *ef*. Аналогичное предположение относительно второй половины главного периода позволяет экстраполировать прямую *cd* до пересечения с *ef*. Отрезок *gh* перпендикуляра *ef*, полученный в результате пересечения перпендикуляра с продолжениями прямых *ab* и *cd*, дает истинное изменение температуры с учетом поправки на теплообмен *. Из рис. VI. 4 видно, что точность определения Δt зависит от продолжительности главного периода. Поэтому для получения удовлетворительных

* Более точно величину Δt определяют аналитическим расчетом.

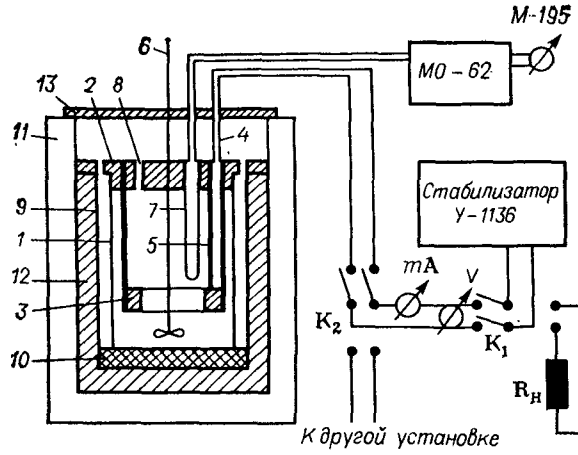


Рис. VI. 5. Схема калориметрической установки:

1 — латуниый калориметрический стакан; *2* — крышка; *3* — кольцеобразный нагреватель; *4* — провода; *5* — трубка с проводами от нагревателя; *6* — мешалка; *7* — термистор в металлической трубке; *8* — отверстие для засыпки вещества; *9* — латунный сосуд; *10* — теплоизолирующая подставка; *11* — оболочка калориметра; *12* — теплоизоляция; *13* — крышка.

результатов на калориметрах данного типа время главного периода не должно превышать 2—4 мин.

По формуле (VI. 133) рассчитывают величину $c_к$. Определение $c_к$ производят повторно: вводят новую навеску соли в тот же раствор или проводят опыт с новой порцией воды.

II. Тепловое значение калориметрической системы определяется по электрическому эквиваленту. На рис. VI. 5 представлен вариант установки для калориметрических измерений. Латуниый стакан для растворения *1*, емкостью $\approx$600 мл, закрыт полиэтиленовой крышкой *2*, на которой укреплен кольцеобразный нагреватель *3*. Провода *4* от него выходят наружу через трубку *5*. Через отверстия в крышке *2* вставлена мешалка *6* из тонкой проволоки и термистор *7* в металлической трубке. В крышке *2* имеется отверстие *8* для засыпки соли. Стакан *1* помещен в большой латунный сосуд *9* на теплоизолирующей подставке *10*. Сосуд *9* изолирован от оболочки калориметра *11* с двойными стенками теплоизоляцией *12*. Сверху калориметр закрыт разъемной крышкой *13*.

Изменение температуры регистрируется термистором — полупроводниковым термочувствительным сопротивлением. В работе использован термистор ММТ-1, представляющий собой столбик, спрессованный из смеси окислов меди и марганца. Применение термисторов удобно для точного измерения малых разностей температур, так как при выборе схемы с высокочувствительным зеркальным гальванометром термистором легко можно регистрировать изменение температуры порядка 10^{-4} градуса. Зависимость сопротивления термистора от температуры

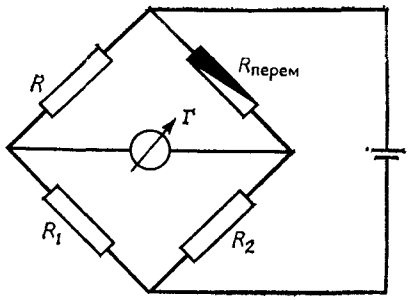


Рис. VI. 6. Принципиальная схема моста постоянного тока.

выражается уравнением: $R = A\exp(B/T)$, где A и B — константы для данного типа термистора. Дифференцируя это соотношение по температуре, находим температурный коэффициент α сопротивления термистора: $\alpha = (dR/dT)/R = -B/T^2$. Для термистора ММТ-1 α отрицателен и составляет при комнатной температуре 3—4 % от значения R при изменении температуры на 1 градус.

Сопротивление термистора R измеряют с помощью моста постоянного тока типа МО-62, принципиальная схема которого приведена на рис. VI. 6. Компенсация сопротивления термистора (гальванометр показывает отсутствие тока) достигается при условии $R_1/R_2 = R/R_{\text{перем}}$. Соотношение плеч R_1/R_2 задается с помощью специального курбеля моста и измерения обычно проводят при $R_1/R_2 = 10$.

Измерения сопротивления термистора, как и измерения температуры термометром Бекмана, проводят непрерывно в течение предварительного, главного и заключительного периодов работы. Истинное изменение значения ΔR в главном периоде калориметрического опыта определяют графическим интерполированием. Значение ΔR пропорционально Δt. Следовательно, ΔR представляет собой изменение температуры, измеренное в условных единицах, и $\Delta t = \beta \Delta R$, где коэффициент β можно определить экспериментально и по приведенному соотношению рассчитать Δt. В тех случаях, когда при определении теплового значения калориметрической системы измерения Δt производят в тех же условных единицах, что и в основном калориметрическом опыте, пересчет ΔR на Δt не требуется, так как множитель β одинаков и его можно сократить.

Тепловое значение калориметрической системы определяют, вводя в систему точно известное количество теплоты с помощью электрического тока. Для этого используют нагреватель *3*, который питается током от стабилизатора напряжения У-1136 или аккумулятора. Нагреватель включают через два ключа K_1 и K_2: первый K_1 служит для переключения стабилизатора на нагрузочное сопротивление $R_н$ или на цепь нагревателей калориметров, а второй служит для переключения питающего напряжения последовательно на одну или другую работающую установку. В цепь нагревателя *3* включен миллиамперметр для измерения силы тока, параллельно включен вольтметр для измерения напряжения на зажимах нагревателя.

Тепловое значение калориметрической системы C рассчитывается из соотношения:

$$Q = iv\tau = C\,\Delta t, \qquad \text{(VI. 135)}$$

где i — сила тока, А; v — напряжение, В; τ — время, с.

Тепловое значение системы, выраженное в условных единицах, можно представить так:

$$C_{усл} = \frac{Q}{\Delta R} = \frac{iv\tau}{\Delta t/\beta} \qquad \text{(VI. 136)}$$

Видно, что $C_{усл} = C\beta$.

Если в процессе растворения вещества (соли) измерено изменение температуры в условных единицах ($\Delta R_р$) и известно $C_{усл}$, то тепловой эффект (энтальпию) растворения вещества можно рассчитать так:

$$Q_р = C\,\Delta t_р = C_{усл}\,\Delta R_р. \qquad \text{(VI. 137)}$$

т. е. коэффициент β сокращается. Следовательно, измерение Δt в условных единицах не сказывается на конечном результате определения теплового эффекта.

Для точного измерения (до пятой значащей цифры) сопротивления термистора к мосту постоянного тока МО-62 подключают высокочувствительный зеркальный гальванометр (например, М-195). При работе с таким прибором, чувствительностью порядка 10^{-9} А, требуется соблюдение ряда предосторожностей. Перед подключением гальванометра к зажимам моста с индексом ГН (гальванометр наружный) необходимо переключить тумблер панели моста на индекс ГВ (гальванометр внутренний), при этом рукоятка регулировки чувствительности ГН должна стоять на индексе «арретир». Не переключая тумблер на индекс ГН, необходимо предварительно проверить положение светового указателя на нулевом делении шкалы гальванометра. Для этого переводят рукоятку регулировки чувствительности гальванометра на число «100» (наименьшая чувствительность). Если световой указатель находится не на нуле шкалы, его выводят на нуль, вращая регулятор (маховик) на правой боковой стенке гальванометра.

Первые измерения сопротивления термисторов проводят с помощью ГВ. Его включают, нажимая на кнопку моста с обозначением «грубо». Вращая курбели моста, выводят стрелку гальванометра на нуль. Затем включают кнопку «точно» и продолжают подбор сопротивлений. После достижения необходимых значений сопротивления (стрелка гальванометра стоит на нуле), кнопку «точно» закрепляют во включенном положении, затем переключают тумблер панели моста на индекс ГН, т. е. включают наружный гальванометр (рукоятка чувствительности гальванометра должна стоять на числе «100»). При работе необходимо внимательно следить, чтобы световой указатель не уходил далеко от нулевого деления шкалы. Вращая курбели

моста, выводят световой указатель на нулевое деление. Затем увеличивают чувствительность гальванометра, переключая рукоятку гальванометра на число 10. Проводят компенсацию сопротивления термистора, и переключают рукоятку на цифру «1», соответствующую максимальной чувствительности гальванометра. На этой чувствительности сопротивление измеряется до пятой значащей цифры через каждую минуту.

Перед проведением главного периода калориметрического опыта (всыпание соли в воду, или включение нагревателя калориметра) необходимо арретировать наружный гальванометр и переключить тумблер моста на индекс ГВ. После этого первые измерения проводят с помощью ГВ. По достижении устойчивой компенсации сопротивления термистора (стрелка гальванометра стоит на нуле) переходят к работе с ГН. После окончания заключительного периода калориметрического опыта (окончание измерений) необходимо арретировать ГН и переключить тумблер моста на внутренний гальванометр.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться со схемой установки и монтажом отдельных узлов.
2. Установить, какое напряжение сети необходимо для питания наружного гальванометра, моста сопротивления, мотора мешалки.
3. Включить аккумулятор на балластное сопротивление и следить, чтобы он не оставался без нагрузки в то время, когда нагреватель калориметра не работает.
4. Отвесить в калориметрический стакан ≈ 500 г воды комнатной температуры, поместить в стакан нагреватель, термистор, мешалку, закрыть сосуд крышкой.
5. Поставить стакан в гнездо калориметрической оболочки. Включить мешалку и отрегулировать частоту ее вращения с помощью реостата. Через 7—10 мин после включения мешалки можно проводить калориметрический опыт.
6. Взвесить необходимую навеску вещества (соли).
7. Проведение калориметрического опыта — вначале измерения сопротивления термистора проводят с ГВ, затем более точно — до пятой значащей цифры — с ГН. После установления линейной зависимости от времени делают еще около 10—12 измерений через каждую минуту. Не выключая секундомера, после последнего измерения быстро переключают тумблер на индекс ГВ, арретируют ГН и всыпают в калориметрический стакан навеску соли. Через 2—3 мин начинают вновь делать измерения, вначале грубо, используя ГВ, затем точно. В заключительном периоде калориметрического опыта, который начинается после установления линейной зависимости сопротивления термистора от времени, делают еще 10—12 измерений; заключительный период вышеприведенного калориметрического

опыта может быть использован как предварительный период последующего калориметрического опыта по определению теплового значения системы. Для этого после последнего измерения сопротивления переключают тумблер на индекс ГВ, арретируют ГН и включают нагреватель, записывая точно время включения по секундомеру.

Порядок включения нагревателя —

— сначала включают ключ K_2, затем включают нагреватель ключом K_1 (когда нагреватель не работает, ключ K_2 разомкнут, ключ K_1 переключен на нагрузочное сопротивление $R_н$). Через несколько минут работы * нагреватель выключают, записывая время. Во время работы нагревателя регистрируют силу тока и напряжение в цепи. Через 1—2 мин после выключения нагревателя продолжают измерения сопротивления термистора: вначале грубо («ГВ»), затем более точно, переходя на ГН. В заключительном периоде делают, как обычно, 10—12 измерений (после окончания опыта необходимо арретировать ГН и переключить тумблер панели моста на индекс ГВ).

8. Графической интерполяцией определяют $\Delta R_р$ и ΔR калориметрических опытов. Рассчитывают $C_{усл}$ и $Q_р$ по формулам (VI. 136) и (VI. 137):

$$C_{усл} = iv\tau/\Delta R \quad \text{и} \quad Q_р = C_{усл}\,\Delta R_р.$$

Пересчитывают тепловой эффект на 1 г навески соли или на 1 моль.

9. Рассчитывают разбавление раствора l по соотношению (VI. 126).

Работа 1. Определение интегральной энтальпии растворения соли. Отвешивают указанное преподавателем количество изучаемой соли с точностью до 0,01 г. Опыт проводят как описано выше. Рассчитывают $Q_р$ и ΔH, которая связана с $Q_р$ соотношением $\Delta H = Q_р/m$, где m — число моль растворенной соли.

Работа 2. Определение энтальпии нейтрализации. Во взвешенный калориметрический стакан наливают 100 мл 1 н. NaOH и добавляют 600 мл H_2O. Взвешиванием определяют массу раствора. Количество кислоты рассчитывают так, чтобы после нейтрализации оставался небольшой избыток щелочи. Кислоту наливают в пробирку для калориметрических измерений, взвешивают с точностью до 0,01 г, закрывают пробкой и помещают в калориметр. Опыт проводят как описано выше. По окончании предварительного периода пробирку вынимают из калориметра и кислоту осторожно выливают в калориметрическую жидкость. После окончания опыта пробирку тщательно вытирают от приставших снаружи капель воды и взвешивают повторно. Массу кислоты определяют по разности двух взвешиваний.

---

* Продолжительность работы нагревателя должна быть такой, чтобы тепловые эффекты описываемых калориметрических опытов были близки по абсолютным значениям. Это необходимо для получения достаточной точности измерений.

Добавление кислоты к щелочи сопровождается тепловым эффектом, представляющим результат сложения трех величин, а именно, энтальпий: нейтрализации кислоты щелочью; разбавления щелочи водой, вносимой вместе с кислотой, и разбавления кислоты водой.

Второе слагаемое очень мало, так как щелочь была уже сильно разбавлена, и им можно пренебречь. Третье может составлять несколько процентов от измеряемой энтальпии нейтрализации, и его необходимо учесть. Для этого в калориметрический стакан помещают 700 мл H_2O и взвешивают. В пробирке отвешивают точно такое же количество кислоты и проводят опыт аналогично предыдущему. Полученную энтальпию разбавления кислоты водой $\Delta h_{\text{разб}}$ вычитают из суммарного теплового эффекта, полученного в первом опыте. Разность дает энтальпию нейтрализации: $\Delta h_{\text{н}} = \Delta h_{\text{сумм}} - \Delta h_{\text{разб}}$.

Полученную энтальпию нейтрализации $\Delta h_{\text{н}}$ относят к 1 г исследуемой кислоты и получают значение удельной энтальпии нейтрализации $\Delta \bar{h}_{\text{н}}$:

$$\Delta \bar{h}_{\text{н}} = \Delta h_{\text{н}}/g,$$

где g — масса кислоты, г.

Работа 3. Определение энтальпии гидратообразования. Навески безводной соли и кристаллогидрата рассчитывают так, чтобы при растворении массовые количества и концентрации образовавшихся растворов были одинаковы. Опыт проводится, как описано выше. Энтальпию гидратообразования рассчитывают по закону Гесса.

VI. 5.2. Распределение карбоновых кислот между двумя несмешивающимися жидкими фазами

В трехкомпонентной двухфазной системе распределение k-го компонента между двумя жидкими фазами определяется условиями равновесия

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}. \qquad \text{(VI.138)}$$

При T, $p = \text{const}$ из условий (VI.138) следует: $\mu_k^{\circ(1)} + RT \ln a_k^{(1)} = \mu_k^{\circ(2)} + RT \ln a_k^2$ или:

$$\ln \left[a_k^{(2)}/a_k^{(1)}\right] = \left[\mu_k^{\circ(1)} - \mu_k^{\circ(2)}\right]/RT \quad \text{и} \quad a_k^{(2)}/a_k^{(1)} = K_m = \text{const}\ (T,\ p), \qquad \text{(VI.139)}$$

где $\mu_k^{\circ(1)}$ и $\mu_k^{\circ(2)}$ — стандартные химические потенциалы k-го компонента в 1- и 2-й фазах: $a_k^{(1)}$ и $a_k^{(2)}$ — активности компонента в соответствующих фазах.

Пусть 1-й фазой является водный раствор карбоновой кислоты (например, уксусной, пропионовой и т. д.), а 2-й — раствор карбоновой кислоты в гептане или в бензоле, четыреххлористом углероде, хлористом бутиле и др. При таком выборе жидкостей 1-ю фазу называют водной, а 2-ю — органической.

Карбоновые кислоты склонны к образованию прочных димеров в малополярных растворителях. Поэтому термодинамические свойства органической фазы будут определяться размерами и взаимодействием трех видов частиц: мономера карбоновой кислоты RCOOH, димера $(RCOOH)_2$ и молекул растворителя.

Рассмотрим связь между химическим потенциалом карбоновой кислоты как компонента органического раствора с химическим потенциалом мономера карбоновой кислоты в том же растворе. Если обозначить через μ_k и n_k химический потенциал и общее число моль кислоты в органическом растворе, через $\mu_м$ и $n_м$, $\mu_д$ и $n_д$ — химические потенциалы и числа моль ее мономеров и димеров, и через $\mu_р$ и $n_р$ — химический потенциал и число моль растворителя, то очевидно, что:

$$n_k = n_м + 2n_д, \tag{VI. 140}$$

полный дифференциал энергии G при T, $p = \text{const}$ будет иметь вид:

$$dG = \mu_м\, dn_м + \mu_д\, dn_д + \mu_р\, dn_р. \tag{VI. 141}$$

Условие равновесия реакции димеризации имеет вид:

$$2\mu_м = \mu_д. \tag{VI. 142}$$

С учетом условий (VI. 140) и (VI. 142) уравнение (VI. 141) преобразуется к виду:

$$dG = \mu_м\, dn_м + \mu_м \cdot 2dn_д + \mu_р\, dn_р = \mu_м\, dn_k + \mu_р\, dn_р. \tag{VI. 143}$$

С другой стороны, для бинарной системы при T, $p = \text{const}$

$$dG = \mu_k\, dn_k + \mu_р\, dn_р. \tag{VI. 144}$$

Уравнения (VI. 143) и (VI. 144) должны быть тождественны при любых значениях dn_k и dn_p. Последнее возможно только тогда, когда:

$$\mu_м = \mu_k. \tag{VI. 145}$$

Таким образом, химический потенциал компонента в целом равен химическому потенциалу его мономера.

Выберем в качестве стандартного состояния карбоновой кислоты, а также мономеров и димеров такой раствор, который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. В последнем вся карбоновая кислота находится в виде мономера. Это значит, что стандартные химические потенциалы мономера и карбоновой кислоты в целом равны друг другу:

$$\mu_м^{\circ(2)} = \mu_k^{\circ(2)}. \tag{VI. 146}$$

В достаточно разбавленных реальных растворах, когда $n_р \gg n_k$, каждая из частиц RCOOH и $(RCOOH)_2$ окружена в среднем большим числом молекул растворителя. Следовательно, можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием мо-

лекул RCOOH друг с другом и с молекулами димера в разбавленных растворах. Отсутствие указанного взаимодействия означает, что

$$a_{\text{м}}^{(2)} = c_{\text{м}} \quad \text{и} \quad a_{\text{д}}^{(2)} = c_{\text{д}}, \tag{VI. 147}$$

где $c_{\text{м}}$ и $c_{\text{д}}$ — концентрации мономеров и димеров в органической фазе, M; $a_{\text{м}}^{(2)}$ и $a_{\text{д}}^{(2)}$ — активности мономеров и димеров.

Из тождества (VI. 145) с помощью соотношений (VI. 146) и (VI. 147) находим

$$RT \ln a_k^{(2)} = \mu_{\text{м}}^{\circ(2)} + RT \ln a_{\text{м}}^{(2)} - \mu_k^{\circ(2)} = RT \ln c_{\text{м}} \tag{VI. 148}$$

или $a_k^{(2)} = c_{\text{м}}$, т. е. активность карбоновой кислоты в органической фазе численно равно концентрации ее мономера.

В разбавленных растворах концентрация мономеров может быть найдена по определенной на опыте общей концентрации кислоты ($c_{\text{к}}$) в органической фазе с помощью закона действующих масс:

$$K_{\text{д}} = c_{\text{д}}/c_{\text{м}}^2 = \left[c_{\text{к}} - c_{\text{м}}\right]^{1/2}/c_{\text{м}}^2, \tag{VI. 149}$$

где $K_{\text{д}}$ — константа димеризации карбоновой кислоты.

Из уравнения (VI. 149) получаем

$$c_{\text{м}} = a_{\text{к}}^{(2)} = \frac{1}{4K_{\text{д}}}\left(\sqrt{1 + 8K_{\text{д}}c_{\text{к}}} - 1\right),$$

что вместе с уравнением (VI. 139) дает:

$$K_{\text{м}} = \frac{1}{a_k^1 \cdot 4K_{\text{д}}c_{\text{в}}}\left(\sqrt{1 + 8K_{\text{д}}c_{\text{к}}} - 1\right). \tag{VI. 150}$$

Определяемой на опыте величиной является коэффициент распределения:

$$\alpha = c_{\text{к}}/c_{\text{в}},$$

где $c_{\text{в}}$ — общая концентрация (M) раствора карбоновой кислоты в водной фазе.

Экспериментально установлено, что $a_{\text{к}}^{(1)} = c_{\text{в}}$ для всех $c_{\text{в}} \leqslant \leqslant 3M$. Для этих условий из уравнения (VI. 150) получаем

$$K_{\text{м}} = {}^1/_4 K_{\text{д}}c_{\text{в}}\left(\sqrt{1 + 8K_{\text{д}}\alpha c_{\text{в}}} - 1\right)$$

или

$$(4K_{\text{м}}K_{\text{д}}c_{\text{в}} + 1)^2 = 1 + 8K_{\text{д}}c_{\text{в}}\alpha, \tag{VI. 151}$$

откуда следует: $\alpha = K_{\text{м}} + 2K_{\text{д}}K_{\text{м}}^2 c_{\text{в}}$.

После контакта водного раствора карбоновой кислоты с органическим растворителем и определения равновесных значений $c_{\text{в}}$ и $c_{\text{к}}$ строят график зависимости $\alpha = f(c_{\text{в}})$. В соответствии с уравнением (VI. 151) это — прямая линия, которая на оси ординат при экстраполяции к $c_{\text{в}} \to 0$ отсечет отрезок, равный константе $K_{\text{м}}$ распределения мономера между органической и водной фазами, а тангенс угла наклона полученной пря-

мой $\operatorname{tg}\beta = 2K_д K_м^2$ и, следовательно, константа равновесия реакции димеризации может быть вычислена по формуле

$$K_д = \operatorname{tg}\beta / 2K_м^2. \qquad \text{(VI. 152)}$$

Исследуя распределение карбоновой кислоты при нескольких $T = \text{const}$, легко вычислить теплоты димеризации и перехода мономера из водной фазы в органическую по уравнению изобары химической реакции:

$$d \ln K/dT = \Delta H/RT^2. \qquad \text{(VI. 153)}$$

Работа 4. Определение константы ассоциации карбоновых кислот.

Порядок проведения опыта. Для определения коэффициента распределения карбоновой кислоты между находящимися в равновесии водным слоем и слоем органического вещества (таковыми могут быть гептан, бензол и другие растворители) необходимо знать концентрацию кислоты в обеих фазах. С этой целью приготовляют несколько (5—6) водных растворов кислоты с предварительно установленной концентрацией в интервале от 0,1 до 3,0 *М*. Небольшие количества таких растворов (10—15 см^3) приводят в контакт с органическим растворителем также в количестве 10—15 см^3.

Необходимое условие получения правильных результатов — установление истинного равновесия между фазами. Поэтому система, состоящая из двух слоев жидкости, должна быть подвергнута тщательному перемешиванию. Наилучшие результаты получаются в том случае, когда для перемешивания фаз применяется шейкер-306, снабженный устройством для термостатирования специальных ампул, заполняемых жидкостью.

При отсутствии шейкера-306 можно проводить перемешивание в пробирках, в которые опущены стеклянные мешалки, соединенные резиновыми переходниками с приводом мотора. Скорость перемешивания в обоих случаях подбирают так, чтобы образовывалась эмульсия одной фазы в другой. Для установления равновесия достаточно 15—30 мин.

Ампулы или закрытые пробками пробирки после перемешивания оставляют в термостате до полного расслоения образовавшейся эмульсии. Полностью расслоившиеся фазы должны быть прозрачными. Как правило, для этого достаточно 30 мин.

Пробу органической фазы отбирают с помощью шприца или специальной пипетки. В небольшую плоскодонную колбу с притертой пробкой наливают 20—30 см^3 дистиллированной воды и взвешивают ее на аналитических весах. Туда же помещают пробу раствора кислоты в органическом растворителе и вновь взвешивают колбу. После перемешивания в колбу добавляют 5—6 капель фенолфталеина и титруют 0,02 н. раствором щелочи. Объем пробы рассчитывают по плотности органического растворителя. Для улучшения условий титрования целесообраз-

но в титруемую жидкость добавлять гомогенизатор (какой-либо спирт) до образования прозрачного раствора.

Наиболее целесообразно проводить определение состава фаз хроматографически. Однако этот метод связан с предварительным подбором условий проведения анализа растворов.

Обработка результатов измерения. Результаты титрования должны быть сведены в таблицу, в которой указываются массы отобранных для анализа проб, объемы раствора щелочи, израсходованной на титрование, концентрации (M) кислоты в органической и водной фазах и коэффициент распределения.

По полученным данным на бумаге с миллиметровой сеткой строят график зависимости α от $c_в$. Экстраполяцией α к $c_в = 0$ находят значение константы $K_м$ распределения мономера между двумя фазами, а по тангенсу угла наклона $\operatorname{tg}\beta$ значение константы $K_д$ равновесия реакции димеризации карбоновой кислоты.

По температурной зависимости констант $K_м$ и $K_д$ определяют тепловые коэффициенты реакций и вычисляют энтропии переноса 1 моль мономера из водной фазы в органическую и образования димера из мономеров.

Глава VII

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

VII. 1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кристалл хлорида натрия, помещенный в воду, растворяется. Если в полученный раствор поместить две металлические пластинки и приложить разность электрических потенциалов, то раствор будет проводить электрический ток. Ток будет также проводить раствор, полученный при растворении в воде газообразного хлороводорода. Способность к переносу электрических зарядов возникает благодаря появлению в растворе подвижных заряженных частиц — ионов. Вещества, образующие *ионные растворы*, а также *ионные расплавы*, называют *электролитами.*

Подобно любым растворам, раствор электролита рассматривают как фазу переменного состава. Это означает, что раствор обладает одинаковыми интенсивными свойствами во всех своих частях и его состав можно менять в некоторых пределах непрерывно. Однородность свойств раствора является следствием равномерного статистического распределения ионов в среде растворителя.

Образование ионов из нейтральных молекул электролита протекает с участием растворителя. Более того, сама возможность появления ионов в растворе зависит от природы растворителя. Тот же газообразный хлороводород, будучи растворен в гексане или бензоле, не проводит электрический ток. Следо-

вательно, хлороводород не распадается на ионы и не является электролитом в названных растворителях. Уксусная кислота в воде диссоциирует частично, а в жидком аммиаке она полностью распадается на ионы.

Об ионизирующей способности растворителя можно судить по электрической проводимости образующегося раствора. Накопленный экспериментальный материал показывает, что наряду с водой хорошо ионизирующими свойствами обладают и другие жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью. Из неорганических жидкостей, кроме уже упомянутого жидкого аммиака, высокой диэлектрической проницаемостью обладают жидкий фтороводород, циановодород и пероксид водорода, из органических — N-замещенные амиды, например, диметилформамид $H{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}N(CH_3)_2$.

При переходе к растворителям с меньшей диэлектрической проницаемостью степень диссоциации электролита в общем случае понижается. Согласно закону Кулона сила электростатического взаимодействия F ионов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости ε среды и квадрату расстояния r между ними:

$$F = q_1 q_2 / 4\pi\varepsilon r^2 = q_1 q_2 / 4\pi\varepsilon_0 D r^2,$$

где D — относительная диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon = \varepsilon_0 D$; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $(8{,}854185 \pm 0{,}000018) \cdot 10^{-12}$ Дж·Кл^2·м$^{-1}$.

Для разноименно заряженных ионов, несущих заряды q_1 и q_2, электростатическое взаимодействие тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость среды. Поэтому в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью свободных ионов мало или нет совсем, поскольку они охотно образуют между собой ассоциаты или вовсе не образуют ионов.

Диэлектрическая проницаемость не является единственной причиной ионизирующего действия растворителя. Внутри ряда гидроксилсодержащих растворителей (вода, алифатические спирты) хорошо просматривается тенденция к уменьшению степени диссоциации по мере уменьшения диэлектрической проницаемости. В начале ряда — в растворах метанола и этанола — наблюдается полная или почти полная диссоциация солей. В то же время в растворах нитрометана ($D = 37$) или ацетонитрила ($D = 37$) некоторые соли ионизируются заметно хуже, хотя диэлектрическая проницаемость у них больше, чем у метанола ($D = 31{,}5$) и этанола ($D = 25$). Второй пример: в жидком циановодороде ($D = 96$) растворимость и ионизация многих электролитов меньше, чем в воде, для которой $D = 81$ (20 °С). Приведенные примеры показывают роль химических взаимодействий между электролитом и растворителем, зависящих от природы как электролита, так и особенно растворителя.

VII. 2. ВОДА И ЕЕ СВОЙСТВА

Вода — важнейший растворитель, и именно это нас более всего интересует. О значении этого химического соединения кислорода с водородом превосходно сказал В. И. Вернадский: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Нет земного вещества — минерала, горной породы, живого тела, которое ее бы не заключало. Все земное вещество... ею проникнуто и охвачено». Свойства воды обуславливают особенности живой и неживой материи Земли. Вода образует множество природных, биологических и производственных растворов, в которых создаются благоприятные условия для прохождения химических реакций, многие из которых протекают в прямом участии воды.

Физические свойства воды изучены с большой тщательностью. Некоторые из них использованы в качестве исходных при создании единиц измерения физических величин. Обращает на себя внимание, что физические свойства воды заметно отличаются от свойств гидридов других элементов. В табл. VII. 1 приведены температуры плавления и кипения соединений с водородом элементов, близких к кислороду по положению в периодической системе. Как видно из приведенных значений, лед плавится и жидкая вода кипит при значительно более высоких температурах, чем гидриды других элементов.

Также необычно высоки теплоемкости, теплоты плавления и испарения. Вода может быть переохлаждена до —33 °С и перегрета до 200 °С ($1{,}01 \cdot 10^5$ Па). В противоположность другим жидкостям вязкость воды увеличивается с повышением давления, а теплопроводность растет с повышением температуры.

Если обычно плотность вещества в жидком состоянии меньше его плотности в кристаллическом, то плотность воды больше плотности льда. При нагревании воды выше 0 °С ее плотность постепенно возрастает, достигая наибольшего значения при 4 °С, а затем уменьшается.

Необыкновенные свойства воды обусловлены ее состоянием как ассоциированной жидкости. Такому состоянию способствует

Таблица VII. 1. **Температура плавления и кипения гидридов некоторых элемеитов**

Вещество	Температура, °С		Вещество	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Метан, CH_4	—184	—164	Вода, H_2O	0	100
Силан, SiH_4	—185	—112	Сероводород, H_2S	—85	—60,4
Аммиак, NH_3	—78	—33	Хлороводород, HCl	—115	—85
Фосфороводород, PH_3	—133	—87,4	Фтороводород, HF	—83	19,5

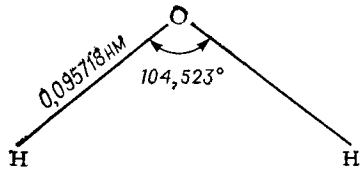


Рис. VII. 1. Положение атомов в молекуле воды.

строение молекулы воды. Исследование колебательно-вращательных спектров воды в паре показало, что положение атомов в молекуле воды отвечает равнобедренному треугольнику (рис. VII. 1). Молекулярные параметры воды: $R(O—H) = 0{,}095718$ нм; $\angle HOH = 104{,}523°$; относятся они к равновесному состоянию молекулы воды. Последнему отвечает гипотетическое состояние, в котором молекула не испытывает колебательного и вращательного движений. В соответствии с угловым распределением атомов в молекуле найдено, что ее дипольный момент равен $1{,}84 \pm 0{,}02D$.

Остановимся для качественного описания на наиболее известных электростатических моделях. Для изолированной молекулы воды распределение заряда не должно изменять группы симметрии C_{2v}. Этому условию удовлетворяет *модель Бернала и Фаулера* (рис. VII. 2, *а*). Согласно рассматриваемой модели, центр O отрицательного заряда расположен в центре сферы, радиус которой приравнивается эффективному радиусу молекулы H_2O. Точка центрирования отрицательного заряда не совпадает с центром атома кислорода и отдалена от него на расстояние 0,015 нм по направлению биссектрисы угла HOH.

Для жидкой воды и льда можно использовать существенно другое расположение точечных зарядов, которое отражает симметрию молекулярного образования, а не симметрию изолированной молекулы. В *тетраэдрической модели Н. Бьеррума* (рис. VII. 2, *б*) положительные и отрицательные заряды занимают вершины тетраэдра и находятся от его центра на расстоянии 0,099 нм. В предположении, что молекула в конденсированном состоянии и изолированная обладают одним и тем же дипольным моментом, принято, что заряды в вершинах тетраэдра равны $\pm 0{,}171e$ (e — заряд электрона).

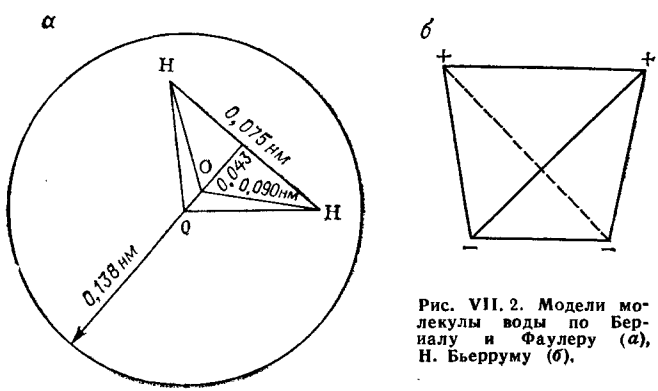


Рис. VII. 2. Модели молекулы воды по Бериалу и Фаулеру (*а*), Н. Бьерруму (*б*).

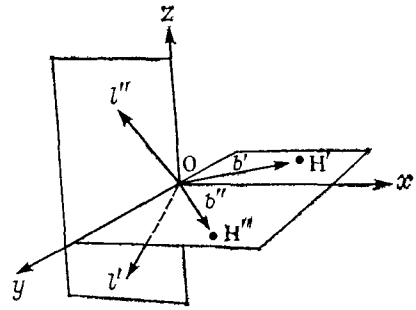


Рис. VII. 3. Направление гибридных орбиталей воды:
b', b'' — связывающие гибриды; *l', l''* — гибриды неподеленных пар электронов.

Остановимся на *модели Попла*, основанной на анализе вида волновых функций молекулы воды. Положим, что начало координат совмещено с центром атома кислорода и что атомы водорода расположены в плоскости (x, y) (рис. VII. 3). Из $(2s, 2p_x)$ и $(2s, 2p_y)$-орбиталей кислорода можно построить гибридные орбитали атома кислорода, направленные вдоль линий связи О—Н, а затем с учетом $1s$-орбитали атома водорода — и молекулярные орбитали H_2O. В случае изолированной молекулы H_2O на $2p_z$-орбитали находятся два электрона с противоположной ориентацией спинов (неподеленная электронная пара). Путем смешивания $2s$- и $2p_z$-орбиталей введены две новые гибридные орбитали, которые располагаются симметрично выше и ниже плоскости (x, y). Полученная схема гибридизации близка к тетраэдрической. В табл. VII. 2 приведены параметры электростатической модели молекулы воды по Поплу.

Таблица VII. 2. **Координаты точечных зарядов в модели молекулы воды Попла**

Заряд	Координаты, нм		
	x	*y*	*z*
$+e$, протон	0	±0,0764	+0,0568
$-6e$, ион кислорода	0	0	0
$-2e$, электроны, образующие связь	0	±0,0463	+0,0355
$-2e$, неподеленные электроны	±0,0275	0	—0,0158

Неподеленные пары электронов создают два полюса отрицательных зарядов, которые расположены в двух вершинах тетраэдра. Две противоположные вершины заняты протонами. Они несут положительные заряды вследствие смещения электронной плотности к кислороду. Такое распределение зарядов обуславливает проявление молекулой воды *донорных свойств* за счет неподеленных электронных пар и *акцепторных* — из-за смещения электронной плотности от протона к кислороду. Эти свойства проявляются в образовании *водородных связей* между молекулами в жидкой воде и во льду.

В объяснении аномальных свойств жидкой воды важную роль сыграло рентгеноструктурное измерение интенсивности рассеянных рентгеновских лучей как функции угла, образованного

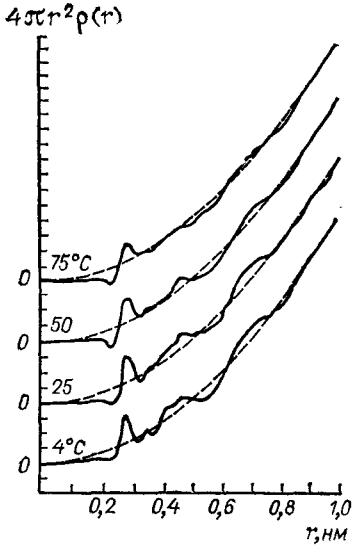


Рис. VII. 4. Радиальная функция распределения жидкой воды.

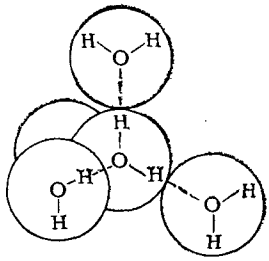
падающим и рассеянным излучением. Из этих данных рассчитана *локальная плотность* $\rho(r)$, т. е. среднее число молекул воды в элементе объема на расстоянии r от любой молекулы воды, рассматриваемой как центральная. Радиальная функция распределения $4\pi r^2\rho(r)$ равна среднему числу молекул воды, которые находятся в сферической оболочке, заключенной между сферами радиусов r и $r+dr$. В центре сфер находится центральная молекула. При графическом изображении зависимости функции распределения $4\pi r^2\rho(r)$ от r максимумы на кривой отвечают наибольшей вероятности нахождения других молекул воды (рис. VII. 4). Площадь между любыми двумя значениями r равна числу молекул воды, окружающих центральную. Положение первого максимума по мере повышения температуры сдвигается от 0,282 до 0,294 нм. Максимумы, отвечающие приближенно 0,45 и 0,70 им, с ростом температуры становятся менее заметными, а небольшой максимум вблизи 0,35 нм исчезает при температуре выше 50 °С. Среднее число молекул воды, окружающих центральную, равно 4,4 (4 °С) и постепенно возрастает с повышением температуры до 4,9 (83 °С).

Следует иметь в виду, что молекулы в жидкой воде обладают высокой подвижностью. Картина мгновенного расположения молекул в действительности не отвечает четверной координации. Изучение спектров комбинационного рассеивания показывает, что число связей каждой молекулы воды в среднем только несколько более двух. Наблюдение, отнесенное к большему промежутку времени, например, 10^{-8} с, показало бы, что каждая молекула в среднем окружена несколько более, чем четырьмя молекулами.

Обратимся к распределению молекул во льду. Структура льда I или обыкновенного льда, подробно изучена методами рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов и нейтронов. Первые два метода определяют положение атомов кислорода. Установлено, что лед кристаллизуется в гексагональной сингонии и что расположение атомов кислорода во льду изоморфно положению атомов кремния в β-тридимите.

Если поместить молекулу воды в центр правильного тетраэдра, то его вершины будут заняты четырьмя молекулами воды, повернутыми друг относительно друга разноименными полюса-

Рис. VII. 5. Элементарный тетраэдр льда.



ми (рис. VII. 5). Межмолекулярные расстояния, определяемые как расстояния между атомами кислорода, составляют 0,276 нм. Структура льда получается ажурной, с открытыми «каналами», проходящими параллельно оси *c* через центры гофрированных шестичленных колец (рис. VII. 6, *а*). Другие каналы направлены перпендикулярно оси *c*. Таким образом, вокруг каждой молекулы образуется 6 пустот, отстоящих друг от друга на 0,347 нм. Одновременно 6 молекул воды, ограничивающих пустоту, располагаются в плоскости *a* на расстоянии 0,294 нм от центра пустоты. Ажурность структуры льда обуславливает низкую его плотность.

Нейтронографические изучения показали, что атомы водорода имеют определенную свободу перемещения и расположены в двух положениях с вероятностью $^1/_2$ (рис. VII. 6, *б*). Атом водорода оказывается обобществленным между двумя атомами кислорода и осуществляет водородную связь между соседними молекулами воды. Центральная молекула выступает по отношению к двум молекулам воды, находящимся в вершинах тетраэдра, в качестве акцептора электронов, когда эти молекулы поставляют ей атомы водорода, а по отношению к двум другим она действует как донор электронов.

Сравнение радиальной функции распределения жидкой воды и распределение молекул воды во льду показывает качественное совпадение между ними. То, что во льду не наблюдается скопление молекул вблизи 0,35 нм, объяснимо. Функция радиального распределения воды отражает перескоки молекул между положениями, отвечающими максимумам 0,282—0,294 и

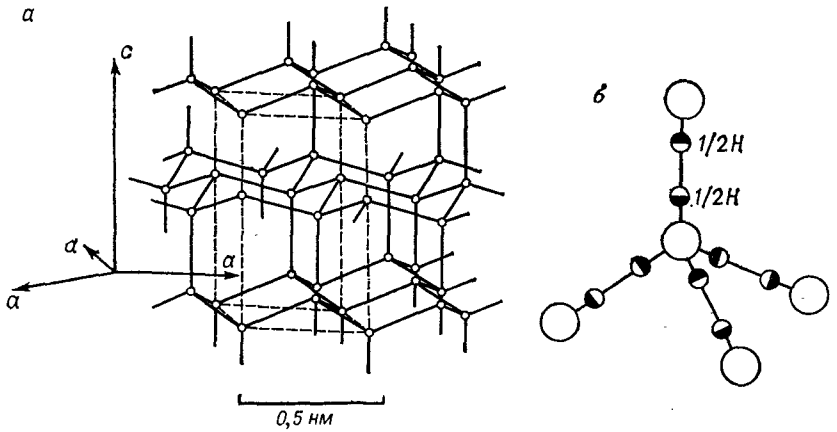


Рис. VII. 6. Расположение атомов кислорода (*а*) и водорода (*б*) во льду.

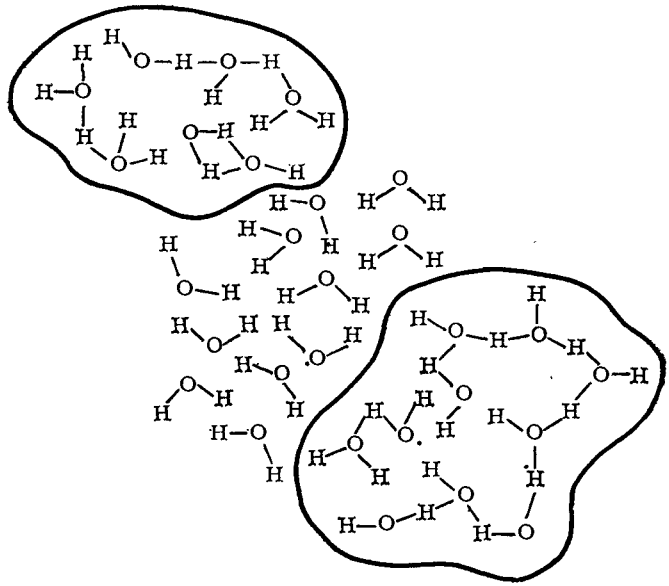


Рис. VII. 7. Двухструктурная модель жидкой воды по Фрэнку и Вину.

0,45 нм, «улавливая молекулы, находящиеся в пути» (положение 0,35 нм).

Из сказанного выше можно заключить, что вода при плавлении сохраняет *тетраэдрическую структуру льда*, размытую тепловым движением. В бóльшей степени оно сказывается на *дальнем порядке*, нарушению которого способствует повышение температуры. Четверная координация из-за высокой подвижности молекул воды постоянно нарушается и возникает вновь. Она осуществляется посредством водородных связей, которые охватывают бóльшую часть молекул воды.

Таким образом, для воды характерна *трехмерная льдоподобная* или квазикристаллическая структура. Такие льдоподобные структуры названы *кластерами*. В соответствии с двухструктурной моделью воды кластеры плавают в среде свободных молекул, образующих вторую структуру — плотную кубическую упаковку (рис. VII. 7). Обе структуры находятся между собой в равновесии. Двухструктурная модель удовлетворительно объясняет аномальные свойства воды.

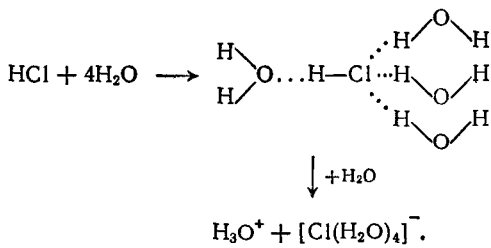
VII. 3. ИСТИННЫЕ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Привычное деление электролитов на *слабые* и *сильные* связано с их свойствами частично или полностью диссоциировать на ионы в воде. Как мы видели, при переходе к неводным растворителям ионы могут и не образовываться или, наоборот, слабый электролит диссоциирует нацело.

Более общая классификация электролитов исходит из природы связи в молекуле и кристалле электролита. В кристаллах с ионной связью, имеющей преимущественно электростатическую природу, в узлах кристаллической решетки находятся ионы: одно- или многоатомные катионы и анионы. Электролиты, образующие ионные кристаллы, названы *истинными электролитами*. Для другого класса электролитов — *потенциальных электролитов* — характерно то, что в узлах кристаллической решетки находятся полярные молекулы.

Образование ионов при растворении истинных и потенциальных электролитов в воде протекает по разным механизмам. Для первых достаточно «вытащить» ион из узла кристаллической решетки в среду растворителя. Взаимодействие, возникающее между ионами кристалла и полярными молекулами воды, в сочетании с тепловыми колебаниями ионов может привести к разрыву связей в кристалле и переходу ионов в раствор. Ионы связываются с молекулами воды.

При растворении потенциальных электролитов в воде они гидратируются и вступают в *протолитическое взаимодействие* с водой как основанием, сопряженным с кислотой — ионом *оксония* H_3O^+:



Таким образом, взаимодействие истинных и потенциальных электролитов с водой является *химическим*, приводящим к разрушению ионных или молекулярных кристаллов или молекул и образованию гидратированных ионов. Для реализации электролитической диссоциации особое значение имеют донорно-акцепторные свойства молекулы воды.

Образование ионов в неводных растворителях в зависимости от свойств растворителей может протекать по механизму протолитической диссоциации или в результате других химических реакций. Электролитическая диссоциация возникает в полярных *протонных* и *апротонных* растворителях, молекулы которых содержат неподеленные электронные пары. Протонные растворители, благодаря наличию гидроксильных и аминных групп, обладают также протондонорными свойствами и образуют водородные связи как между молекулами растворителя, так и с растворенным веществом. Все это способствует растворению и диссоциации электролита и *сольватации* ионов. Действие полярных апротонных растворителей, например, диметилсульфоксида,

диметилформамида, нитрометана, ацетонитрила и других, обусловлено только наличием у них неподеленных электронных пар. Молекулы этих растворителей хорошо сольватируют катион и образуют *ионные* растворы.

Во многих неводных растворителях ионы появляются не в результате электролитической диссоциации, а в результате других химических реакций, когда молекулы потенциального электролита и растворителя обмениваются протонами, ионами или электронами. Приведем несколько примеров. Диссоциация азотной кислоты, растворенной в безводной уксусной кислоте, протекает в результате протолитической реакции:

$$HNO_3 + CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + NO_3^-.$$

Образование ионов в растворе хлорида алюминия в фосгене происходит вследствие передачи хлора от фосгена к $AlCl_3$:

$$2AlCl_3 + COCl_2 \rightleftarrows COAl_2Cl_8 \rightleftarrows CO^{2+} + Al_2Cl_8^{2-}.$$

Примером *окислительно-восстановительного взаимодействия*, приводящего к появлению ионов, служит реакция между третичным амином R_3N и жидким оксидом серы SO_2:

$$R_3N + SO_2 \rightleftarrows R_3N^{2+} + SO_2^{2-}.$$

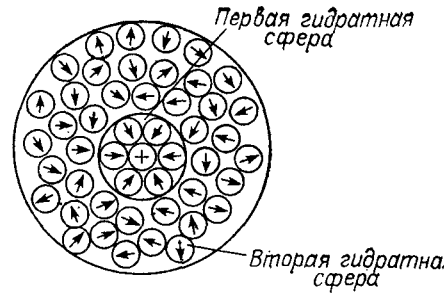
VII.4. СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ

При взаимодействии электролита с водой ионы образуют с молекулами воды химические соединения — гидраты. Число молекул воды, связанных в гидрат иона, называют *числом гидратации*; по другой терминологии гидрат и число гидратации соответственно называют *аквакомплексом* и *координационным* (*лигандным*) числом.

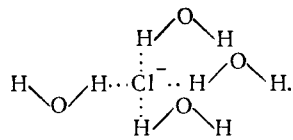
Катионы щелочных и щелочноземельных металлов *координируют* (связывают) молекулы воды в гидраты преимущественно посредством электростатического ион-дипольного взаимодействия. Последнее зависит от заряда и радиуса катиона, его массы и магнитного момента, дипольного момента воды, поляризации иона и воды и от кинетических параметров (импульс, момент количества движения и др.). Между катионами переходных металлов и молекулами воды возникает, благодаря наличию вакантных атомных орбиталей у катионов и неподеленных пар электронов молекулы воды, донорно-акцепторная связь. Часто электростатический и донорно-акцепторный вид связи в гидрате катиона проявляется совместно.

Обладая неподеленными электронными парами, анион координирует молекулы воды, образуя водородные связи. Этому способствуют акцепторные свойства молекулы воды, обусловленные наличием избыточного положительного заряда на атомах водорода. Так у аниона Cl^-, имеющего четыре электронные

Рис. VII. 8. Первая (I) и вторая (II) гидратные сферы катиона.



пары, четыре донорно-акцепторные связи дают гидрат:



Молекулы воды в гидрате иона не закреплены «намертво»: они обмениваются с молекулами воды из раствора. Методами ЯМР и изотопного обмена определено среднее время τ пребывания молекул воды в гидрате (аквакомплексе) катионов. В зависимости от природы катиона значение τ колеблется в довольно широких пределах. У лабильных аквакомплексов, например, Cr^{2+} и Mn^{2+}, оно очень мало, и следовательно, обмен воды протекает очень быстро. Наоборот, у инертных аквакомплексов Cr^{3+} и Rh^{3+} обмен протекает очень медленно.

Среднее время τ пребывания молекул воды в гидратах катионов (аквакомплексе) при 25 °С приведено ниже:

Катион	τ, с	Катион	τ, с
Cu^{2+}	$0{,}13 \cdot 10^{-9}$	Ga^{3+}	10^{-4}
Cr^{2+}	$0{,}14 \cdot 10^{-9}$	Be^{2+}, Ni^{2+}	$0{,}33 \cdot 10^{-4}$
Gd^{3+}	$0{,}5 \cdot 10^{-9}$	Fe^{3+}	$0{,}33 \cdot 10^{-3}$
Mn^{2+},	$0{,}33 \cdot 10^{-7}$	Al^{3+}	≈ 1
Fe^{2+}	$0{,}33 \cdot 10^{-6}$	Cr^{3+}	$0{,}2 \cdot 10^{7}$
Co^{2+}	$1 \cdot 10^{-6}$	Rh^{3+}	$0{,}25 \cdot 10^{8}$
Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}	$<10^{-4}$		

Совокупность взаимодействий, приводящих к образованию гидрата, составляет *первичную гидратацию*. Молекулы воды, связанные с ионом в гидрат, образуют *первую гидратную сферу* (рис. VII. 8). Электростатическое поле иона действует и на более отдаленные от него молекулы воды, которые входят в ее квазикристаллическую структуру или являются свободными. Возникающее ион-дипольное взаимодействие способно только ориентировать молекулы воды. Эта ориентация может нарушаться под воздействием полей других ионов. Область частичной ориентации воды в поле иона составляет его *вторую гидратную сферу*, а само взаимодействие иона с полярными молекулами воды во второй гидратной сфере относят к *вторичной гидратации*. Иногда также говорят об области *неориентированной* воды, на которую не распространяется влияние ионов.

Гидратация есть частный случай *сольватации*; это понятие было введено Каблуковым (1891) для описания всех тех взаимодействий, которые происходят между частицами растворен-

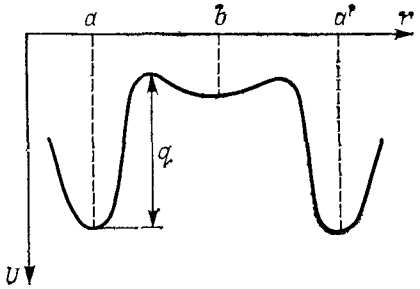


Рис. VII. 9. Потенциальная энергия молекул в жидкой воде:
a, *a'* — положения равновесия в льдоподобной структуре; *b* — положение центра пустот.

ного вещества и растворителя. Это определение сольватации принято и в настоящее время. Оно может быть конкретизировано *:

явление сольватации заключается в том, что ионы в растворе движутся с некоторой частью растворителя, вступившего с ним во взаимодействие, и нарушают структуру растворителя.

Самойлов рассматривает гидратацию как явление, отражающее влияние иона на *подвижность* или *самодиффузию* воды. Молекулы воды, составляющие квазикристаллическую трехмерную льдоподобную структуру, совершают колебательное и в общем случае также вращательное движение. Состоянию равновесия отвечает минимум потенциальной энергии U молекулы воды (рис. VII. 9). Когда энергия колебательного движения достигнет значения q, достаточного для преодоления потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия, молекула скачкообразно перемещается в другое положение равновесия. Скачкообразное движение соответствует самодиффузии молекул воды и называется *трансляционным* (поступательным) движением.

В процессе трансляционного движения молекула проходит пустоты и может в них задержаться. Это объясняет изменение плотности, теплоемкости и других свойств при плавлении льда. Трансляционное движение молекул воды сопровождается разрывом и образованием водородных связей. Оно характеризуется энергией активации трансляционного движения $E = qN_{\text{Ав}}$ и средним временем τ, в течение которого молекула колеблется около положения равновесия в льдоподобном каркасе воды.

Появление ионов электролита приведет к изменению энергии активации трансляционного движения молекул воды, окружающих ион. Пусть она изменится на ΔE_a. Энергия активации E молекулы воды, находящейся в окружении других молекул воды (в растворе), и время τ пребывания ее в этом окружении незначительно отличаются от значений соответствующих величин в чистой воде. Время пребывания молекулы воды вблизи иона τ_i отличается от τ, поскольку энергия активации трансляционного движения изменилась на ΔE_a. Гидратацию ионов можно характеризовать с помощью выражения:

$$\tau_i/\tau = \exp(\Delta E_a/RT). \qquad \text{(VII.1)}$$

* *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. 2-е изд. М.: Химия, 1966. 576 с.

Возможны два случая. Если $\Delta E_a > 0$, то $\tau_i/\tau > 1$, и увеличение энергии активации затрудняет скачкообразное перемещение молекул воды, а число скачков в растворе уменьшается по сравнению с водой. Это означает, что ионы эффективно связывают молекулы воды, составляющие его окружение. Если энергия активации в присутствии ионов уменьшается ($\Delta E_a < 0$), то молекулы вблизи иона становятся более подвижными по сравнению с молекулами воды в окружении тех же молекул, т. е. практически в чистой воде. Это явление названо *отрицательной гидратацией.*

Прямое доказательство влияния ионов на структуру растворителя было получено при изучении самодиффузии чистой воды и воды в растворе электролита. Запаянные с одного конца капилляры малого диаметра длиной 2—4 см заполняли водой или водным раствором электролита. В обоих случаях вода была обогащена $H_2{}^{18}O$ или тяжелой водой. Капилляры в вертикальном положении помещали в термостатированный сосуд с водой или растворами электролитов тех же концентраций, что и в капиллярах, но обычного изотопного состава. Через заданные промежутки времени капилляры извлекали и определяли изотопный состав воды. Найденные по этим данным коэффициенты самодиффузии воды в воде и растворе отличались. Оказалось, что скорость, с которой передвигаются молекулы воды уменьшается в случае катионов Li^+ и Na^+, анионов Fe^- и OH^- и увеличивается в случае ионов Cs^+, Br^- и I^-.

В изменении подвижности (скорости) воды находят отражения два процесса: связывание — «замораживание» — молекул воды в первой гидратной сфере и разрушение структуры воды, ее «плавление» во второй. Преобладание того или иного процесса отражается на значении коэффициента самодиффузии воды. Качественное объяснение наблюдаемого различного влияния ионов заключается в следующем.

Так как напряженность электростатического поля катионов щелочных металлов уменьшается с увеличением радиуса катиона, то в гидрате большого катиона Cs^+ наличествует относительно слабое ион-дипольное взаимодействие, которое не приводит к полному разрушению структуры воды. Мало экранированное поле катиона действует на молекулы воды во второй гидратной сфере. Сильное взаимодействие катионов Li^+ или Na^+ с диполями воды приводит к обратному эффекту — созданию структуры гидрата и экранизации поля катиона. Поэтому действие этих катионов ограничено локальным разрушением структуры воды вблизи иона и образованием структуры гидратов.

Приведенное объяснение согласуется с представлениями Самойлова о гидратации. Расчеты показали, что для ионов Li^+, Na^+, Mg^{2+} и Ca^{2+} характерна положительная гидратация, а для ионов H^+, Cs^+, Cl^-, Br^- и I^- — отрицательная ($\Delta E < 0$).

Действие ионов на структуру растворителя и подвижность его молекул можно также проследить с помощью относительной парциальной молярной энтропии растворителя:

$$\Delta\bar{S}_1 = \bar{S}_1 - \bar{S}_1^0, \qquad \text{(VII. 2)}$$

где $\bar{S}_1 = (\partial S/\partial n_1)_{T,\ p,\ n-n_i}$ — парциальная молярная энтропия растворителя в растворе, а $\bar{S}_1^0$ — молярная энтропия растворнтеля.

Величину $\Delta\bar{S}_1$, характеризующую изменение парциальной молярной энтропии растворителя в растворе, представим как состоящую из идеальной $\Delta\bar{S}_{1\text{ ид}}$ и избыточной $\Delta\bar{S}_1^E$:

$$\Delta\bar{S}_1 = \Delta\bar{S}_{1\text{ ид}} + \Delta\bar{S}_1^E. \qquad \text{(VII. 3)}$$

Идеальная парциальная составляющая $\Delta\bar{S}_{1\text{ ид}}$ учитывает изменение концентрации растворителя в растворе и выражается разностью:

$$\Delta\bar{S}_{1\text{ ид}} = \bar{S}_{1\text{ ид}} - \bar{S}^0_{1\text{ ид}}, \qquad \text{(VII. 4)}$$

где $\bar{S}_{1\text{ ид}}$ — парциальная молярная энтропия растворителя в идеальном растворе.

Избыточная парциальная молярная энтропия

$$\Delta\bar{S}_1^E = \bar{S}_1^E - \bar{S}_1^{0\,E} \qquad \text{(VII. 5)}$$

дает изменение, вызванное взаимодействием между ионами и молекулами растворителя в растворе.

Величиина $\bar{S}_1^E$ — это избыточная парциальная моляриая энтропия растворителя в растворе.

По знаку $\Delta\bar{S}_1^E$ можно судить об изменении структуры растворителя в растворе. Если $\Delta\bar{S}_1^E < 0\,(\Delta\bar{S}_1^E < \Delta\bar{S}^0)$, то структура растворителя в растворе более упорядочена, чем в чистом растворителе. Значение $\Delta\bar{S}_1^E > 0$, т. е. $\Delta\bar{S}_1^E > \Delta\bar{S}_1^0$, показывает, что упорядочение структуры раствора, вызванное образованием сольватов, не компенсирует разрушение структуры растворителя ионами.

Зависимость $\Delta\bar{S}_1^E$ от концентрации электролитов для водных растворов представлена на рис. VII. 10. При 2 °С (рис. VII. 10, *а*) значения $\Delta\bar{S}_1^E$ положительны, это означает, что структура растворов электролитов менее упорядочена, чем структура чистой воды. Только для хлорида аммония $\Delta\bar{S}_1^E < 0$ в области разбавленных растворов соли. При 25 °С (рис. VII. 10, *б*) возрастание концентраций хлоридов натрия, магния и аммония вызывает увеличение $\Delta\bar{S}_1^E$, но меньшее, чем при 2 °С. Изотерма $\Delta\bar{S}_1^E = f(m)$ для хлорида кобальта выглядит зеркальным отображением изотермы, полученной при 2 °С. Дело в том, что при низких температурах нарушение льдоподобной структуры воды катионами Co^{2+} превышает упорядочение, вносимое координацией молекул воды этим катионом. При комнатной темпе-

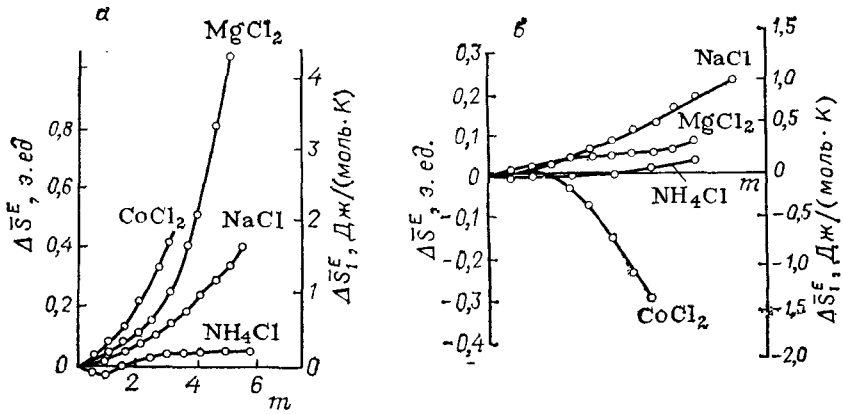


Рис. VII. 10. Относительная избыточная парциальная молярная энтропия воды в растворах солей при 2 °С (*а*) и 25 °С (*б*).

ратуре вклады этих процессов настолько меняются, что эффект разупорядочения структуры воды с избытком компенсируется гидратацией Co(II).

VII. 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Энергия Гиббса $\Delta G_{i\,\mathrm{c}}$ сольватации иона i-го вида равна сумме работ (рис. VII. 11):

перемещения 1 моль ионов заряда z_i из точки в бесконечном удалении в вакууме в объем раствора W_i;

преодоление скачка потенциала $\Delta_{\mathrm{p}}^{\mathrm{в}}\varphi$ на границе раздела вакуум — раствор:

$$-W_i = \Delta G_{i\,\mathrm{c}} + z_i F \Delta_{\mathrm{p}}^{\mathrm{в}}\varphi, \qquad \text{(VII. 6)}$$

где F — число Фарадея.

Величина $\Delta G_{i\,\mathrm{c}}$ представляет собой разность энергий Гиббса 1 моль ионов i-го вида в растворе ($G_{i\,\mathrm{р}}$) и в вакууме ($G_{i\,\mathrm{в}}$):

$$\Delta G_{i\,\mathrm{c}} = G_{i\,\mathrm{р}} - G_{i\,\mathrm{в}}. \qquad \text{(VII. 7)}$$

При введении в раствор 1 моль электролита электрические работы по преодолению границы раздела вакуум — раствор катионами и анионами взаимно компенсируются. Тогда энергия Гиббса сольватации электролита (ΔG_{c}), равная работе перенесения 1 моль электролита, определится суммой работ для катионов и анионов:

$$\Delta G_{\mathrm{c}} = -\sum_i W_i = \sum_i \Delta G_{i\,\mathrm{c}}. \qquad \text{(VII. 8)}$$

Аналогично через суммы энтальпий и энтропий сольватации отдельных ионов выражаются энтальпии и энтропии сольвата-

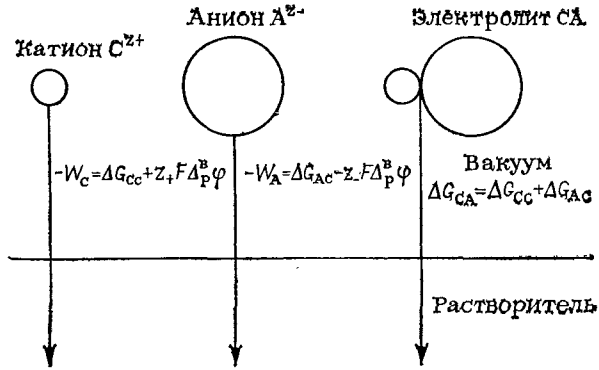


Рис. VII. 11. Внесение ионов и молекулы электролита в растворитель.

ции электролита (отнесенные к 1 моль электролита):

$$\Delta H_c = \sum_i \Delta H_{i\,c}; \quad \text{(VII.9)} \qquad \Delta S_c = \sum_i \Delta S_{i\,c}. \quad \text{(VII.10)}$$

Растворение электролита сопровождается образованием сольватированных ионов. Следовательно, энергия Гиббса $\Delta G_р$ растворения представляет разность энергий Гиббса сольватации и кристаллической решетки

$$\Delta G_р = \Delta G_c - \Delta G_{кр}. \quad \text{(VII. 11)}$$

Электролит растворяется, пока $\Delta G_c < \Delta G_{кр}$. Когда при растворении достигается равенство $\Delta G_c = \Delta G_{кр}$, то растворение прекращается и получается насыщенный раствор.

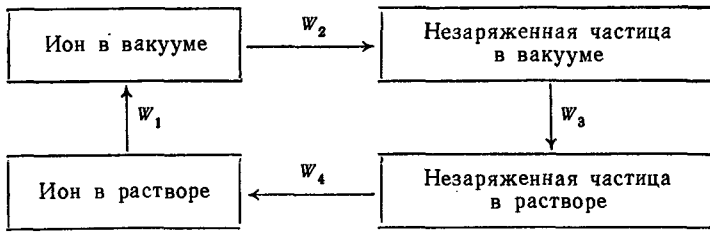
Для конденсированных систем различие между значениями ΔG и ΔH при комнатной температуре мало́, поэтому, зная энтальпию растворения $\Delta H_р$ и энергию кристаллической решетки $-\Delta H_{кр}$, можно приближенно, используя уравнение (VII. 11), вычислить энергию Гиббса сольватации. Для точного определения последней необходимы данные по энтропиям растворения и кристаллической решетки.

Так как прямое определение энергии Гиббса и энтальпии сольватации ионов невозможно, то приходится идти по пути условного разделения значений этих функций между ионами электролита. Можно предположить, что в водных растворах энтальпии гидратации равны у гидратов катионов и анионов одинакового *радиуса*. Поскольку диполь воды обладает асимметрией, равной 0,025 нм, то в гидратированном анионе молекулы воды располагаются на это значение ближе к аниону и в гидратированном катионе на то же значение дальше от катиона. Следовательно, эффективный радиус катиона на 0,025 нм больше его кристаллографического радиуса r_C, у аниона на 0,025 нм меньше его кристаллографического радиуса r_A.

Исходя из этих допущений, принимается (Мищенко*), что для электролита CA справедливо: $\Delta H_{C\,c} = \Delta H_{A\,c}$, если $r_C + 0{,}025 = r_A - 0{,}025$. Указанному условию хорошо отвечает иодид цезия CsI, у которого: $r_{Cs^+} = 0{,}169$ нм и $r_{I^-} = 0{,}216$ нм, следовательно: $r_{Cs} + 0{,}025 = 0{,}194$ нм и $r_{I^-} - 0{,}025 = 0{,}191$ нм, В соответствии со значением энтальпии гидратации CsI ($\Delta H_c = -560{,}4$ кДж/моль) получаем: $\Delta H_{Cs^+\,c} = \Delta H_{I^-\,c} = -280{,}2$ кДж/моль. По этим и экспериментальным значениям энергий гидратаций других электролитов были найдены $\Delta H_{i\,c}$ для других ионов.

Теоретически термодинамические функции сольватации в первом приближении вычислил Борн (*цикл Борна*). Он рассматривал взаимодействие иона, представленного в виде жесткого шарика-проводника с зарядом $z_i e$, где e — единичный положительный заряд, с растворителем как со средой, характеризуемой диэлектрической проницаемостью ε.

Согласно Борну, приняв $\Delta G_{i\,c} = -W_1$, представим работу W_1 как состоящую из: работы W_2 разряжения иона в вакууме; работы W_3 переноса «незаряженного иона» в растворитель и работы W_4 заряжения его до величины $z_i e$. Осуществим эти работы в термодинамическом цикле:



Так как в циклическом процессе $W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 0$, то:

$$\Delta G_{i\,c} = W_2 + W_3 + W_4. \qquad \text{(VII. 12)}$$

Поскольку рассматривается электрическая работа, то работа переноса незаряженной частицы не влияет на $\Delta G_{i\,c}$. Следовательно, $W_3 = 0$ и

$$\Delta G_{i\,c} = W_2 + W_4. \qquad \text{(VII. 13)}$$

Найдем работу разряжения 1 моль ионов в вакууме. Для одного иона она равна с обратным знаком работе заряжения иона-шарика радиуса r_i:

$$\int_0^{z_i e} \psi_{r_i}\, dq = \int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\, dq = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}, \qquad \text{(VII. 14)}$$

где ψ_{r_i} и q — электростатический потенциал и заряд на поверхности иона.

* *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1976. 328 с.

Следовательно для 1 моль ионов:

$$W_2 = -N_{Ав}(z_i e)^2/8\pi\varepsilon_0 r_i. \qquad \text{(VII 15)}$$

Воспользовавшись (VII. 14), определим работу заряжения 1 моль ионов в растворителе с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_0 D$:

$$W_4 = N_{Ав}\int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\varepsilon r_i}\,dq = N_{Ав}\frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon r_i}. \qquad \text{(VII. 16)}$$

Подстановка (VII. 15) и (VII. 16) в (VII. 13) приводит к *уравнению Борна*:

$$\Delta G_{i\,с} = -N_{Ав}\frac{(z_i e)^2}{8\pi r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon}\right) = -N_{Ав}\frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1-\frac{1}{D}\right). \qquad \text{(VII. 17)}$$

Из уравнения (VII. 17) следует, что всегда гиббсова энергия сольватации отрицательна: $\Delta G_{i\,с} < 0$, поскольку $1/D < 1$; она тем более отрицательна, чем меньше радиус иона и больше его заряд.

Выражение для энтропии сольватации получим, дифференцируя (VII. 17) по T:

$$\Delta S_{i\,с} = \left(\frac{\partial \Delta G_{i\,с}}{\partial T}\right)_p = N_{Ав}\frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\frac{1}{D^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(VII. 18)}$$

Воспользовавшись уравнением Гиббса — Гельмгольца (I. 78) и уравнениями (VII. 17) и (VII. 18), получим уравнение энтальпии сольватации — *уравнение Борна — Бьеррума*:

$$\Delta H_{i\,с} = \Delta G_{i\,с} + T\Delta S_{i\,с} = -N_{Ав}\frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left[1-\frac{1}{D}-T\frac{1}{D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad \text{(VII. 19)}$$

Вычисленные по уравнениям (VII. 17) — (VII. 19) значения термодинамических функций сольватации NaCl с использованием кристаллографических радиусов ионов заметно отличаются от экспериментальных. Так, расчетные значения энтальпии гидратации для ионов Na^+ и Cl^- равны —735,3 и —385,9 кДж/моль, откуда следует: $\Delta H_{NaCl\,с} = -1121{,}2$ кДж/моль Калориметрические определения дают —770,1 кДж/моль.

VII. 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

VII. 6.1. Электрохимический потенциал

Если при T, $p = \text{const}$ бесконечно мало обратимо изменить концентрации s заряженных и l незаряженных частиц в фазе t, несущей электрический заряд q, то приращение энергии Гиббса фазы составит:

$$dG^{(t)} = \sum_{k=1}^{k=l}\mu_k^{(t)}\,dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s}\mu_i^{(t)}\,dn_i^{(t)} + \left[\partial G^{(t)}/\partial q\right]_{T,\,p}dq^{(t)}. \qquad \text{(VII. 20)}$$

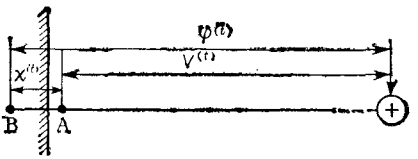


Рис. VII. 12. Распределение потенциалов на границе металл — вакуум.

Общий заряд q фазы составляется из зарядов q_i отдельных видов заряженных частиц — ионов и электрона, следовательно:

$$q^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} n_i^{(t)} q_i^{(t)}.$$

Если q_i — заряд 1 моль частиц с зарядом $z_i F$, то:

$$q^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} z_i F n_i^{(t)}; \quad dq^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} z_i F dn_i^{(t)}.$$

Электрическая составляющая энергии Гиббса [последнее слагаемое в уравнении (VII. 20)] равна работе переноса заряда dq внутрь фазы, поэтому:

$$\left(\partial G^{(t)}/\partial q^{(t)}\right)_{T,\, p,\, n_i,\, n_k} dq^{(t)} = \varphi^{(t)} dq^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} z_i F \varphi^{(t)} dn_i^{(t)}. \qquad \text{(VII. 21)}$$

Внутренний (*гальвани-потенциал*) $\varphi^{(t)}$ фазы t измеряется работой, которую необходимо затратить, чтобы перенести единичный положительный заряд e_0 (пробный заряд) из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь фазы t в условиях, когда исключено какое-либо взаимодействие, кроме электростатического, и положение других зарядов не меняется (рис. VII. 12). Работа перемещения пробного заряда в точку А, лежащую вблизи фазы t, равна *внешнему*, или *вольта-потенциалу* $V^{(t)}$, фазы t. Точка А расположена от поверхности фазы на таком расстоянии, при котором пробный заряд не индуцирует в поверхностном слое фазы «зеркальный» заряд.

При движении внутрь фазы t пробный заряд должен преодолеть поверхностный слой этой фазы, в котором имеется избыточная концентрация заряженных или полярных частиц. В случае металла она возникает вследствие выхода электронного газа за пределы кристаллической решетки, а в случае раствора — из-за ориентации диполей растворителя и различного расстояния катионов и анионов в граничном слое от границы раздела. Потенциал, который возникает на границе раздела конденсированная фаза — вакуум, называют *поверхностным потенциалом* χ.

Следовательно, внутренний потенциал конденсированной фазы φ складывается из вольта-потенциала и поверхностного:

$$\varphi^{(t)} = V^{(t)} + \chi^{(t)}. \qquad \text{(VII. 22)}$$

Измерен может быть только вольта-потенциал, поверхностный потенциал χ измерить нельзя, поэтому внутренний потенциал остается величиной неопределенной. Разность внутренних

потенциалов возникает при контакте двух конденсированных фаз. В общем случае она не может быть определена. Непосредственно можно измерить эту разность между двумя одинаковыми металлическими фазами t и t', например, медными проводниками, подключенными к клеммам гальванического элемента. Измерение становится возможным потому, что в этом случае $\chi^{(t)} = \chi^{(t')}$ и, следовательно:

$$\varphi^{(t)} - \varphi^{(t')} = V^{(t)} - V^{(t')}. \qquad \text{(VII.23)}$$

Вернемся к уравнению (VII.20). При подстановке в него величины электрической составляющей энергии Гиббса [уравнение (VII.21)] получим:

$$dG^{(t)} = \sum_{k=1}^{l=k} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=l} \left(\mu_i^{(t)} + z_i F \varphi^{(t)}\right) dn_i^{(t)}.$$

Обозначим

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi, \qquad \text{(VII.24)}$$

тогда:

$$dG^{(t)} = \sum_{k=1}^{l=k} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} \tilde{\mu}_i^{(t)} dn_i^{(t)}. \qquad \text{(VII.25)}$$

Величина $\tilde{\mu}_i$ названа *электрохимическим потенциалом* (Гуггенгейм); он равен энергии Гиббса 1 моль иона определенного типа или электрона в данной системе и при данном ее состоянии, т. е. при фиксированном составе, давлении и температуре. Подобно химическому потенциалу для незаряженных частиц электрохимический потенциал определяет направление процесса, приводящего к выравниванию его значения как внутри каждой фазы, так и во всей системе в целом. Электрохимический потенциал широко используют для описания распределения ионов и электронов между фазами, мембранных равновесий и процессов, протекающих в гальванических элементах.

Уравненне (VII.25) следует прнменять, когда Σdn_i нонов вносятся в фазу t извне. Еслн от Σdn_i нонов появляются внутрн фазы, напрнмер вследствне диссоцнацнн молекул электролнта, то слагаемые тнпа $z_i F \varphi^{(t)} dn_i$ взанмно уннчтожаются, так как общнй положнтельный заряд катнонов эквнвалентен общему отрицательному заряду аннонов. В этом случае (VII.25) прнннмает вид:

$$dG^{(t)} = \sum_{j=1}^{s+k} \mu_i^{(t)} dn_j^{(t)}. \qquad \text{(VII.25а)}$$

VII.6.2. Химический потенциал и средняя активность электролита

Рассмотрим диссоциацию 1 моль сильного электролита $C_{\nu_+}A_{\nu-}$, состоящего из ν_+ катионов C_{z_+} и ν_- анионов A_{z_-}:

$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ C^{z+} + \nu_- A^{z-}.$$

При равновесии $\Delta G = \nu_+\tilde{\mu}_+ + \nu_-\tilde{\mu}_- - \mu = 0,$

где $\tilde{\mu}_+$ и $\tilde{\mu}_-$ — электрохимические потенциалы катиона C^{z+} и аниона A^{z-}; μ — химический потенциал электронейтрального электролита.

С учетом (VII.24) преобразуем полученное выражение:

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_+z_+F\varphi + \nu_-\mu_- - \nu z_-F\varphi.$$

Так как в растворе соблюдается условие электронейтральности:

$$z_+\nu_+ = |z_-|\nu_-, \qquad \text{(VII.26)}$$

то $\nu_+z_+F\varphi = -\nu_-z_-F\varphi$ и, следовательно:

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-. \qquad \text{(VII.27)}$$

Таким образом, свойства раствора сильного электролита определяются химическими потенциалами электронейтрального электролита или ионов. Вместо химических потенциалов ионов, являющихся неопределенными величинами, введем средний химический потенциал электролита, как энергию Гиббса, приходящуюся в данной системе и в данных условиях в среднем на 1 моль иона, безразлично катиона или аниона:

$$\mu_\pm = (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)/\nu = (\nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ)/\nu + \\ + RT \ln \left(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} (\nu = \nu_+\nu_-). \qquad \text{(VII.28)}$$

Обозначим

$$a_\pm = \left(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}. \qquad \text{(VII.29)}$$

Величину $a_\pm$ назовем *средней активностью*. Она равна среднему геометрическому из активностей катиона и аниона. Из (I.158), (VII.28) и (VII.29) следует, что:

$$\mu = \nu\mu_\pm = \mu^\circ + \nu RT \ln a_\pm, \qquad \text{(VII.30)}$$

где $\mu^\circ = \nu\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ$.

В зависимости от способа выражения концентрации это уравнение принимает тот или иной вид:

$$\mu = \mu_x^\circ + \nu RT \ln a_{x\pm} = \mu_m^\circ + \nu RT \ln a_{m\pm} = \mu_c^\circ + \nu RT \ln a_{c\pm}. \qquad \text{(VII.31)}$$

Индексы x, m, c указывают, что концентрации выражены в мол. долях x, моляльностях m (число моль растворенного электролита на 1 кг растворителя) или молярности c (число моль растворенного электролита в 1 дм^3 раствора).

Средняя активность электролита равна произведению средней концентрации на *средний коэффициент активности*:

$$a_{x\pm} = x_\pm\gamma_\pm;\ a_{m\pm} = m_\pm\gamma_{m\pm};\ a_{c\pm} = c_\pm\gamma_{c\pm}, \qquad \text{(VII.32)}$$

где $\gamma_\pm$, $\gamma_{m\pm}$ и $\gamma_{c\pm}$ — средние коэффициенты активности в шкалах мол. долей, моляльности и молярности.

Средние концентрации и коэффициенты активности подобно средней активности представляют собой среднее геометрическое

соответствующих величин для ионов, например: $m_{\pm}=\left(m_{+}^{\nu_+}m_{-}^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$; $\gamma_{\pm}=\left(\gamma_{+}^{\nu_+}\gamma_{-}^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$.

Среднюю концентрацию в шкале моляльности или молярности обычно выражают через концентрацию электролита. Так как в шкале моляльности концентрация катиона $m_+ = \nu_+ m$ и концентрация аниона $m_- = \nu_- m$, то:

$$m_{\pm} = \nu_{+}^{\nu_+/\nu}\nu_{-}^{\nu_-/\nu} m. \qquad \text{(VII. 33)}$$

Если раствор содержит два или более электролитов с общим ионом, концентрации последнего суммируют. Например, для раствора, содержащего 0,1 и 0,3 моль/кг NaCl и $CaCl_2$: $m_{Cl} = 0{,}1 + 2 \cdot 0{,}3 = 0{,}7$ моль/кг, поэтому $m_{+\,NaCl} = \sqrt{0{,}1 \cdot 0{,}7} = 0{,}27$ и $m_{\pm\,CaCl_2} = \sqrt[3]{0{,}3 \cdot 2^2 \cdot 0{,}7} = 0{,}84$ моль/кг.

Чтобы установить связь между стандартными химическими потенциалами и средними коэффициентами активности в разных концентрационных шкалах, воспользуемся соотношениями:

$$x_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{\nu m + 1000/M_1} = \frac{c_{\pm}}{\nu c + (1000\rho - M_2 c)/M_1}, \qquad \text{(VII. 34)}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы растворителя и электролита; ρ — плотность раствора.

В очень разбавленных растворах m и c малы и ими можно пренебречь по сравнению с $1000/M$. Тогда:

$$x_{\pm}^0 = m_{\pm}^0 M_1/1000 = c_{\pm}^0 M_1/1000\rho_0,$$

где ρ_0 — плотность растворнтеля.

В очень разбавленных растворах $\gamma_{\pm}$, $\gamma_{\pm\,m}$, $\gamma_{\pm\,c} \to 1$, поэтому:

$$\mu = \mu_x^\circ + \nu RT \ln x_{\pm}^0 = \mu_m^\circ + \nu RT \ln\left(1000 x_{\pm}^0/M_1\right) =$$
$$= \mu_c^\circ + \nu RT \ln\left(1000\rho_0 x_{\pm}^0/M_1\right).$$

Следовательно:

$$\mu_m^\circ = \mu_x^\circ + \nu RT \ln\left(1000/M_1\right); \quad \mu_c^\circ = \mu_x^\circ + \nu RT \ln\left(1000\rho_0/M_1\right). \qquad \text{(VII. 35)}$$

Подстановка в (VII.31) стандартных химических потенциалов [уравнения (VII.35)] дает уравнения связи между средними коэффициентами активности в разных концентрационных шкалах:

$$\ln\gamma_{\pm} = \ln\gamma_{m\,\pm} + \ln(1 + \nu m M_1/1000) = \ln\gamma_{c\,\pm} + \ln\left[\rho/\rho_0 + c\left(\nu M_1 - M_2\right)/1000\rho_0\right];$$
$$\ln\gamma_{m\,\pm} = \ln\gamma_{c\,\pm} + \ln\left(\rho/\rho_0 + cM_2/1000\rho_0\right). \qquad \text{(VII. 36)}$$

Уравнения (VII.36) позволяют перейти от средних коэффициентов активности в одной концентрационной шкале к значениям этих величин в других шкалах. Переход к шкале молярности или от этой шкалы к другим требует, чтобы плотности раствора и растворители были известны, в противном случае их следует измерить.

Так как средняя активность электролита равна произведению средней концентрации на средний коэффициент активности [уравнения (VII.32)], то химический потенциал электролита [уравнение (VII.31)] можно представить в виде:

$$\mu = \mu_m^\circ + \nu RT \ln m_\pm + \nu RT \ln \gamma_{m\pm} = \mu_c^\circ + \nu RT \ln c_\pm + \nu RT \ln \gamma_{c\pm}. \quad \text{(VII.37)}$$

Первые два слагаемых отвечают химическому потенциалу электролита в гипотетическом растворе, в котором:

$$\mu_{m\,\text{ид}} = \mu_m^\circ + \nu RT \ln m_\pm; \quad \mu_{c\,\text{ид}} = \mu_c^\circ + \nu RT \ln c_\pm.$$

В растворе избыточный химический потенциал $\mu - \mu_{\text{ид}} = \nu RT \ln \gamma_{m\pm}$ служит мерой взаимодействий: ионов друг с другом и с молекулами растворителя, а также молекул растворителя между собой; это взаимодействие в присутствии ионов меняется. В очень разбавленных растворах, где ионов мало и они «разобщены» растворителем, межионные взаимодействия практически отсутствуют, и свойства растворителя меняются слабо. В таких растворах средний коэффициент активности мы приняли равным единице.

За *стандартное состояние* принимают состояние гипотетического раствора, в котором средние концентрация и коэффициент активности равны 1 при всех температурах и давлениях. В стандартном состоянии $\mu = \mu^\circ$ при любой температуре.

В разбавленном растворе, для которого $\gamma_\pm$, $\gamma_{m\pm}$, $\gamma_{c\pm} = 1$, парциальные молярные энтальпия, объем, теплоемкости электролита совпадают со значениями этих величин в гипотетическом растворе, который выбран за стандартный.

VII.6.3. Зависимость химического потенциала электролита от состава, температуры и давления

Химические потенциалы компонентов раствора зависят друг от друга. Согласно уравнению Гиббса — Дюгема [уравнение I.163]: $\sum_1^i n_i \, d\mu_i = 0$, где n_i — число моль i-го компонента.

Разделив все слагаемые на сумму числа моль всех компонентов раствора $\sum_1^i n_i$, получим другую форму уравнения Гиббса — Дюгема (I.163а):

$$\sum_1^i x_i \, d\mu_i = 0, \quad \text{(VII.38)}$$

где концентрации выражены через мол. доли x.

Когда раствор содержит один электролит, то (VII.38) в шкале моляльности принимает вид:

$$(1000/M_1)\, d \ln a_1 + \nu m \, d \ln a_\pm = 0, \quad \text{(VII.39)}$$

так как $d\mu_i = RT d \ln a_i$.

Чтобы получить зависимость химического потенциала от температуры, преобразуем (VII. 31) к виду:

$$\mu_2/T = \mu_2^\circ/T + \nu R \ln a_\pm.$$

Дифференцируя полученное выражение по температуре и принимая во внимание, что $\partial(\mu/T)/\partial T = \bar{H}$, получим:

$$-\left(\partial \ln a_\pm/\partial T\right)_{p,\, n_1} = \bar{H}_2/\nu RT^2 - \bar{H}_2^0/\nu RT^2 = \bar{L}_2/\nu RT^2, \qquad \text{(VII. 40)}$$

где $\bar{H}_2$ и $\bar{H}_2^0$ — парциальные молярные энтальпии электролита в растворе и стандартном состоянии; $\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0$ — относительная парциальная молярная энтальпия электролита в растворе.

Прямую информацию о влиянии температуры на менделеевское взаимодействие можно получить, используя моляльность. Так как $m_\pm$ и m электролита не зависят от температуры, то:

$$-\left(\partial \ln \gamma_{\pm\, m}/\partial T\right)_{p,\, n_1} = \bar{L}_2/\nu RT^2. \qquad \text{(VII. 41)}$$

В предельно разбавленном растворе, в котором $\nu_{m\,\pm} = 1$, производная $\partial \ln \gamma_{m\,\pm}/\partial T = 0$; следовательно: $\bar{H}_2 = \bar{H}_2^0$. В таком растворе парциальная молярная энтальпия H_2 принимает то же значение, что и в стандартном состоянии.

С помощью (VII. 41) можно установить связь между средним коэффициентом активности и парциальной молярной теплоемкостью $\bar{C}_{p_2}$. Действительно, дифференцирование (VII. 41) дает:

$$\bar{C}_{p_2} = \bar{C}_{p_2}^\circ - \nu R\left[T^2\left(\partial^2 \ln \gamma_{m\,\pm}/\partial T^2\right)_{p,\, n_1} + 2T\left(\partial \ln \gamma_{m\,\pm}/\partial T\right)_{p,\, n_1}\right], \qquad \text{(VII. 42)}$$

где $\bar{C}_{p_2}^\circ$ — парциальная молярная теплоемкость электролита в стандартном состоянии.

Как и в случае парциальной молярной энтальпии в предельно разбавленном растворе, в котором $\gamma_{m\,\pm} = 1$, также $\bar{C}_{p_2} = \bar{C}_{p_2}^\circ$.

Зависимость химического потенциала от давления имеет вид:

$$\left(\partial \ln \gamma_{m\,\pm}/\partial p\right)_{T,\, n_1} = \left(V_2 - V_2^\circ\right)/\nu RT, \qquad \text{(VII. 43)}$$

где V_2 и V_2° — парциальные молярные объемы в реальном растворе и стандартном состоянии.

Для конденсированных систем необходимо приложить значительное давление, чтобы эта зависимость проявилась.

VII. 6.4. Экспериментальные значения средних коэффициентов активности

Средние коэффициенты активности определены для большого числа электролитов в широком концентрационном интервале и при различных температурах*.

* Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964, с. 580—598.

Экспериментальные зависимости средних коэффициентов активности $\gamma_{m\pm}$ от $\sqrt{m}$ для электролитов разного типа, приведенные на рис. VII. 13, позволяют заключить следующее. В очень разбавленных растворах $\gamma_{\pm m}$ всегда уменьшается с увеличением $\sqrt{m}$. Угловой коэффициент (тангенс угла наклона) линейных участков зависит от заряда ионов электролита. Увеличение концентрации электролита приводит к искривлению кривой. Для некоторых электролитов она проходит через минимум. Средний коэффициент активности иногда может достигать высоких значений. Например, для перхлората уранила $\gamma_{m\pm} = 1460$ при концентрации соли 5,5 *m*. Для некоторых электролитов $\nu_{m\pm}$ только убывает.

Вид рассматриваемых экспериментальных зависимостей обусловлен природой ионов и химическими взаимодействиями в растворах. Кривые с минимумом наблюдаются у электролитов, содержащих катионы с оболочкой инертных газов. Ионы без таковой проявляют склонность к образованию ионных пар катион — анион или комплексных соединений.

Влияние гидратации можно проследить, если сравнить средние коэффициенты активности для электролитов с многозарядными ионами: значение $\gamma_{m\,1}$ для $LaCl_3$ много больше, чем для $K_3Fe(CN)_6$. Отличие становится понятным, если учесть сильную гидратацию катиона La^{3+} и малую большого трехзарядного аниона $Fe(CN)_6^{3-}$.

Очевидно, что приведенная интерпретация зависимостей $\gamma_{m\pm}$ от $\sqrt{m}$ носит качественный характер.

Обобщение экспериментальных данных по средним коэффициентам активности электролита в присутствии другого или других электролитов привело Льюиса к важному заключению: в *разбавленных растворах* коэффициент активности сильного электролита одинаков в растворах одной и той же *ионной силы*.

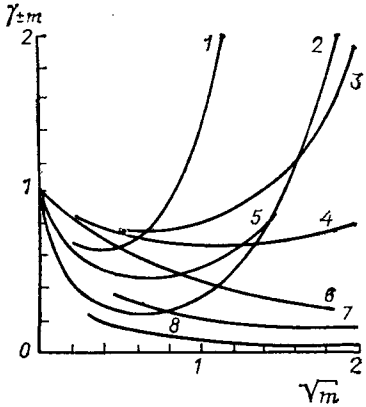
Ионная сила по Льюису определяется как полусумма произведений квадрата заряда ионов на их концентрацию, выраженную в моль/кг:

$$I_m = {}^1/_2 \sum_1^t z_i^2 m_i. \qquad \text{(VII. 44а)}$$

Широко используют также ионную силу при концентрации c (моль/дм^3):

$$I_c = {}^1/_2 \sum_1^t z_i^2 c_i. \qquad \text{(VII. 44б)}$$

В растворах двух электролитов зависимость логарифма среднего коэффициента активности электролита от ионной силы, создаваемой только этим электролитом, обычно линейна при условии, что соблюдается постоянство общей ионной силы раствора. Пример такой зависимости для I—I-валентного электролита, для которого $I = m$, приведен на рис. VII. 14.



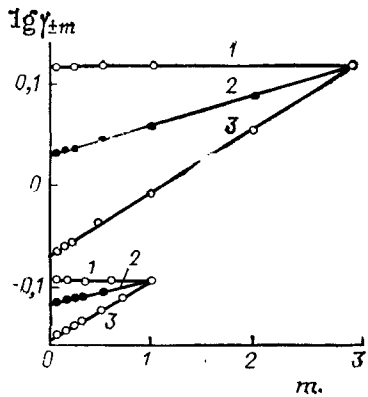


Рис. VII. 13. Вид экспериментальных зависимостей $\gamma_{m\pm}$ от $\sqrt{m}$.
1—$UO_2(ClO_4)_2$; *2*—$CaCl_2$; *3*—LiBr; *4*—NaCl; 5—$LaCl_3$; *6*—KNO_3; *7*—Na_2SO_4; 8—$ZnCl_2$.

Рис. VII. 14. Зависимость $\lg \gamma_{m\pm}$ соляной кислоты от ее концентрации m при двух разных постоянных значениях общей ионной силы, создаваемой LiCl (*1*); NaCl (*2*); KCl (*3*).

Линейная зависимость $\lg \gamma_{m\pm}$ от ионной силы, создаваемой каждым из двух электролитов, может быть передана уравнениями

$$\lg \gamma_{m1} = \lg \gamma_{m01} + \alpha_{12} I_1 = \lg \gamma_{m10} - \alpha_{12} I_2;$$
$$\lg \gamma_{m2} = \lg \gamma_{m02} + \alpha_{21} I_2 = \lg \gamma_{m20} - \alpha_{21} I_1. \qquad \text{(VII. 45)}$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к электролитам 1 и 2, γ_{m1} и γ_{m2} — средние коэффициенты активности электролитов в смешанных растворах любого состава и постоянной ионной силой $I = I_1 + I_2$; γ_{m01} и γ_{m02} — средние коэффициенты активности электролитов 1 и 2 при их нулевой концентрации в присутствии другого электролита при тех же значениях I; γ_{m10} и γ_{m20} — средние коэффициенты активности электролитов в их чистых растворах; постоянные α_{12} и α_{21} — угловые коэффициенты прямых (см. рис. VII. 14).

Уравнение (VII. 45) выражает *правило Харнеда*:

логарифм среднего коэффициента активности электролита в смешанном растворе с $I = \text{const}$ линейно зависит от ионных сил, создаваемых каждым электролитом (I_1 и I_2).

Правило Харнеда соблюдается в смешанных растворах полностью диссоциированных электролитов, где не образуются ионные пары или другие ассоциаты.

Здановский установил:

давление паров воды, т. е. ее активность, не меняется при смешении двух растворов электролитов с общим ионом, если давление паров воды (активность) в них одинаковы (*правило Здановского*).

Обозначим через m_1^* и m_2^* концентрация (моль/кг) электролитов 1 и 2 в исходных растворах, а через m_1 и m_2 их концентрации в смешанном растворе. Если активность воды в ис-

ходных и смешанном растворе одна и та же, то:

$$m_1/m_1^* + m_2/m_2^* = 1. \qquad \text{(VII. 46)}$$

Уравнение (VII. 46) соблюдается для растворов многих электролитов при условии, что в смешанном растворе электролиты не вступают друг с другом в химическое взаимодействие. При смешении растворов 1 и 2 температуры кипения и замерзания растворителя в смешанном растворе такие же, что и в исходных. Плотность, теплоемкость, коэффициенты расширения и преломления можно рассчитать по данным для исходных растворов по правилу смешения.

Микулин* показал, что средние коэффициенты активности γ_1 и γ_2 электролитов в растворах, подчиняющихся правилу Здановского, находятся в простой зависимости от средних коэффициентов активности γ_1^* и γ_2^* электролитов в исходных растворах:

$$\gamma_{m\,1} = \nu_1 m_1^* \gamma_{m\,1}^* / (\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2); \quad \gamma_{m\,2} = \nu_2 m_2^* \gamma_{m\,2}^* / (\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2). \qquad \text{(VII. 47)}$$

Расчеты по формулам (VII. 47) согласуются с экспериментальными значениями γ_m в пределах 1—2 %.

VII. 7. МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

VII. 7.1. Энергия Гиббса раствора электролита

В растворах электролитов отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных наблюдается уже в очень разбавленных растворах — при концентрациях $\approx 10^{-4}$—10^{-5} моль/дм^3. Причину такого отклонения в теории Дебая — Хюккеля относят к электростатическому взаимодействию между ионами.

Разобьем энергию Гиббса раствора электролита на две части — энергию Гиббса G_0 идеального раствора, т. е. раствора, подчиняющегося закону Генри, той же концентрации, что и реальный раствор, и энергию Гиббса G_a, учитывающую взаимодействие между ионами:

$$G = G_0 + G_a. \qquad \text{(VII. 48)}$$

Химический потенциал иона i-го вида получим дифференцированием (VII. 48) при T, $p = \text{const}$ и постоянстве числа ионов других видов по числу ионов этого вида N_i: $\mu_i = \mu_{i\,0} + \mu_{i\,a}$. Первое слагаемое — это химический потенциал, отнесенный к одному иону i-го вида в идеальном растворе; он равен:

$$\mu_{i\,0} = (\partial G_0/\partial N_i)_{T,\,p,\,N_j}.$$

* Вопросы физической химии растворов электролитов/Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Хнмия, 1968. 420 с.

Второе слагаемое, которое учитывает взаимодействие ионов, выразим через коэффициент активности:

$$\mu_{i\,a} = (\partial G_a/\partial N_i)_{T,\,p,\,N_j} = kT \ln \gamma_i. \qquad \text{(VII. 49)}$$

где k — постоянная Больцмана.

Задача нахождения коэффициента активности иона как величины, характеризующей межионные взаимодействия, заключается в определении электростатического слагаемого энергии G_a.

VII. 7.2. Осиовиое уравиеиие

Вокруг любого выбранного (центрального) иона другие располагаются так, что ионов противоположного знака в ближайшем окружении центрального иона будет избыток, не противоречащий *условию электронейтральности*; последнее означает, что заряд центрального иона равен совокупному заряду окружающих его ионов. Очевидно, что условие электронейтральности является статистическим: оно соблюдается за некоторый промежуток времени, а в отдельные моменты может нарушаться.

Совокупность ионов, составляющих окружение центрального иона и нейтрализующих его заряд, названа *ионной атмосферой*. Вокруг любого катиона образуется отрицательно заряженная ионная атмосфера, а вокруг аниона — ионная атмосфера с положительным зарядом. *Плотность* ионной атмосферы, т. е. плотность зарядов в ней, убывает с увеличением расстояния от центрального иона.

Вместо *дискретных зарядов* можно учитывать средний *избыточный заряд*, который выглядит как непрерывный заряд меияющейся плотности.

Плотность ионной атмосферы и ее радиус зависят от концентрации ионов. При разбавлении раствора электролита вплоть до прекращения электростатнческого взаимодействия между ионами, что отвечает состоянию идеального раствора, совершается работа разрушения ионных атмосфер, которая эквивалентна работе их разряжения. Она служит мерой отличия реального раствора от идеального.

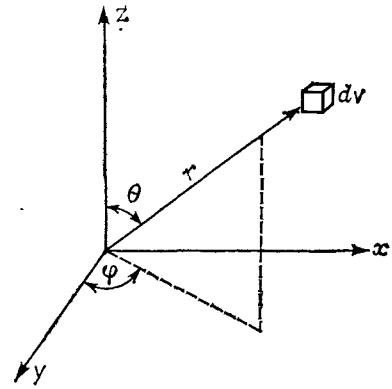
Для описания электростатического взаимодействия ионов воспользуемся уравнением Пуассона и рассмотрим электростатическое взаимодействие иоиа с окружающей его ионной атмосферой. Уравнение устанавливает связь между электростатическим потенциалом ψ в точке на расстоянии r от иона, рассматриваемого как центральный, и плотностью электричества (плотиостью зарядов) ρ в элементарном объеме $dv = dxdydz$ (рис. VII. 15):

$$\Delta\psi = -\rho/\varepsilon. \qquad \text{(VII. 50)}$$

Оператор Лапласа в декартовых координатах имеет вид:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Рис. VII. 15. К расчету распределения зарядов в поле центрального иона.



Поскольку распределение зарядов в ионной атмосфере сферически симметрично относительно начала координат, то удобно использовать сферическую систему координат (см. рис. VII. 15), в которых оператор Лапласа принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Для решения, которое зависит только от радиуса-вектора, $\partial/\partial\theta = 0$ и $\partial/\partial\psi = 0$, и, следовательно: $d/dr(r^2 \cdot d/dr)$.

Таким образом, уравнение Пуассона (VII. 50) в сферических координатах переходит в следующее:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=-\frac{\rho}{\varepsilon}. \qquad \text{(VII. 51)}$$

Плотность электричества в элементе объема dv, находящемся на расстоянии r от центрального иона, определяется средним числом катионов и анионов:

$$\rho=\sum_1^I z_j e\frac{dn_j}{dv}. \qquad \text{(VII. 52)}$$

Плотность ионов найдем в предположении, что распределение ионов в ионной атмосфере подчиняется распределению Больцмана:

$$dn_j/dv = n_j \exp(-z_j e\psi/kT), \qquad \text{(VII. 53)}$$

где $n_j = N_j/v$ — число ионов в единице объема (1 см^3); ψ — среднее значение электростатического потенциала в элементе объема dv.

Подстановка (VII. 52) и (VII. 53) в (VII. 51) приводит к *основному уравнению* теории Дебая — Хюккеля:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=$$

$$=-\frac{e}{\varepsilon}\sum_1^I z_j n_j \exp(-z_j e\psi/kT). \qquad \text{(VII. 54)}$$

Уравнение (VII. 54) устанавливает экспоненциальную зависимость между плотностью ρ электрического заряда и электростатическим потенциалом ψ. Это не согласуется с теоремой электростатики, известной как *принцип суперпозиции полей.*

В соответствии с последним электростатический потенциал, создаваемый двумя системами определенно расположенных зарядов, равен сумме потенциалов, создаваемых каждой системой в отдельности. Например, если заряды всех ионов и, следовательно, плотность зарядов увеличить в 2 раза, то потенциал в каждой точке поля также увеличится в 2 раза.

Причина наблюдаемого несоответствия основного уравнения (VII.54) с принципом суперпозиции полей, выражающегося в наличии экспоненциальной зависимости между ρ и ψ, заключается в том, что эти величины являются усредненными, а не истинными.

VII.7.3. Решение основного уравнения

Разложим правую часть (VII.54) в ряд. В соответствии с условием электронейтральности первые члены ряда взаимно уничтожаются, тогда:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{e}{\varepsilon}\left\{\sum_1^l z_j n_j\left[\frac{z_j e\psi}{kT}-{}^1/_2\left(\frac{z_j e\psi}{kT}\right)^2+({}^1/_{3!})\left(\frac{z_j e\psi}{kT}\right)^3-\ldots\right]\right\}. \tag{VII.55}$$

Ряд [правая часть (VII.55)] сходится быстро, поэтому можно ограничиться первым членом. Это равнозначно предположению, что потенциальная энергия ионов много меньше их кинетической энергии, т. е. $\psi z_j e \ll kT$. В таком случае уравнение (VII.55) переходит в линейное уравнение вида:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{e^2\psi}{\varepsilon kT}\sum_1^l z_j^2 n_j, \tag{VII.56}$$

удовлетворяющее принципу линейной суперпозиции полей. Обозначив

$$\varkappa^2=\frac{e^2}{\varepsilon kT}\sum_1^l z_j^2 n_j \tag{VII.57}$$

имеем:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\varkappa^2\psi.$$

Если ввести переменную $u=\psi r$, провести дифференцирование и несложные преобразования, то получим:

$$\frac{d^2u}{dr^2}=\frac{1}{r}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\varkappa^2 u.$$

Общим решением дифференциального уравнения второго порядка являются выражения:

$$u=\psi r=A_1\exp(-\varkappa r)+A_2\exp\varkappa r$$

или

$$\psi=A_1\exp(-\varkappa r)/r+A_2\exp(\varkappa r)/r,$$

Постоянные интегрирования A_1 и A_2 могут быть определены из граничных условий рассматриваемой задачи. Так как $\psi \to 0$ при $r \to \infty$, то множитель при A_1 стремится к нулю, а множитель при A_2 к бесконечности; следовательно: $A_2 = 0$; поэтому:

$$\psi = A_1 \exp(-\varkappa r)/r.$$

Представим центральный ион в виде шарика радиуса a_j и предположим, что потенциал на его поверхности постоянен, как это свойственно проводящему металлическому телу. В соответствии с принципом суперпозиции полей электростатический потенциал ψ на расстоянии r от центрального иона равен сумме потенциалов, создаваемых центральным ионом (ψ'') и ионной атмосферой (ψ'). Поэтому на поверхности центрального иона:

$$(\psi)_{r=a_j} = \left[A_1 \frac{\exp(-\varkappa r)}{r}\right]_{r=a_j} = (\psi'')_{r=a_j} + (\psi')_{r=a_j}.$$

Так как $(\psi'')_{r=a_j} = z_j e/4\pi\varepsilon a_j$, то после преобразований получим:

$$(\psi')_{r=a_j} = \left[A_1 \frac{\exp(-\varkappa r)}{r} - \frac{z_j e}{4\pi\varepsilon r}\right]_{r=a_j}. \qquad \text{(VII.58)}$$

Постоянство электростатического потенциала на поверхности центрального иона означает, что $(d\psi'/dr)_{r=a_j} = 0$. Дифференцирование (VII.58) и решение относительно A_1 дает:

$$A_1 = \frac{z_j e}{4\pi\varepsilon} \frac{\exp \varkappa a_j}{1 + \varkappa a_j}.$$

Тогда выражение для потенциала ψ на расстоянии r от центра иона, рассматриваемого как центральный, имеет вид:

$$\psi = A_1 \frac{\exp(-\varkappa r)}{r} = \frac{z_j e}{4\pi\varepsilon} \frac{\exp \varkappa a_j}{1 + \varkappa a_j} \frac{\exp(-\varkappa r)}{r}. \qquad \text{(VII.59)}$$

Воспользовавшись уравнениями (VII.58) и (VII.59), найдем потенциал ионной атмосферы на поверхности центрального иона:

$$\psi' = -\frac{z_j e}{4\pi\varepsilon} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a_j}. \qquad \text{(VII.60)}$$

Минус означает, что ионная атмосфера несет заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона. В очень разбавленных растворах ионная атмосфера существенно больше центрального иона, что позволяет рассматривать последний как точечный заряд, для которого $a_j = 0$; тогда из (VII.60) следует:

$$\psi' = (-z_j e/4\pi\varepsilon)\varkappa \qquad \text{(VII.61)}$$

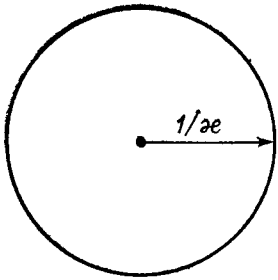


Рис. VII. 16. Распределение зарядов в ионной атмосфере (модель сферического конденсатора).

Потенциал ионной атмосферы станет равным потенциалу центрального иона по абсолютному значению тогда, когда заряд ионной атмосферы равномерно распределится по сфере радиуса $1/\varkappa$. Поэтому величину $1/\varkappa$ рассматривают как *эффективный радиус* ионной атмосферы, называемый также *дебаевской длиной* (рис. VII. 16) *.

Если в уравнении (VII. 57) перейти к молярной концентрации c_j ионов с помощью соотношения $c_j = n_j 1000/N_{Ав}$, то

$$\varkappa^2 = \frac{2e^2 N_{Ав}}{\varepsilon kT \cdot 1000} I_c, \qquad \text{(VII. 62)}$$

где $I_c = {}^1/_2 \sum_1^j z_j^2 c_j$ — ионная сила, моль/дм^3.

Как следует из (VII. 62), радиус ионной атмосферы $1/\varkappa$ имеет размерность длины и является функцией концентрации и зарядов ионов, температуры и диэлектрической проницаемости. Он быстро убывает с возрастанием ионной силы: $1/\varkappa = 3{,}04$ нм при $I = 0{,}01$ и становится равным 0,96 нм, когда $I = 0{,}1$. Уменьшение (увеличение) диэлектрической проницаемости приводит к уменьшению (увеличению) радиуса ионной атмосферы.

Более сложно проявляется влияние температуры. Повышение температуры способствует увеличению $1/\varkappa$, поскольку тепловое движение ионов разрыхляет ионную атмосферу, но одновременно уменьшает диэлектрическую проницаемость. Поэтому в водных растворах с $I = 0{,}1$ $1/\varkappa = 0{,}97$ (0 °C), 0,96 (25°) и 0,90 нм (100 °C).

VII. 7.4. Коэффициент активности иона

Вывод уравнения для коэффициента активности проведем для разбавленных растворов, в которых ионы рассматриваются как точечные заряды. Задача заключается в нахождении величины G_a, которая по Дебаю и Хюккелю учитывает взаимодействие между ионами.

Осуществим воображаемый обратимый процесс при T, $p = \text{const}$. За начальное состояние примем состояние идеального раствора, когда ионы лишены зарядов и распределяются так же, как в реальном растворе электролита. Будем одновременно и постепенно заряжать ионы от 0 до их заряда $z_j e$. Работа заряжения всех ионов, каждый из которых рассматривается как

* Уточнение модели ионной атмосферы дано в разд. VIII. 2.

центральный, эквивалентна заряжению их ионных атмосфер. Она равна электростатической составляющей энергии Гиббса:

$$G_a = \sum_1^j N_j \int_0^{z_j e} \psi' d(z_j e). \qquad \text{(VII. 63)}$$

Потенциал ионной атмосферы [см. уравнение (VII. 61)] меняется от 0 до максимального значения в соответствии с тем, что заряд центрального иона меняется от 0 до $z_j e$. Одновременно $\varkappa$ также меняется от 0 до конечного значения.

Представим заряд центрального иона как долю λ от $z_j e$. Так как $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, то в процессе заряжения заряд принимает значения $z_j e\lambda$. Значение $\varkappa$ пропорционально заряду ионов $z_j e$. Следовательно, при использовании λ уравнение (VII. 63) переходит в следующее:

$$G_a = -\sum_1^j \frac{N_j (z_j e)^2 \varkappa}{4\pi\varepsilon} \int_0^1 \lambda^2 d\lambda = -\frac{e^2\varkappa}{12\pi\varepsilon} \sum_1^j z_j^2 N_j. \qquad \text{(VII. 64)}$$

Согласно (VII. 49) и (VII. 64) логарифм коэффициента активности иона i-го вида равен:

$$\ln \gamma_{c\,i} = \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial G_a}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} = -\frac{e^2}{12\pi\varepsilon kT}\frac{\partial\varkappa}{\partial N_i}\sum_1^j z_j^2 N_j - \frac{e^2\varkappa z_i^2}{12\pi\varepsilon kT}. \qquad \text{(VII. 65)}$$

Найдем значение производной $\partial\varkappa/\partial N_i$. При дифференцировании (VII. 57) получим:

$$2\varkappa\frac{\partial\varkappa}{\partial N_i} = \frac{e^2}{\varepsilon kT}\frac{\partial}{\partial N_i}\sum_1^j z_j^2 N_j = \frac{e^2}{\varepsilon kT} z_i^2 = \frac{\varkappa^2 z_i^2}{\sum_1^j z_j^2 N_j}.$$

Откуда:

$$\partial\varkappa/\partial N_i = z_i^2\varkappa/2\sum_1^j z_j^2 N_j.$$

Подстановка производной $\partial\varkappa/\partial N_i$ в (VII. 65) дает:

$$\ln \gamma_{c\,i} = -z_i^2 e^2 \varkappa/8\pi\varepsilon kT. \qquad \text{(VII. 66)}$$

Уравиение (VII. 66) определяет коэффициент активности ионов i-го вида. Так как согласно (VII. 62): $\varkappa = \sqrt{(2e^2 N_{\text{Ав}}/\varepsilon kT)\cdot 1000 I_c}$, то обозначив:

$$A = \frac{e^3 N_{\text{Ав}}^{1/2}\sqrt{2\pi}}{2{,}3\cdot 8\pi(\varepsilon kT)^{3/2}\sqrt{1000}},$$

имеем:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A\sqrt{I_c}. \qquad \text{(VII. 67)}$$

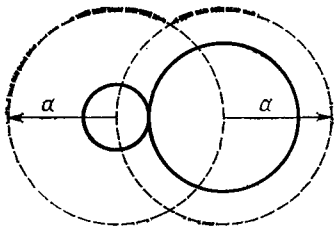


Рис. VII. 17. Ионный параметр a_i

Уравнение (VII. 67) — *уравнение Дебая — Хюккеля 1-го приближения* — позволяет вычислить коэффициент активности ионов i-го вида в шкале мол. долей в разбавленных растворах электролитов, когда размерами ионов пренебрегают. При переходе к более концентрированным растворам $\lg \gamma_{c\,i}$ находят по уравнению Дебая — Хюккеля *2-го приближения*:

$$\lg \gamma_{c\,i} = -z_i^2 A \sqrt{I_c}/\left(1 + aB\sqrt{I_c}\right), \qquad \text{(VII. 68)}$$

где $B = \varkappa$. Обычно индекс у I опускают.

Величину a, названную *ионным параметром*, рассматривают как сумму эффективных радиусов ионов; он равен расстоянию между центрами ионов противоположного знака, на которое они могут сблизиться (рис. VII. 17). Коэффициенты A и B являются функцией температуры. При 25 °С для водных растворов $A = 0{,}509$ моль$^{-1/2}$ дм$^{-1/2}$ и $B = 0{,}329 \cdot 10^7$ нм$^{-1}$ моль$^{-1/2}$ дм$^{1/2}$.

VII. 7.5. Средние коэффициенты активности электролита

Средний коэффициент активности электролита $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$, образованного ионами C^{z+} и A^{z-} равен $\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$. Логарифмируя и подставляя величину $\lg \gamma_{c\,i}$ [уравнение (VII. 67)], имеем:

$$\lg \gamma_\pm = \frac{1}{\nu}\left(\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-\right) = -\frac{1}{\nu}\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right) A\sqrt{I},$$

Так как по условию электронейтральности $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$, то:

$$\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right)/\left(\nu_+ + \nu_-\right) = \left(\nu_- |z_+ z_-| + \nu_+ |z_+ z_-|\right)/\left(\nu_+ + \nu_-\right) = |z_+ z_-|.$$

Следовательно:

$$\lg \gamma_\pm = -|z_+ z_-| A\sqrt{I}; \qquad \text{(VII. 69)}$$

$$\lg \gamma_\pm = \left[-|z_+ z_-| A\sqrt{I}\right]/\left(1 + aB\sqrt{I}\right). \qquad \text{(VII. 70)}$$

Уравнения (VII. 69) и (VII. 70) называют *уравнениями Дебая — Хюккеля* 1- и 2-го *приближений* для среднего коэффициента активности электролита. Рассчитанные по этим уравнениям значения $\lg \gamma_\pm$ можно сравнить с экспериментальными значениями и тем самым установить концентрационные области применения уравнений 1-го и 2-го приближений. Следует иметь в виду, что эти уравнения дают значения рациональных средних коэффициентов активности, когда концентрации выражены в мол. долях.

На рис. VII. 18 схематично представлены зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$, рассчитанные по соответствующим уравнениям. Учет только дальнодействующих кулоновских сил посредством произведения $-|z_+z_-|A\sqrt{I}$ приводит к линейной зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$ (кривая *1*). Она наблюдается в растворах вплоть до $I = 0{,}01$—$0{,}03$. Кривой *2* отвечает уравнение 2-го приближения [уравнение (VII. 70)]. Знаменатель $1 + aB\sqrt{I}$ в этом уравнении вносит поправку на короткодействующие силы отталкивания. Они учитываются в грубом приближении, когда ионы рассматривают как недеформируемые шарики радиуса a. Величина a приобретает смысл некоторого эмпирического параметра, при удачном подборе которого можно достичь вполне удовлетворительного согласия между экспериментальными средними коэффициентами активности и вычисленными по уравнению (VII. 70) вплоть до $I = 0{,}1$.

Кривые зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$, проходящие через минимум (кривая *3*), описываются уравнением с добавочным членом

$$\lg \gamma_\pm = -\left[|z_+z_-|A\sqrt{I}\right]/(1 + aB\sqrt{I}) + bI. \qquad \text{(VII. 71)}$$

Эмпирический параметр b иногда называют *константой высаливания*. Происхождение термина связано с явлением гидратации электролита и наблюдаемым уменьшением растворимости неэлектролитов в его присутствии. Параметры a и b подбираются по экспериментальным кривым зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$. Вычисленные по (VII. 71) значения $\lg \gamma_\pm$ согласуются с экспериментальными до $I \approx 0{,}5$, а для I—II-валентных электролитов — до их одномолярных растворов.

Удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными величинами $\lg \gamma_\pm$ дает *уравнение Бренстеда*, содержащее один параметр c:

$$\lg \gamma_\pm = -|z_+z_-|A\sqrt{I} + cI, \qquad \text{(VII. 72)}$$

где $c = |z_+z_-|aAB + b$.

Уравнение (VII. 72) получено путем деления числителя на знаменатель в первом члене уравнения (VII. 71) и учета членов, включающих I.

Для оценки средних коэффициентов активности широко пользуются *уравнением Дэвиса*:

$$\lg \gamma_\pm = -\left[|z_+z_-|A\sqrt{I}\right]/(1 + \sqrt{I}) + 0{,}1|z_+z_-|I, \qquad \text{(VII. 73)}$$

применимым до $I = 0{,}5$.

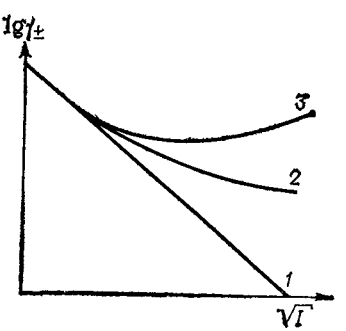


Рис. VII. 18. Зависимости $\lg \gamma_\pm = f(\sqrt{I})$, рассчитанные по уравнениям:
1 — (VII. 69); *2* — (VII. 70); *3* — (VII. 71).

Для вычисления средних коэффициентов активности электролитов в шкалах моляльности или молярности следует воспользоваться уравнением (VII.36). Подстановка в него $\lg \gamma_{c\pm}$ [уравнения (VII.69), (VII.70) или другие] дает соответствующее уравнение, с помощью которого вычисляют $\lg \gamma_{c\pm}$ или $\lg \gamma_{m\pm}$. Например, используя уравнения 2-го приближения, имеем:

$$\lg \gamma_{m\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I_m}}{1+aB\sqrt{I_m}} - \lg\left(1+\frac{\nu m M_1}{1000}\right); \qquad \text{(VII.74)}$$

$$\lg \gamma_{c\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I_c}}{1+aB\sqrt{I_c}} - \lg\left(\frac{\rho}{\rho_0}+\frac{\nu c M_2}{1000\rho_0}\right). \qquad \text{(VII.75)}$$

В разбавленных растворах, где m и c малы, вклад логарифмического члена в уравнениях (VII.74) и (VII.75) в средний коэффициент активности весьма незначителен.

VII.8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА

VII.8.1. Общее рассмотрение

Мерой химического взаимодействия в растворе электролита служит избыточный химический потенциал (см. разд. VII.6.2):

$$\mu - \mu_{x\,\text{ид}} = \nu RT \ln \gamma_\pm = \mu = \mu_x^\circ - \nu RT \ln x_\pm;$$

$$\mu - \mu_{m\,\text{ид}} = \nu RT \ln \gamma_{m\pm} = \mu - \mu_m^\circ - \nu RT \ln m_\pm;$$

$$\mu - \mu_{c\,\text{ид}} = \nu RT \ln \gamma_{c\pm} = \mu - \mu_c^\circ - \nu RT \ln c_\pm. \qquad \text{(VII.76)}$$

Средние коэффициенты активности могут быть определены экспериментально путем прямого измерения искомой величины или путем измерения активности растворителя и затем вычисления среднего коэффициента активности электролита с помощью уравнения Гиббса—Дюгема [уравнение (VII.39)].

К *прямым методам* относятся:

метод ЭДС;
методы, основанные на измерении давления пара растворенного электролита;
метод растворимости;
метод, основанный на распределении электролита между двумя растворителями.

В *косвенных методах* измеряют активность растворителя. К ним относятся:

методы, в основе которых лежат измерения давления пара растворителя;
криоскопический;
эбулиоскопический;
метод осмотического давления.

Некоторые из перечисленных методов имеют ограниченное применение в силу экспериментальной сложности, недостаточной точности или по другим причинам.

VII. 8.2. Криоскопический метод

Определение среднего коэффициента активности электролита криоскопическим методом состоит в определении понижения температуры замерзания растворителя в растворе электролита с последующими вычислениями.

В гл. V было проведено термодинамическое рассмотрение равновесия между раствором и растворителем в кристаллическом состоянии. Для электролита, диссоциирующего на ν ионов, уравнение (V. 247) примет вид:

$$d \ln \gamma_{m\pm} = \frac{d\theta}{\nu m K_{кр}} + \left(\frac{2}{K_{кр} T_0} - \frac{55{,}5 \Delta C_p}{R T_0^2} \right) \frac{\theta \, d\theta}{\nu m} - d \ln m, \quad \text{(VII.77)}$$

где T_0 — температура замерзания чистого растворителя; $K_{кр}$ — его криоскопическая постоянная; C_p — теплоемкость растворителя.

Для воды $K_{кр} = 1{,}858$, $T_0 = 273$ К и $C_p = 37{,}7$ кДж/К·моль, поэтому разность в скобках уравнения (VII. 77) равна 0,00057, а само оно примет вид:

$$d \ln \gamma_{m\pm} = d\theta / \nu m K_{кр} + 0{,}00057\theta \, d\theta / \nu m - d \ln m. \quad \text{(VII. 78)}$$

Для интегрирования полученного уравнения введем вспомогательную функцию j: $\theta / \nu m K_{кр} = 1 - j$; отсюда:

$$d\theta / \nu m K_{кр} = (1 - j) \, d \ln m - dj. \quad \text{(VII. 79)}$$

После подстановки (VII. 79) в (VII. 78), перехода к десятичным логарифмам и интегрирования получим:

$$\lg \gamma_{m\pm} = -\int_0^m j \, d \lg m - \frac{1}{2{,}3} j + \frac{0{,}00025}{\nu} \int_0^\theta \frac{\theta}{m} \, d\theta.$$

Вклад последнего интеграла в $\lg \gamma_{m\pm}$ незначителен, и им можно пренебречь. Первый интеграл удобно разбить на два с тем, чтобы выделить область разбавленных растворов. Тогда:

$$\lg \gamma_{m\pm} = -\int_0^{0{,}01} j \, d \ln m - \int_{0{,}01}^m j \, d \ln m - {}^1/_{2{,}3} j. \quad \text{(VII. 80)}$$

Для разбавленных растворов хорошо выполняется эмпирическое уравнение:

$$\lg j = \lg \beta + \alpha \lg m.$$

Постоянные α и β легко определяются из графика зависимости $\lg j$ от $\lg m$: постоянная α равна угловому коэффициенту прямой, выражающей эту зависимость, а β — отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Интегрирование первого интеграла дает:

$$\int_0^{0{,}01} j \, d \lg m = -\frac{1}{2{,}3} \int_0^{0{,}01} \beta m^{\alpha - 1} \, dm = \frac{\beta}{2{,}3\alpha} \cdot 0{,}01^\alpha. \quad \text{(VII. 81)}$$

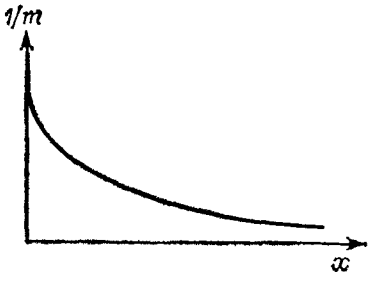


Рис. VII. 19. Графическое определение интеграла $\int_0^m dx/m$.

Второй интеграл уравнения (VII. 80) равен площади кривой зависимости j от $\lg m$, построенной в пределах 0,01 — m.

Найденный таким образом средний коэффициент активности электролита относится к температуре замерзания воды в растворе концентрации m. Для определения этой величины при любой температуре воспользуемся уравнением

$$d \ln a_1 = (-\bar{L}_1/RT^2)\,dT$$

и проинтегрируем его в пределах $T_1 = T_0 - \theta$ (температура замерзания воды в растворе) и T_2 (обычно 298 К):

$$\ln a_2 - \ln a_1 = x = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{L}_1}{T_2}\,dT \qquad \text{(VII. 82)}$$

где a_2 и a_1 — активности воды при T_2 и T_1; $\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0$ — избыточная парциальная молярная эитальпия растворителя, сложно зависящая от концентрации электролита; в разбавленных растворах, как правило, отрицательна, а в концентрированных — положительна.

Так как согласно (VII. 82): $d \ln a_2 = d \ln a_1 + dx$, и согласно уравнению Гиббса — Дюгема:

$$\frac{55{,}5}{\nu m} d \ln a_2 = -d \ln m\gamma_{m\pm}; \quad \frac{55{,}5}{\nu m} d \ln a_1 = -d \ln m\gamma'_{m\pm},$$

то

$$\lg \gamma_{m\pm} = \lg \gamma'_{m\pm} - \frac{55{,}5}{2{,}3\nu}\int_0^m \frac{dx}{m}. \qquad \text{(VII.83)}$$

Интеграл $\int_0^m dx/m$ равен площади под кривой зависимости $1/m$ от x (рис. VII. 19). Значение x вычисляют следующим образом. Так как:

$$x = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{L}_1}{T^2}\,dT.$$

и по уравнению Кирхгофа (I. 16)

$$\bar{L}_1 = \bar{L}_1^\circ + (\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^\circ)(T_2 - T_1),$$

то

$$x = -\bar{L}_1^\circ \frac{T_2 - T_1}{RT_2T_1} + \frac{(\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^\circ)(T_2 - T_1)^2}{RT_1T_2} \qquad \text{(VII. 84)}$$

где $\bar{C}_{p_1}$ — парциальная молярная теплоемкость растворителя в растворе; $\bar{C}^0_{p_1}$ — молярная теплоемкость воды; $\bar{L}^0_1$ — избыточная парциальная молярная энтальпия воды при ее температуре замерзания в растворе.

VII. 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ

Определение понижения температуры замерзания проводят так же, как и для раствора неэлектролита (см. разд. V. 12, работа 8). Значение j для каждого значения концентрации m вычисляют по формуле $1 - j = \theta/\nu m K_{кр}$. Постоянные α и β определяют из графика зависимости $\lg j$ от $\lg m$. По формуле (VII. 81) находят первый интеграл в (VII. 80), а второй — графическим интегрированием. Для этого строят кривую зависимости j от $\lg m$. Значение $\lg \gamma_{m\pm}$ получают при подстановке в (VII. 80) найденных интегралов и j.

Для нахождения среднего коэффициента активности при температуре, отличной от температуры замерзания воды в растворе электролита, необходимо вычислить x при разных m, воспользовавшись (VII. 84) и табличными значениями $\bar{C}_{p_1}$ в растворах исследуемого электролита. Интеграл в (VII. 83) определяют графически, а затем с помощью этого уравнения находят логарифм среднего коэффициента активности электролита при заданной температуре.

Глава VIII

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

VIII. 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В основе электростатики лежит понятие об электрическом заряде. В задачах электростатики принято, что заряжение тела или перенос через него электрического заряда не приводят к изменению химического состава тела. Это позволяет абстрагироваться от природы материального носителя заряда, но до тех пор, пока рассматриваются тела, в которых носителем подвижного заряда является один и тот же тип материальных частиц, например, электрон. Ясно, что если границу раздела двух тел может пересекать только один сорт заряженных частиц, которые являются единственными носителями подвижного заряда в обоих телах, то никаких изменений химического состава на границе раздела при переносе заряда не происходит. Иная ситуация возникает при контакте двух тел, заряд в которых переносится разными носителями *.

* Если границу раздела не может пересекать ни один тип носителя, то такую границу называют идеально *поляризуемой*, и ее можно уподобить электрическому конденсатору.

Допустим, что границу раздела двух тел может пересекать лишь один тип носителя заряда, отличающийся от носителей заряда в одном из тел. Тогда прохождение электрического заряда q через границу раздела двух тел сопровождается изменением химического состава этих тел в области их контакта, т. е. начинает протекать электрохимическая реакция.

По классификации, введенной Фарадеем, различают два типа проводников — *проводники первого* и *второго рода*. Электрическую проводимость в проводниках 1-го рода (металлы, полупроводники) обеспечивают электроны, а в проводниках 2-го рода (растворы электролитов, расплавы, твердые электролиты, ионизированные газы) — ионы. Если электрическая цепь включает, по крайней мере, один проводник 2-го рода, то прохождение постоянного электрического тока — $I \equiv dq/dt$ (t — время) — по этой цепи сопровождается электрохимическими реакциями на обоих проводниках 1-го рода, находящихся в контакте с проводником 2-го рода. *Анодом* будем называть проводник 1-го рода, на котором протекает электрохимическая реакция окисления, а сам проводник несет избыточный положительный заряд по отношению ко второму проводнику 1-го рода. Последний будем называть *катодом*; на нем протекает электрохимическая реакция восстановления.

Совокупность химических реакций, вызванных прохождением через элемент электрической цепи:

$$\underset{\text{(анод)}}{\text{Проводник 1-го рода}} \xrightarrow{q} \underset{\text{(р-р электролита)}}{\text{Проводник 2-го рода}} \xrightarrow{q} \underset{\text{(катод)}}{\text{Проводник 1-го рода}}$$

постоянного электрического тока, называется *электролизом*.

Законы электролиза, сформулированные Фарадеем, являются основой электрохимии —

1-й закон: количество вещества, выделившегося или растворившегося при электролизе прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор электролита;

2-й закон: отношение количеств различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, равно отношению их химических эквивалентов (экв).

Приведенные формулировки законов Фарадея предполагают, что на электроде протекает лишь одна электрохимическая реакция. Если электролиз происходит при значительных плотностях тока $j \equiv I/s$ (s — поперечное сечение проводника или поверхность раздела фаз), то параллельно может протекать несколько электрохимических реакций. В этом случае вводят понятия *парциальных плотностей тока* по каждой реакции, и к каждой реакции применяют законы Фарадея.

Законы Фарадея позволяют утверждать, что каждый сорт ионов имеет определенный заряд, кратный элементарному заряду e.

Количество электричества, прохождение которого через раствор вызывает выделение 1 экв вещества, называют *числом Фарадея*: $F = 9{,}6487 \cdot 10^4$ Кл. Следовательно, число Фарадея есть произведение элементарного заряда e на число Авогадро $N_{Ав}$: $F = eN_{Ав}$. Знак заряда иона и его кратность элементарному заряду обозначают символом z_i, кратко называя зарядом иона i.

Если однородный проводник 2-го рода не создает вокруг себя электрического поля, то, очевидно, выполнено условие (VII. 26): $\sum_i z_i c_i = 0$, где c_i — концентрация ионов сорта i; индекс i охватывает все виды ионов, присутствующих в растворе. Это условие называют *условием электронейтральности* раствора. Если зарядить проводник, то условие (VII. 26) по-прежнему выполняется для любого макроскопического объема проводника, если этот объем не включает поверхности проводника. Если проводник 2-го рода не находится в очень сильных внешних электрических полях, то выражение (VII. 26) так же справедливо, во всяком случае, в пределах точности определения концентрации веществ, составляющих раствор.

При описании процессов переноса (вещества, теплоты, количества движения, электрического заряда и т. д.) основным является понятие плотности потока данной величины (вектор). Определим плотность потока частиц сорта i следующим соотношением:

$$\vec{J}_i \equiv c_i \left(\vec{V}_i - \vec{\omega}\right). \qquad \text{(VIII. 1)}$$

$\vec{J}_i$ — плотность потока частиц i; c_i — локальное значение концентрации частиц сорта i в данной единичной области объема раствора; $\vec{V}_i$ — вектор средней скорости частиц сорта i в данном единичном объеме в произвольно выбранной системе координат; $\vec{\omega}$ — вектор скорости в той же системе кординат, с которой движется элементарная площадка; цоток через которую подсчитывается.

Таким образом, при описании переноса используют относительную скорость $\vec{V}_i - \vec{\omega}$.

Для твердых электролитов элементарную площадку обычно фиксируют относительно узлов кристаллической решетки. Такую систему отсчета называют *характеристической системой решетки*. Для жидких растворов существует целый ряд характеристических систем отсчета. Определим лишь две из них.

В характеристической системе Гитторфа, скорость $\vec{\omega}$ может быть принята равной средней скорости движения частиц растворителя (преобладающего компонента раствора):

$$_1\vec{J}_i = c_i\left(\vec{V}_i - \vec{V}_1\right), \qquad \text{(VIII. 2)}$$

где $\vec{V}_1$ — средняя скорость, с которой в данном единичном объеме раствора движутся частицы растворителя (1-й компонент). Если растворитель многокомпонентный, то компонент, относительно которого отсчитывают потоки

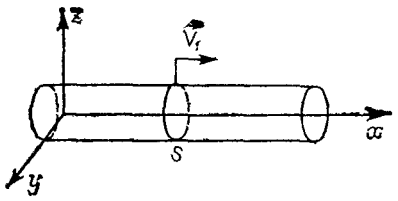


Рис. VIII. 1. Протекание тока в цилиндрическом столбике.

частиц иного сорта, выбирают произвольно (из соображений удобства в данной задаче).

В характеристической системе Фика скорость $\vec{\omega}$ может быть принята равной средней объемной скорости $\vec{W}$:

$$\vec{W} = \sum_i c_i v_i \vec{V}_i; \quad {}_W\vec{J}_i = c_i\left(\vec{V}_i - \vec{W}\right), \tag{VIII. 3}$$

где v_i — парциальный молярный объем i-й частицы; $\vec{V}_i$ — вектор средней скорости частиц сорта i.

Достоинство системы Фика состоит в том, что $\vec{W} = 0$ соответствует отсутствию конвекции в растворе, т. е. покоящейся относительно наблюдателя жидкости. Именно к этой системе отсчета относится формулировка законов диффузии — *законов Фика.*

Составим выражение для электрического тока, протекающего в непроводящей цилиндрической трубке сечения s, заполненной проводником 2-го рода. Воспользуемся характеристической системой Гитторфа (рис. VIII. 1). Пусть для простоты раствор в плоскости $z - y$ однороден по плотностным свойствам и интенсивным параметрам (T, p, μ_i). При этом условии векторы скорости могут иметь направления, лишь совпадающие с осью x, и выражение для силы тока I имеет вид *:

$$I = s \sum_i^{k-1} z_i F_1 J_i, \tag{VIII. 4}$$

где sz_iFJ_i — заряд, переносимый потоком частиц сорта i; суммирование проводится по всем видам частиц, число которых k кроме частиц растворителя, так как по определению поток по ним равен нулю; естественно, вклады потоков незаряженных частиц равны нулю, поскольку для них $z_i = 0$.

Подставив (VIII. 2) в (VIII. 4) и введя плотность тока j, получим:

$$j = I/s = F \sum_{i=1}^{k-1} z_i c_i V_i - V_1 F \sum_{i=1}^{k-1} z_i c_i.$$

Поскольку в силу электронейтральности вторая сумма равна нулю, то:

$$j = F \sum_{i=1}^{k-1} z_i V_i c_i. \tag{VIII. 5}$$

Это означает, что плотность тока не зависит от выбора характеристической системы отсчета. В этом легко убедиться, по-

* Ввиду однозначности направления символ вектора в дальнейшем опущен.

скольку при подстановке (VIII. 3) в (VIII. 4) с учетом (VII. 26) получается тот же результат.

Введем новую величину — *число переноса* t_i *ионов* сорта i, пользуясь характеристической системой Гитторфа, следующим образом:

$$t_i \equiv \frac{I_i}{I} = \frac{z_i c_i (V_i - V_1)}{\sum_{i=1}^{k-1} z_i c_i (V_i - V_1)}, \qquad \text{(VIII. 6)}$$

где $I_i = sz_i F c_i (V_i - V_1)$ — парциальная сила тока заряженных частиц сорта i.

Величина t_i есть доля тока, переносимая ионами i в данной точке раствора. Число переноса данного вида ионов зависит не только от рода иона, состава раствора, температуры и давления, но и от выбранной системы отсчета потоков.

Так, пользуясь (VIII. 5), (VIII. 2) и (VIII. 3) для отношения чисел переноса в системах Гитторфа (t_i) и Фика (t_i^*), можно получить выражение:

$$t_i / t_i^* = (V_i - V_1)/(V_i - W). \qquad \text{(VIII. 7)}$$

Заметим, что в сильно разбавленных растворах электролитов значения V_1 и W практически совпадают, в то время как в концентрированных растворах они могут заметно различаться.

Из определения (VIII. 6) следует, что в любой системе отсчета потоков справедливо:

$$\sum_i t_i = 1. \qquad \text{(VIII. 8)}$$

Пусть проводник электричества, заключенный в трубку (см. рис. VIII. 1), однороден не только в плоскости $z - y$, но и по оси x, и по этой оси нет градиентов температуры и давления. Наложим внешнее электрическое поле с напряженностью: $\partial\varphi/\partial x \equiv \operatorname{grad}\varphi \neq 0$ $(\partial\varphi/\partial y = 0,\ \partial\varphi/\partial z = 0)$, где φ — электрический потенциал.

Тогда на 1 моль заряженных частиц сорта i будет действовать постоянная сила, направленная вдоль x и равная: $f = z_i F \operatorname{grad}\varphi$. Приложенная сила должна вызвать ускоренное движение ионов. Вследствие этого движения возникают тормозящие силы — трение, электростатическое взаимодействие движущихся зарядов, — значение которых пропорционально скорости движущихся частиц. Пропорциональность между силами торможения и скоростью является решающим условием, приводящим к тому, что *закон Ома*, как закон эмпирический, справедлив для любого проводника 2-го рода, за исключением крайне высоких напряженностей электрического поля. В результате действия электростатической силы внешнего поля и тормозящих сил возникает движение носителей заряда с постоянной относительной скоростью, пропорциональной напряженности

электрического поля. Следовательно, можно записать:

$$|(V_i - V_1)| = u_i |z_i F \operatorname{grad} \varphi|, \qquad \text{(VIII. 9)}$$

где u_i — коэффициент пропорциональности, зависящий от локальных параметров T, p, c_i, а также от выбора системы отсчетов потоков.

Величину $u_i|z_i|F \equiv U_i$ называют *электрической подвижностью* i-го иона; $|z_i|$ — абсолютное значение заряда иона, и поэтому подвижности ионов всегда положительны.

Подстановка (VIII. 9) в (VIII. 5) приводит к выражению для плотности тока и парциальной плотности тока как функции напряженности внешнего электрического поля:

$$j = F \sum_{i}^{k-1} |z_i| U_i c_i \operatorname{grad} \varphi; \qquad \text{(VIII. 10)}$$

$$j_i = F^2 z_i^2 u_i c_i \operatorname{grad} \varphi = |z_i| F U_i c_i \operatorname{grad} \varphi. \qquad \text{(VIII. 11)}$$

Уравнение (VIII. 10) является законом Ома в формулировке для единичного объема — *локальная формулировка.* В соответствии с этим величину

$$\varkappa \equiv F \sum_{i=1}^{k-1} |z_i| c_i U_i = j/\operatorname{grad} \varphi \qquad \text{(VIII. 12)}$$

называют *удельной электрической проводимостью* раствора, а обратную велнчину — $\rho = 1/\varkappa$ — *удельным сопротивлением* *.

При описании свойств растворов электролитов широко используют понятие о *ионных электрических проводимостях.* Последние определены соотношением:

$$\lambda_i \equiv |z_i| F^2 u_i = F U_i. \qquad \text{(VIII. 13)}$$

Важно отметить, что удельная электрическая проводимость не зависит от характеристической системы отсчета, поскольку ток инвариантен к системе отсчета.

Ионные подвижности, ионные электрические проводимости, числа переноса определены только в конкретных системах отсчета потоков. Разные системы отсчета дают одни и те же значения упомянутых величин в случае, когда концентрация

* Легко заметить, что для рассматриваемого случая однородного проводника постоянного сечения s переход к нелокальиой формулнровке закона Ома осуществляется следующим образом. Умножив левую и правую части уравиения (VIII. 10) на s, в левой части получим силу тока I. Так как для рсматриваемого случая $\operatorname{grad} \varphi = d\varphi/dx$, то, разделив переменные и проинтегрировав выражение (VIII. 10), получим:

$$I(x_1 - x_2) = sF \sum_{i=1}^{k-1} |z_i| U_i c_i (\varphi_1 - \varphi_2),$$

где $x_1 - x_2 = l$ — длина проводнпка; $\varphi_1 - \varphi_2 = E$ — напряжение на концах (x_1, x_2) проводника. Это соответствует эмпирическому закону Ома, если учесть определение (VIII. 12): $I = (s/l\rho) \cdot E$.

электролитов в растворе стремится к нулю; поэтому предельные значения t_i^0, U_i^0, $\lambda_i^0 (c_{эл} \to 0)$, приводимые в справочниках, даются без указания системы отсчета потоков.

Уравнение электронейтральности *бинарной системы* электролит — неэлектролит имеет вид: $z_+c_+ + z_-c_- = 0$. Введем *эквивалентную концентрацию электролита*:

$$c^* = z_+\nu_+c = |z_-|\nu_-c, \qquad \text{(VIII. 14)}$$

где ν_+, ν_- — стехнометрнческне коэффициенты иоиов в реакцни диссоциации электролита иа ионы; c — моляриая коицентрация электролита.

Будем различать, вслед за Аррениусом, два крайних состояния иона в растворе:

ион, жестко связанный с другим (другими) ионом в электронейтральную комбинацию так, что он не может принимать участия в переносе электричества;

«свободный» ион, т. е. лишенный жесткой связи с каким-либо ионом (ионами).

В последнем случае все направления равноценны, и поэтому сила внешнего электрического поля не компенсируется статическими силами взаимодействия с другим (другими) ионом, что вызывает его относительное движение.

Теперь концентрацию свободных ионов можно связать с эквивалентной концентрацией электролита, используя представление о *степени диссоциации электролита* α:

$$z_+c_+ = -z_-c_- = \alpha c^*. \qquad \text{(VIII. 15)}$$

Определим *эквивалентную электрическую проводимость* соотношением:

$$\lambda = \varkappa/c^*. \qquad \text{(VIII. 16)}$$

С учетом (VIII. 12) и (VIII. 13) имеем:

$$\lambda = \alpha(\lambda_- + \lambda_+) = \alpha F(U_+ + U_-). \qquad \text{(VIII. 17)}$$

Часто используют *молярную электрическую проводимость*, определяемую соотношением:

$$\lambda_m = \varkappa/c = z_+\nu_+\lambda = |z_-|\nu_-\lambda. \qquad \text{(VIII. 18)}$$

Для чисел переноса в системе Гитторфа в силу (VIII. 6), (VIII. 10), (VIII. 11) и (VIII. 14), справедливо:

$$t_+ = U_+/(U_+ + U_-); \quad t_- = (1 - t_+) = U_-/(U_+ + U_-). \qquad \text{(VIII. 19)}$$

Когда концентрация электролита стремится к нулю, то удельная электрическая проводимость раствора *, как это следует из (VIII. 12), превращается в нуль, а эквивалентная (молярная) электрическая проводимость имеет предел, отличный от нуля.

* Всегда можно ввести поправку на собственную электрическую проводимость растворителя, возникающую за счет *самоионизации*.

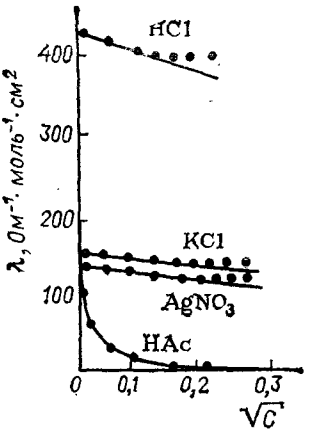


Рис. VIII. 2. Зависимость молярной электрической проводимости от $\sqrt{c}$ (моль/л).

Поскольку при $c \to 0$, $\alpha \to 1$ *, то введя обозначения: $\lim_{c\to 0} \lambda = \lambda^0$; $\lim_{c\to 0} U_+ = U^0_+$ и $\lim_{c\to 0} t_+ = t^0_+$, получаем:

$$\lambda^0 = F\left(U^0_+ + U^0_-\right); \qquad \text{(VIII. 20)}$$

$$t^0_{+(-)} = \lambda^0_{+(-)}/\lambda^0. \qquad \text{(VIII. 21)}$$

Из уравнения (VIII. 17) следует, что доступная опытному определению эквивалентная электрическая проводимость зависит от степени диссоциации электролита α и от электрической подвижности U_i. Каждая из этих величин зависит от концентрации электролита, температуры, природы растворителя, давления (очень слабо). Раздельное рассмотрение α и λ_i возможно только на основе той или иной теоретической концепции **.

В качестве эмпирического обоснования существующего теоретического подхода служат правила, установленные Кольраушем (1893 г.) при исследовании электрической проводимости большого числа двойных систем электролит — вода.

Первое правило Кольрауша. Если расположить электролиты в ряд по значениям λ их водных растворов при одинаковых эквивалентных концентрациях (например, 0,01 н.), то можно выделить две группы электролитов, у которых существенно различен вид зависимости $\lambda = \lambda(c)$. Для группы электролитов, обладающих наибольшими значениями λ, зависимость λ от концентрации достаточно точно аппроксимируется уравнением:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \qquad \text{(VIII. 22)}$$

где A — эмпирическая величина, зависящая от природы электролита и растворителя, а также температуры и давления.

Эти электролиты — *сильные электролиты.*

Группу электролитов, у которых значение λ существенно меньше, чем у сильных электролитов, называют *слабыми.* Для них зависимость λ от $\sqrt{c}$ имеет значительную вогнутость к началу координат (рис. VIII. 2).

Промежуточную группу электролитов принято называть электролитами *средней* силы.

Для слабых электролитов линейность обнаруживается в координатах $\lg\lambda$ от $\lg c$. Существование этой линейности указы-

* Отметим, что если при самоионизации растворителя возникает ион, одноименный с ионом электролита, то $\alpha \to \alpha^0 < 1$ при $c_{эл} \to 0$.

** Если считать, что λ_i не зависит от концентрации электролита, то выражение (VIII. 17) позволяет рассчитывать степень диссоциации электролита, поскольку в этом случае, в силу (VIII. 20): $\alpha(c) = \lambda(c)/\lambda^0$. Очевидно, это положение тем справедливее, чем меньше концентрация ионов в растворе.

вает на трудности экстраполяции эквивалентной электрической проводимости λ к значению λ^0, соответствующему бесконечно разбавленному раствору ($c = 0$).

Выполнение уравнения (VIII. 22) для сильных электролитов составляет содержание первого правила Кольрауша. Оно позволяет определять для сильных электролитов значение λ^0 с высокой точностью.

Второе правило Кольрауша. При сопоставлении значений предельных эквивалентных электрических проводимостей серии сильных электролитов, обладающих общим ионом, было обнаружено, что выполняются некоторые простые соотношения. Например, для I—I-электролитов:

$$\lambda^0_{C_1A_i} - \lambda^0_{C_2A_i} = \lambda^0_{C_1A_j} - \lambda^0_{C_2A_j}. \qquad \text{(VIII. 23)}$$

Существование этих правил позволило сформулировать Кольраушу *принцип независимого движения* ионов при бесконечном разведении. Значение этого принципа столь велико, что его часто называют *законом Кольрауша*. Действительно, уравнение (VIII. 23) должно выполняться, если считать, что в сильно разбавленных растворах значение λ_i практически не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе. Одно из важных следствий этого — возможность расчета констант диссоциации слабых электролитов из данных по электрической проводимости растворов.

Сопоставление уравнений (VIII. 23) и (VIII. 17) позволяет считать, что в области высоких разбавлений по сильному электролиту значение α для всех сильных электролитов практически одинаково и равно 1; в противном случае не выполнялось бы правило (VIII. 23), так как степень диссоциации при значениях, существенно меньших 1, должна зависеть от природы ионов, составляющих раствор.

Если данный слабый электролит, например уксусную кислоту — HAc, можно рассматривать как участника реакции:

$$NaAc + HCl \rightarrow NaCl + HAc,$$

сильных электролитов (HCl, CH_3COONa, NaCl), для которых известны значения λ^0, то, пользуясь законом Кольрауша, можно рассчитать предельную электрическую проводимость слабого электролита:

$$\lambda^0_{HAc} = \lambda^0_{HCl} + \lambda^0_{NaAc} - \lambda^0_{NaCl}. \qquad \text{(VIII. 24)}$$

Примем в качестве первого приближения условие, что степень диссоциации слабого I—I-электролита равна:

$$\alpha = c_+/c = c_-/c \approx \lambda/\lambda^0, \qquad \text{(VIII. 25)}$$

где c_+ — концентрация катиона (например, H^+).

Суть приближения состоит в том, что пренебрегают концентрационной зависимостью ионных электрических проводимостей, а это позволяет значение их суммы [уравнение (VIII. 17)] при

Таблица VIII.1. **Диссоциация уксусной кислоты в воде при 25 °С**

$c_{HAc} \cdot 10^4$, *М*	λ, Ом$^{-1}$·моль$^{-1}$·см^2	α	$K_c \cdot 10^5$, *М*
0	391,6	1	1,74
1,113	127,7	0,326	1,75
1,532	112,02	0,286	1,75
10,28	48,13	0,1228	1,77
13,63	42,21	0,1077	1,77
33,41	37,19	0,0694	1,78
59,11	20,96	0,0535	1,79

данной концентрации электролита приравнять значению при бесконечном разведении [уравнение (VIII.24)]. Концентрационная константа диссоциации слабого электролита равна:

$$K_c = c_+^2/(c - c_+) = \alpha^2 c/(1 - \alpha). \qquad \text{(VIII.26)}$$

Значение константы диссоциации зависит от состава раствора. Заметим, что эта зависимость тем слабее, чем меньше концентрация электролита (ионов в растворе). Подставляя уравнение (VIII.25) в (VIII.26) получим выражение, называемое *законом раведения Оствальда*:

$$K_c = \lambda^2 c/(\lambda^0 - \lambda)\,\lambda^0. \qquad \text{(VIII.27)}$$

Легко заметить, что при $\lambda^0 \gg \lambda$ (достаточно большая концентрация электролита), $\lg \lambda$ линейно зависит от $\lg c$ при условии, что $K_c = \text{const}$. Обычно, пользуясь значениями констант диссоциации при различных концентрациях электролита, проводят экстраполяцию на нулевую концентрацию электролита. В табл. VIII.1 приведены константы диссоциации уксусной кислоты, рассчитанные по данным об электрической проводимости растворов.

Для электролитов средней силы зависимость константы диссоциации, определенной по методу Оствальда, от концентрации оказывается существенно более сильной, чем для слабого электролита. Причина заключается в том, что при тех же концентрациях электролита достигается более высокая концентрация ионов.

Эмпирическое правило Кольрауша (VIII.22), справедливое для сильных электролитов, можно применить и к электролитам средней силы, если вместо концентрации электролита в уравнении (VIII.22) будет фигурировать концентрация диссоциированной его части αc:

$$\lambda' = \lambda^0 - A\sqrt{\alpha c}, \qquad \text{(VIII.28)}$$

где λ' — эквивалентная электрическая проводимость в расчете на диссоциированную часть электролита ($\lambda' = \varkappa/\alpha c$).

Теперь очевидно, что:

$$\alpha = \lambda/\lambda', \qquad \text{(VIII.29)}$$

так как по определению $\lambda = \varkappa/c$. Значение коэффициента A, так же как и λ', может быть оценено на основе правила, аналогичного правилу Кольрауша:

$$A_{C_1A_i} - A_{C_2A_i} = A_{C_1A_j} - A_{C_2A_j}. \qquad \text{(VIII. 30)}$$

Фактически приближение, которое допускается при распространении первого правила Кольрауша на электролиты средней силы, состоит в том, что наличие недиссоциированных частиц электролита никак не сказывается на свойствах «свободных» ионов и их участии в переносе электричества.

В рамках этих представлений Шидловский и Мак-Иннес предложили *метод последовательных приближений* при отыскании самосогласующихся значений α и λ' для электролитов средней силы, который используют и в настоящее время. При данной концентрации электролита первое значение α вычисляют по грубому приближению (VIII. 25). Затем, пользуясь полученным значением α, по (VIII. 28) рассчитывают λ', которое позволяет по (VIII. 29) получить уточненное значение α. Его снова подставляют в (VIII. 28) с целью отыскания уточненного значения λ' и т. д. — вплоть до постоянства α и λ' в последующих шагах уточнения.

Эту процедуру выполняют для нескольких концентраций электролита и по уравнению

$$K = \alpha^2 \gamma_{c\pm}^2 c/(1 - \alpha) \qquad \text{(VIII. 31)}$$

рассчитывают константу диссоциации электролита.

Средние ионные коэффициенты активности вычисляют по теории Дебая — Хюккеля (см. разд. VII. 7) для каждой ионной концентрации. Коэффициентом активности недиссоциированных частиц обычно пренебрегают.

Для сильных электролитов эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении разделяется на ионные составляющие по формуле (VIII. 21). Предельные числа переноса $t^0_{+(-)}$ можно экспериментально определить достаточно точно, поскольку зависимость их от концентрации обычно очень слабая.

В табл. VIII. 2 приводятся значения предельных ионных эквивалентных электрических проводимостей некоторых ионов в водных растворах. Отметим, что значения λ^0 для H^+ и OH^- существенно больше, чем у других ионов. В то же время рекомбинация именно этих ионов дает частицу растворителя. Точно так же в растворах серной кислоты, выступающей как растворитель, ионы H^+ и HSO_4^- превосходят остальные однозарядные ионы по значению ионной электрической проводимости в 50 и 100 раз. Аналогичные соотношения характерны и в других растворителях, способных к самоионизации, причем одним из ионов является ион H^+. Это эмпирическое правило позволяет считать, что для ионов-продуктов самоионизации растворителя *механизм*

Таблица VIII.2. **Предельные ионные электрические проводимости ионов в воде при 25 °С**

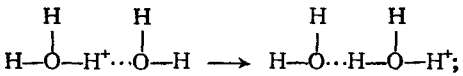
Катион	λ^0_+, Ом$^{-1}$·моль$^{-1}$·см^2	r*, нм	Анион	λ^0_-, Ом$^{-1}$·моль$^{-1}$·см^2	r*, нм
H^+	349,8		OH^-	198,3	
Li^+	38,7	0,237	F^-	55,4	0,166
Na^+	50,1	0,183	Cl^-	76,4	0,12
K^+	73,5	0,125	I^-	76,8	0,119
Cs^+	77,2	0,119	NO_3^-	71,5	0,128
NH_4^+	73,5	0,125	ClO_4^-	67,4	0,136
$N(CH_3)_4^+$	47,4	0,204	HCO_3^-	44,5	0,206
$N(C_2H_5)_4^+$	32,6	0,281	CH_3COO^-	40,9	0,224
$(C_5H_5)_2Fe^+$	33,0	0,278	$C_6H_5COO^-$	32,4	0,283
$^1/_2Ca^{2+}$	59,2	0,309	$^1/_2SO_4^{2-}$	80	0,230
$^1/_2Zn^{2+}$	52,8	0,346	$^1/_2CO_3^{2-}$	69,3	0,265

* В таблице приведены «стоксовские» радиусы ионов: по порядку значения они соответствуют кристаллографическим радиусам, некоторые из которых приведены ниже (в нм): Li^+ (0,068), Na^+ (0,098), K^+ (0,133), Cs^+ (0,165); F^- (0,133), Cl^- (0,18), I^- (0,22).

движения существенно иной по сравнению с другими ионами. Идея этого механизма была высказана Гроттусом еще в 1809 г. и в настоящее время получила значительное развитие.

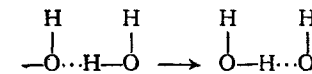
Механизм движения иона, представляющего заряженный фрагмент частицы растворителя, состоит из двух стадий. На первой, присущей всем ионам, происходит *электромиграция*, т. е. смещение иона относительно массы растворителя вследствие приложенной к иону силы внешнего электрического поля. Эта стадия хотя и дает свой вклад в ионную подвижность, но вклад этот незначителен. Вторая стадия — направленная химическая реакция *переноса протона* на соседнюю частицу растворителя:

для иона H^+ —



(VIII. 32а)

для иона OH^- —



(VIII. 32б)

Совокупность таких стадий не приводит к заметному пространственному перемещению частиц, а лишь к значительному пространственному переносу заряда (*эстафетный механизм*).

Замечательная особенность протона как носителя заряда состоит в том, что он достаточно мал по размерам и массе, чтобы при его движении в элементарном акте вида (VIII. 32а) проявлялись его волновые свойства — *туннельный* эффект. Этот эффект вызывает уменьшение энергии активации элементарного

акта переноса протона и, следовательно, увеличение ионной подвижности.

Молекулярная теория движения ионов в качестве наиболее простого, предельного выделяет случай, когда размеры иона существенно больше размеров частицы растворителя, ион имеет низкую зарядность и не образует прочных направленных химических связей с частицами растворителя. При этих условиях для сферически симметричного иона можно ожидать выполнения *закона Стокса.* Напомним, что последний связывает скорость V движения шарика в вязкой покоящейся среде, возникающего вследствие приложенной к шарику силы f, с коэффициентом вязкости среды η и радиусом r шарика:

$$f/V = 6\pi\eta r. \qquad \text{(VIII. 33)}$$

Закон Стокса эмпирически обоснован для достаточно малых скоростей, пока движение жидкости в слоях, премыкающих к поверхности, можно рассматривать как ламинарное.

Уравнение (VIII. 9), как и уравнение (VIII. 33), содержит силу, действующую на ион: $z_i e \operatorname{grad}\varphi$, и относительную скорость, которую эта сила вызывает: $V_i - V_1$; поэтому из (VIII. 9) и (VIII. 33) следует:

$$U_i = z_i e/6\pi\eta r_i. \qquad \text{(VIII. 34)}$$

Действительно, уравнение (VIII. 34) выполняется для больших органических ионов вполне удовлетворительно. Эффективные радиусы, рассчитанные по этому уравнению, находятся в хорошем согласии с молярными объемами.

Уравнение (VIII. 34) обосновывает эмпирическое приближенное *правило Вальдена — Писаржевского*, а именно:

произведение

$$\lambda^0\eta^0 = \text{const} = \frac{F|e|}{6\pi}\left(\frac{z_+}{r_+} + \frac{z_-}{r_-}\right) \qquad \text{(VIII. 35)}$$

не зависит от температуры и природы растворителя.

Действительно, если для движения иона справедлив закон Стокса, и радиусы ионов не зависят от температуры и природы растворителя, то правая часть уравнения (VIII. 35) должна быть постоянной. Для большинства электролитов произведение $\lambda^0\eta^0$ гораздо слабее зависит от температуры, чем каждая величина в отдельности, а для ряда электролитов с большими ионами практически постоянна. В то же время в разных растворителях постоянство $\lambda^0\eta^0$ скорее редкое явление, чем правило.

Одна из причин нарушения правила Вальдена — Писаржевского — неопределенность самого понятия радиус иона в растворе. Эта неопределенность обусловлена тем, что для небольших, сильно сольватируемых ионов, или ионов, образующих направленные связи с растворителем, движущейся частицей является совокупность иона и связанных с ним частиц растворителя. Легко заметить (см. табл. VIII. 2), что стоксовские радиусы

[рассчитанные по уравнению (VIII.34)] в рядах $Cs^+ \rightarrow Li^+$, $I^- \rightarrow F^-$ растут, а кристаллографические радиусы в этом же ряду уменьшаются. Это несоответствие становится оправданным, если допустить, что ионы Li^+ и F^- движутся слитно с большим числом частиц воды по сравнению с ионами Cs^+ и I^-. Таким образом, предельные электрические проводимости позволяют судить о характере сольватации ионов данным растворителем.

Другой важный аспект теории переноса заряда в проводниках 2-го рода — выявление зависимости электролитической подвижности «свободных» носителей заряда от их концентрации. Если принять, что для сильных электролитов значение степени диссоциации α практически не отличается от 1, то согласно (VIII.17) концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости, выражаемая уравнением Кольрауша (VIII.22), есть следствие межионного взаимодействия свободных носителей заряда.

В разд. VII.7 показано, как модель ионной атмосферы, развитая Дебаем и Хюккелем, используется для учета межионных взаимодействий в отсутствие внешних электрических полей. В этих условиях интегральной характеристикой действия всех ионов на данный центральный ион является потенциал ионной атмосферы в точке нахождения центрального иона. Для того, чтобы применить модель ионной атмосферы к движущимся под действием внешнего поля ионам, следует уточнить характеристики ее в случае отсутствия внешнего поля, а затем рассмотреть, к каким последствиям приводит появление внешнего поля.

В теории Дебая — Хюккеля выражение для электрического потенциала как функции расстояния от центрального иона (см. разд. VII.7)

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r} \frac{\exp \varkappa a}{1 + \varkappa a} \exp(-\varkappa r)$$

содержит в качестве параметра, зависящего от концентрации электролита, дебаевскую длину: $1/\varkappa = (\varepsilon kT/e^2 N_{\text{Ав}} \sum c_i z_i^2)^{1/2}$. Напомним, что если бы весь заряд ионной атмосферы, всегда равный заряду центрального иона, взятому с противоположным знаком, был равномерно размещен на поверхности сферы радиуса $1/\varkappa$, то потенциал внутри сферы, вызванный этим зарядом, оказался бы постоянным и равным потенциалу, создаваемому ионной атмосферой в точке нахождения центрального иона. В этом смысле дебаевскую длину называют *радиусом ионной атмосферы*.

В табл. VIII.3 приведены значения дебаевской длины в водных растворах при 25 °С. Отметим, что при концентрациях 10^{-3} M и меньше дебаевская длина существенно превышает кристаллографические и стоксовские радиусы простых неорганических ионов (см. табл. VIII.2). Следовательно, при этих концентрациях сомножитель $\exp \varkappa a/(1 + \varkappa a)$ близок к единице.

Таблица VIII.3. **Значения дебаевской длины $1/\varkappa$ (им) в водных растворах при 25 °С для некоторых типов электролитов ($z_+ : |z_-|$)**

c, M	I–I	I–II	II–II	c, M	I–I	I–II	II–II
10^{-5}	96,2	55,6	48,1	10^{-2}	3,04	1,76	1,52
10^{-4}	30,4	17,6	15,2	10^{-1}	0,96	0,56	0,48
10^{-3}	9,62	5,56	4,81	1	0,30	0,18	0,15

Уравнение для электрического потенциала системы ион — ионная атмосфера позволяет поставить и решить следующую задачу: какая часть заряда ионной атмосферы заключена в шаре, имеющем центром центральный ион, если радиус шара выражать числом дебаевских длин? Ниже приведены доли заряда ионной атмосферы, заключенного в объеме, охватываемом сферами перечисленных радиусов, рассчитанных при условии что $1/\varkappa \gg a$:

r	$0{,}1 \cdot 1/\varkappa$	$1/\varkappa$	$2 \cdot 1/\varkappa$	$3 \cdot 1/\varkappa$	$4 \cdot 1/\varkappa$	$5 \cdot 1/\varkappa$
Доля, %	0,5	26	60	87	96	100

Заметим, что в объеме шара радиусом $4 \cdot 1/\varkappa$ заключено 96 % заряда ионной атмосферы и, следовательно, на этом расстоянии заряд центрального иона практически полностью экранирован зарядом ионной атмосферы.

Пусть на ион и его ионную атмосферу действует внешнее поле с напряженностью $E_{вн} = -\operatorname{grad} \varphi_{вн}$. В пределах пространства, занимаемого ионом и его ионной атмосферой, внешнее поле постоянно и, следовательно, на центральный ион и его ионную атмосферу действуют две противоположно направленные, но равные силы. Одна приложена к центральному иону, а другая — распределена на объем, занимаемый ионной атмосферой. Действие этих сил приводит в движение в противоположных направлениях центральный ион и среду, окружающую последний, причем системой отсчета является среда, не обладающая объемным зарядом, т. е. удаленная от центрального иона на расстояние, большее $4 \cdot 1/\varkappa$.

Отметим, что для бесконечно разбавленного раствора ($c_{эл} \to 0$), ионная атмосфера имеет бесконечно малую плотность объемного заряда также и в ближайшей окрестности центрального иона, и поэтому относительного движения среды не возникает при появлении внешнего поля. В уравнении локального закона Ома (VIII.9) этот случай отличают тем, что у коэффициента пропорциональности ставят индекс 0:

$$|(V_i - V_1)| = u_i^0 |z_i F \operatorname{grad} \varphi_{вн}|. \qquad \text{(VIII. 9а)}$$

Для растворов же конечной концентрации коэффициент u записывают без этого индекса, так как u есть функция локального состава системы, температуры, давления и выбранной системы отсчета скорости. В рамках модели ионной атмосферы в

уравнении (VIII.9а) для растворов конечной концентрации электролита можно сохранить значение u^0, но при следующих условиях.

I. Величина $V_i - V_1$ для растворов конечной концентрации электролита отличается от этой же величины для бесконечно разбавленного раствора ($c_{эл} \to 0$) на $\Delta V_{ат} = V_1 - V_{ат}$, где $V_{ат}$ — скорость перемещения среды с координатой центра ионной атмосферы в гипотетическом случае отсутствия центрального иона. Эта величина характеризует так называемый *электрофоретический эффект*.

Таким образом, для растворов электролита конечной концентрации

$$|(V_i - V_{ат})| = |(V_i - V_1) + (V_1 - V_{ат})| = u_i^0 |z_i F \operatorname{grad} \varphi|. \quad \text{(VIII.36)}$$

Важно отметить, что величина $V_1 - V_{ат}$ в свою очередь пропорциональна $z_i F \operatorname{grad} \varphi$, т. е.:

$$|(V_1 - V_{ат})| = \Delta u_i^0 |z_i F \operatorname{grad} \varphi|. \quad \text{(VIII.37)}$$

II. Относительное перемещение иона от центра его ионной атмосферы, даже в том случае, если бы распределение заряда в ней не изменилось, привело бы к тому, что на ион, в дополнение к внешнему полю, стала бы действовать сила, возвращающая его к центру ионной атмосферы — сила поля ионной атмосферы. Это поле отлично от нуля во всех точках, кроме центра ионной атмосферы. Наличие этого поля означает, что для сохранения в (VIII.36) значения коэффициента u^0, в растворах конечной концентрации действующее на ион поле следует представить:

$$\operatorname{grad} \varphi = \operatorname{grad} \varphi_{вн} + \operatorname{grad} \varphi_{ат} = -(E_{вн} + E_{ат}),$$

где $E_{вн}$ и $E_{ат}$ — напряженность внешнего поля и поля ионной атмосферы.

Отметим, что:

$$E_{ат} = -B^* E_{вн}, \quad \text{(VIII.38)}$$

где B^* — коэффициент пропорциональности, зависящий от концентрации электролита; $B^* > 0$ и $B^* < 1$, так как поле ионной атмосферы всегда направлено против внешнего поля и меньше его по абсолютному значению.

Этот эффект осложнен тем, что уходящая от иона ионная атмосфера должна разрушаться, так как исчезает причина ее появления (наличие центрального иона), и в то же время, в каждом новом положении ион стремится создать заново ионную атмосферу. В результате действия этих двух тенденций *стационарная* — релаксирующая — ионная атмосфера несколько отстает центром тяжести заряда от движущегося иона и теряет при этом шаровую симметрию. Эффект возникновения силы, тормозящей движение иона, вызванной наличием поля ионной атмосферы, получил название *релаксационного*, так как значение этого поля существенно зависит от того, с какой скоростью ионная атмосфера иона релаксирует, т. е. восстанавливается.

Подставив (VIII.38) и (VIII.37) в (VIII.36) и сравнив полученный результат с уравнением (VIII.9), обнаружим, что:

$$u_i = (u_i^0 - \Delta u_i)(1 - B^*). \qquad \text{(VIII. 39)}$$

В этом уравнении учтено то обстоятельство, что ион и его ионная атмосфера движутся в противоположные стороны, и поле ионной атмосферы уменьшает внешнее поле. Умножив (VIII.39) на $|z_i| F^2$, получим:

$$\lambda_i = F(U_i^0 - \Delta U_i)(1 - B^*),$$

а для эквивалентной электрической проводимости I—I-электролита:

$$\lambda \approx \lambda^0 - F(\Delta U_+ + \Delta U_-) - \lambda^0 B^*. \qquad \text{(VIII. 40)}$$

Таким образом, в уравнении (VIII.40) содержатся две поправки: одна — $F(\Delta U_+ + \Delta U_-)$ — учитывает электрофоретический эффект, и вторая — $\lambda^0 B^0$ — релаксационный.

В теории Дебая — Хюккеля первую поправку рассчитывают, используя следующее представление. Пусть объемная плотность ρ заряда ионной атмосферы жестко связана со средой в каждом элементе объема. Тогда во внешнем электрическом поле на сферический слой среды с толщиной dr действует сила:

$$df = -\rho(r)(\operatorname{grad}\varphi) \cdot 4\pi r^2\, dr, \qquad \text{(VIII. 41)}$$

которая вызывает перемещение этого слоя (относительно внешней среды) в направлении, противоположном движению центрального иона. Если допустить, что к этому относительному перемещению приложим закон Стокса (VIII.33), то:

$$d(V_i - V_{ат}) = df/6\pi\eta r = (-\operatorname{grad}\varphi)\rho(r) \cdot {}^2/_3\eta r\, dr. \qquad \text{(VIII 42)}$$

Интегрирование (VIII.42) в пределах от a до ∞ дает относительную скорость смещения среды с координатами центра ионной атмосферы. Выполнив интегрирование в приближении постоянства $\operatorname{grad}\varphi \approx \operatorname{grad}\varphi_{ви}$ и сопоставив результат с (VIII.37), получим

$$\Delta U_i = F \int_a^\infty \frac{2\rho(r)}{3\eta} r\, dr. \qquad \text{(VIII. 43)}$$

Вычисление интеграла (VIII.43) при концентрациях I—I-электролита меньших 10^{-2} M приводит к пропорциональности интеграла величине $\sqrt{c_{эл}}$.

Для поправки, учитывающей релаксационный эффект $\lambda^0 B^*$, продуктивным оказался предложенный *Онзагером подход*, также приведший при малых концентрациях электролита (меньших 10^{-2} M) к линейной зависимости поправки $\lambda^0 B^*$ от $\sqrt{c_{эл}}$. Следует отметить, что поправка на релаксационный эффект для водных растворов I—I-электролитов при 25 °C составляет почти

половину от поправки на электрофоретический эффект (при $\lambda^0 \approx 150$).

Важно отметить, что теория Дебая — Хюккеля — Онзагера позволяет рассчитывать эмпирический коэффициент A в уравнении Кольрауша (VIII. 22), используя такие характеристики среды, как ε, η, T.

Сопоставление эмпирических коэффициентов уравнения Кольрауша со значениями теоретически рассчитанных (B_1 и B_2) параметров уравнения теории

$$\lambda = \lambda^0 - F(\Delta U_+ + \Delta U_+) - \lambda^0 B^* = \lambda^0 - (B_1 + B_2\lambda^0)\sqrt{c_{эл}} \qquad \text{(VIII. 44)}$$

показывает во многих случаях сильных I—I-электролитов хорошее их соответствие (в пределах нескольких процентов) при разных температурах и для разных полярных растворителей.

Случаи значительного расхождения этих величин [A и $(B_1 + B_2\lambda^0)$], как правило, связаны с наличием в растворе тех или иных ионных равновесий, например, неполной диссоциации. В этих случаях уравнения для эквивалентной электрической проводимости имеют вид:

$$\lambda = \alpha\lambda' = \alpha\lambda^0 - \alpha(B_1 + B_2\lambda^0)\sqrt{\alpha c}. \qquad \text{(VIII. 45)}$$

Заметим, что теория Дебая — Хюккеля — Онзагера предусматривает выполнение соотношения (VIII. 30), так как значения коэффициентов B_1 и B_2 при сильных разбавлениях зависят лишь от ε, η, z_i и T.

Другое достоинство теории Дебая — Хюккеля — Онзагера — объяснение ею двух, обнаруженных экспериментально, эффектов.

Первый — *эффект Вина* — состоит в том, что при высоких напряженностях электрического поля ($\approx 10^7$ В/м) наблюдаются отклонения от закона Ома (уменьшение удельного сопротивления). Для растворов сильных электролитов конечной концентрации при предельно высоких напряженностях электрического поля $\lambda \to \lambda^0$. В рамках теории это означает, что ни электрофоретический, ни релаксационные эффекты при высоких напряженностях поля не проявляются, так как ионная атмосфера в этих условиях не успевает образовываться. За время, нужное для построения ионной атмосферы, движущийся ион успевает выйти за ее пределы.

Второй *эффект*, предсказанный *Дебаем и Фалькенгагеном*, состоит в том, что при высоких частотах переменного электрического поля ($\sim$ 1 МГц) малой напряженности, также наблюдаются отклонения от закона Ома в сторону уменьшения удельного сопротивления. Для растворов сильных электролитов конечной концентрации значение λ при увеличении частоты возрастает, достигая значений, несколько меньших λ^0. Теория предсказывает, что при высоких частотах пропадает релаксационный эффект, в то время как электрофоретический сохраняется.

VIII. 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Для экспериментального определения электрической проводимости проводников чаще других применяют *метод моста*. Простейшая мостовая схема, приведенная на рис. VIII. 3, включает в себя четыре сопротивления (одно из которых измеряемое R_x), источник напряжения И и нуль-инструмент Г. Сопротивления $R_1 - R_x$ часто называют плечами моста.

Если сопротивления $R_1 - R_x$ выбраны произвольно, то при включении источника напряжения И (замыкании ключа К) электрический ток пойдет не только через эти сопротивления, но и через нуль-инструмент, поскольку потенциалы точек *b* и *d* в общем случае неодинаковы. Однако, если значения сопротивлений $R_1 - R_x$ менять (все или одно из них), то можно достичь такого соотношения между сопротивлениями плечей моста, при котором потенциалы точек *b* и *d* оказываются одинаковыми и через нуль-инструмент ток не проходит. Такое состояние моста будет достигнуто, если соблюдается условие:

$$R_1/R_2 = R_3/R_x. \qquad \text{(VIII. 46)}$$

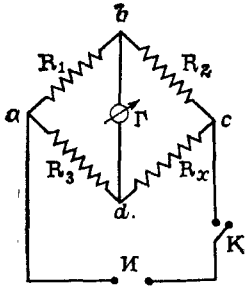
Это соотношение лежит в основе мостового метода измерений сопротивлений проводников: если известны сопротивления трех плечей (R_1, R_2 и R_3) сбалансированного моста, то сопротивление четвертого (R_x) легко рассчитать.

При измерении сопротивления проводников 1-го рода в качестве источника напряжения используют обычно батарею постоянного тока, а в качестве нуль-инструмента — гальванометр постоянного тока. Для растворов электролитов использование постоянного тока в мостовой схеме вызывает химические и концентрационные изменения на границе раствора электролита с поверхностью электродов, подводящих ток, в результате этого сопротивление проводника может заметно изменяться в процессе измерения. Поэтому в случае проводников 2-го рода в мостовых схемах применяют переменный ток (используя *мост* Кольрауша). Источником переменного напряжения обычно служит генератор переменного тока звуковой частоты, а нуль-инструментом — гальванометр переменного тока, осциллограф (до недавнего времени широко применяли низкоомный телефон).

Сложность измерений в цепях переменного тока заключается в том, что здесь, кроме *активного* (омического) сопротивления, всегда имеется *реактивное* (емкостное и индуктивное*) сопротивление. Для полного баланса моста необходимо скомпенсировать не только активное, но и реактивное сопротивление.

Применение в качестве нуль-инструмента приборов с лучевой трубкой позволяет определять как активную, так и реак-

* Вопрос об индуктивном сопротивлении цепи мы здесь не рассматриваем, поскольку последнее не характерно для проводников 2-го рода. В нашем случае оно практически возможно лишь в измерительных приборах и проводах. Во избежание осложнений, связаных с наличием индуктивности в цепи, в работе следует использовать специальные безындуктивные магазины, а соединительные провода делать по возможности более короткими.



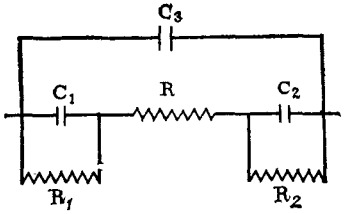


Рис. VIII. 3. Схема моста для измерения электрической проводимости.

Рис. VIII. 4. Эквивалентная схема системы из двух электродов в растворе электролита.

тивную составляющие полного сопротивления — *импеданс* — электролитической ячейки. Последнее связано с тем, что сигнал с моста разворачивается в плоскости и это позволяет наблюдать «расфазировку» колебаний потенциала в вершинах моста, появляющуюся вследствие наличия емкости в плече с ячейкой.

Рассмотрим включенную в мостовую схему измерительную ячейку. Это не только раствор, но и два металлических электрода, погруженных в раствор. Такая система обладает заметной электрической емкостью вследствие образования на границе электрод — раствор двойного электрического слоя (ДЭС). Измерительная ячейка может быть представлена в виде следующей эквивалентной схемы (рис. VIII. 4): здесь R — искомое сопротивление раствора электролита, а остальные величины — это сопротивления (R_1 и R_2) и емкости (C_1 и C_2) ДЭС на границах двух металлических электродов с раствором; C_3 — емкость системы двух электродов. Вопрос о причинах возникновения ДЭС и его свойствах подробно рассматривается в курсах электрохимии. Здесь мы ограничимся только следующими замечаниями.

На границе раздела металл — раствор в каждой из фаз имеются избыточные, но уравновешивающие друг друга электрические заряды. Последние, распределяясь вблизи поверхности каждой из фаз, образуют электрический конденсатор, и поэтому переменный электрический ток через рассматриваемую границу может проходить благодаря емкостной проводимости, т. е. зарядке (или разрядке) этого конденсатора (ДЭС). Но в то же время возможен и переход заряженных частиц через границу раздела фаз (разряд ионов или ионизация атомов на электроде), т. е. «фарадеевский» ток.

Иначе ДЭС можно представить как электрический конденсатор с утечкой, т. е. конденсатор, который, кроме емкостной проводимости, обладает еще и омической через некоторое шунтирующее сопротивление R_2 или R_1 (см. рис. VIII. 4).

Для отождествления искомого сопротивления раствора электролита R с сопротивлением R_x, рассчитанным из показаний сбалансированного моста, нужно проводить опыт в таких усло-

виях, чтобы суммарным сопротивлением ДЭС можно было пренебречь. Для емкостного сопротивления электрического конденсатора имеем $R_c = 1/\omega C$, где ω — частота переменного тока; C — емкость конденсатора.

Емкость конденсатора пропорциональна его поверхности. Таким образом, емкостная составляющая сопротивления ДЭС R_C обратно пропорциональна поверхности электрода и частоте переменного тока. Омическая составляющая сопротивления (R_1 и R_2) также уменьшается с ростом поверхности (с увеличением поперечного сечения проводника).

Из приведенных рассуждений видно, что при измерениях электрической проводимости растворов методом моста благоприятными условиями для сведения практически «на нет» сопротивления ДЭС, являются высокая частота переменного тока и большая поверхность электродов. Обычно измерения ведут на звуковых частотах 1000—2000 Гц, а поверхность электродов увеличивают, покрывая их слоем платиновой черни.

Хорошие результаты получаются, если применять такие измерительные сосуды, в которых изучаемый раствор имеет сопротивление от 50 до 100 Ом. При хорошем платинировании наилучшие результаты получаются по Кольраушу, если площадь электродов ($см^2$) изменяется в интервале от $50/R$ до $100/R$ $см^2$, где R — сопротивление раствора в сосуде (однако удовлетворительные результаты иногда получаются и при площади электродов до $20/R$ и даже до $10/R$ $см^2$). Таким образом, чем больше электрическая проводимость раствора, тем больше должна быть поверхность электродов (при прочих равных условиях).

Большое значение имеет качество платинирования электродов. Следует также иметь в виду, что черненные электроды с большой поверхностью могут поглощать из растворов заметные количества щелочей и кислот, которые потом медленно переходят в раствор, а это вносит некоторую погрешность при измерении электрической проводимости очень разбавленных растворов или воды.

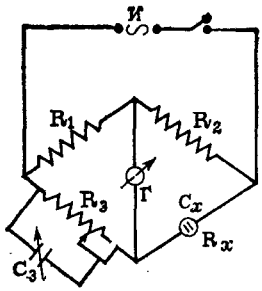
Для очень точных измерений применяются мосты, в которых можно скомпенсировать и емкостную составляющую измеряемого сопротивления. Для этого в измерительное плечо моста параллельно (или последовательно) с переменным сопротивлением включают еще переменную емкость (рис. VIII. 5).

Условие равновесия в мосте в этом случае записывается:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3 + 1/i\omega C_3}{R_x + 1/i\omega C_x},$$

где $i = \sqrt{-1}$ — оператор, соответствующий сдвигу фаз между током и напряжением на 90°.

Причем лишь при $R_3 = R_x$ и $C_3 = C_x$ точки вершин моста изопотенциальны в любой фазе переменного тока. Если $R_3 = R_x$, а равновесие моста не достигнуто, через нуль-инструмент Г



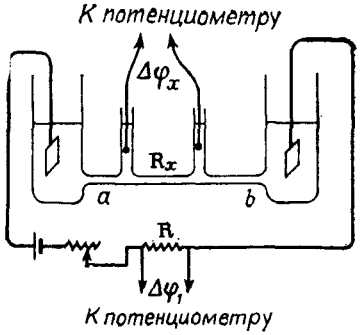


Рис. VIII. 5. Схема моста с возможностью компенсации емкостной составляющей исследуемого сопротивления.

Рис. VIII. 6. Схема установки для измерения электрической проводимости растворов с использованием постоянного тока.

протекает остаточный ток вследствие смещения фаз колебаний в вершинах моста.

Следует упомянуть еще о методе измерения сопротивления проводников 2-го рода, основанном на использовании постоянного тока. По этому методу измеряют падение напряжений $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_x$ на двух сопротивлениях, включенных последовательно: измеряемом сопротивлении раствора R_x и известном эталонном сопротивлении R_1. В соответствии с законом Ома:

$$\Delta\varphi_1/R_1 = \Delta\varphi_x/R_x \quad \text{или} \quad R_x = (\Delta\varphi_x/\Delta\varphi_1)\, R_1. \qquad \text{(VIII. 47)}$$

Схема цепи изображена на рис. VIII. 6. Раствор электролита заливают в сосуд, имеющий измерительную трубку. С помощью двух электродов, расположенных на концах сосуда, через раствор пропускают постоянный электрический ток. В средней части измерительной трубки на определенном расстоянии друг от друга (в точках a и b) впаяны два тубуса, содержащие два одинаковых электрода. Ими могут быть электроды, обратимые по отношению к одному из ионов, присутствующих в растворе* (как на рис. VIII. 6); часто также применяют два одинаковых вспомогательных полуэлемента, например, два каломельных электрода, присоединяемых к тубусам a и b с помощью двух одинаковых солевых мостов. В компенсацнонном методе измеряют $\Delta\varphi_x$ — падение напряжения между этими электродами при прохождении через раствор постоянного тока, а также падение напряжения на известном сопротивлении $\Delta\varphi_1$. Отсюда, по (VIII. 47) рассчитывают сопротивление раствора в трубке R_x.

* Об обратимых электродах см. разд. IX. 5.

То обстоятельство, что измерительные и подводящие ток электроды расположены друг от друга на значительном расстоянии, позволяет в настоящем методе не считаться с концентрационными и химическими изменениями раствора под действием постоянного тока. Последние возникают только в непосредственной близости к электродам, подводящим ток, и за время измерения не успевают распространяться в раствор, находящийся в измерительной трубке *ab*.

VIII. 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ (КОНДУКТОМЕТРИЯ)

Электрическая проводимость раствора может в некоторых условиях служить индикаторным свойством при проведении объемного анализа. Так, содержание иона в растворе может быть определено на основании данных по изменению электрической проводимости в процессе добавления к раствору соответствующего реагента. Такой метод анализа называют *кондуктометрическим титрованием.* О точке эквивалентности судят по изменению характера зависимости электрической проводимости раствора от объема добавляемого реагента.

Кондуктометрическое титрование, наряду с рассматриваемым в разд. X. 4 потенциометрическим титрованием, принадлежит к инструментальным методам химического анализа, которые имеют определенные преимущества перед обычными методами титрования, связанными, например, с применением цветных индикаторов. Эти преимущества заключаются: в возможности работать с мутными и окрашенными жидкостями; в объективности и часто достигаемой бо́льшей точности определения; в возможности использования таких реакций, для которых не имеется соответствующего индикатора, и т. д.

Кондуктометрическое титрование находит применение не только для чисто аналитических целей, но и в некоторых физико-химических исследованиях, например, при изучении диссоциации электролитов в сложных растворах.

Рассмотрим этот метод применительно к кислотно-основному титрованию. В зависимости от силы кислот и оснований каждому случаю присущи свои особенности, которые мы разберем на конкретных примерах.

Титрование сильной кислоты щелочью: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$. Как было показано ранее [см. уравнение (VIII. 12)], удельная электрическая проводимость раствора аддитивно складывается из парциальных электрических проводимостей имеющихся в нем ионов. До прибавления щелочи она обусловлена ионами H^+ и Cl^-. Поскольку HCl — сильный электролит, ионы H^+, обладающие аномально высокой подвижностью (см. табл. VIII. 2), присутствуют в растворе в значительном количестве (определяемом общим содержанием кислоты). Поэтому электрическая проводимость раствора кислоты будет достаточно

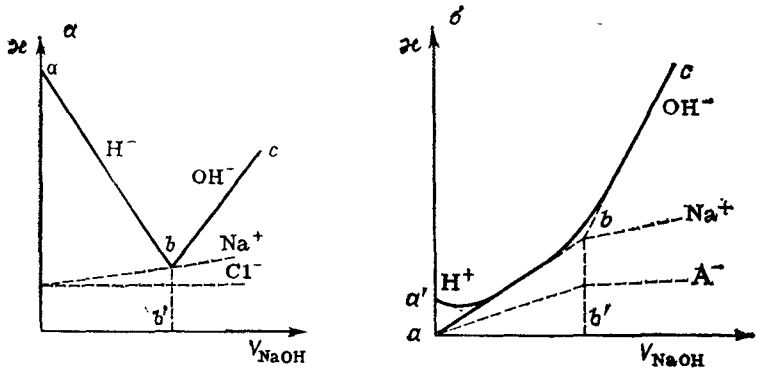


Рис. VIII. 7. Кондуктометрическое титрование раствора HCl раствором NaOH (*а*) и раствора слабой кислоты HA раствором NaOH (*б*).

высока (точка *а* на рис. VIII. 7, *а*). На рис. VIII. 7 представлена ионная и общая электрические проводимости в зависимости от объема добавленного раствора щелочи *. Линии, отвечающие отдельным ионам, расположены так, что парциальная электрическая проводимость каждого последующего иона отложена от линии, отвечающей таковой предыдущего. Например, линия для Na^+ выражает одновременно электрическую проводимость NaCl; линия для H^+ — экспериментально определяемое значение для HCl и NaCl в их смеси и т. д.

По мере прибавления NaOH ионы H^+ связываются в молекулы чрезвычайно мало диссоциированного соединения (H_2O). Электрическая проводимость, обусловленная ионами H^+, вследствие этого падает. Вместо H^+ в растворе появляются менее подвижные ионы Na^+; суммарная электрическая проводимость также падает, хотя парциальное значение для ионов Na^+ растет. Концентрация ионов Cl^- и обусловленная ими электрическая проводимость не изменяются в процессе титрования (при условии, если разбавлением раствора, вызванным прибавлением раствора щелочи, можно пренебречь). Электрическая проводимость раствора в точке эквивалентности *b* минимальна, практически она обуславливается только ионами Na^+ и Cl^-.

По достижении точки эквивалентности электрическая проводимость растет за счет увеличения общей концентрации электролита, причем прямая поднимается круто вследствие высокой подвижности иона OH^-. Зависимость электрической проводимости раствора от объема добавляемого реагента с той точ-

* На рис. VIII. 7 и в дальнейшем в качестве меры электрической проводимости дается удельная электрическая проводимость, отличающаяся от электрической проводимости раствора в данном сосуде на постоянную величину (см. работу 1).

ностью, с которой можно пренебречь разбавлением раствора * и считать подвижности ионов постоянными, выражается прямыми линиями [см. уравнения (VIII. 12) и (VIII. 13)]. Это позволяет с большой точностью определять точку эквивалентности графической экстраполяцией. Прибавлять щелочь можно равными и довольно большими порциями, не боясь пропустить точку эквивалентности. Последние обстоятельства также относятся к числу преимуществ метода.

Титрование слабой кислоты щелочью. Рассмотрим сначала случай, когда кислота HA — очень слабая, например, фенол, борная и т. п. ($K_c \approx 10^{-10}$). Тогда электрическая проводимость исходного раствора (отвечающая точке *a* на рис. VIII.7, *б*) очень мала и практически приближается к таковой воды. По мере прибавления NaOH электрическая проводимость, в отличие от предыдущего случая, сразу же начинает увеличиваться. Это вызвано накоплением соли NaA, т. е. ионов Na^+ и A^-. Электрической проводимостью, обусловленной ионами H^+, здесь можно практически пренебречь.

По достижении точки эквивалентности *b* появляются «быстрые» ионы OH^-; прямая *bc*, показывающая изменение суммарной электрической проводимости, круто идет вверх. Образуется угол *abc* (с вершиной в точке эквивалентности), что и обеспечивает самую возможность кондуктометрического титрования.

При титровании слабой кислоты изменение электрической проводимости осложняется гидролизом соли NaA. Вследствие этого влияние ионов OH^- сказывается уже до точки эквивалентности и проявляется в отклонении от линейного хода кривой возле нее. Точка эквивалентности и здесь определяется экстраполяцией, но в этом случае для достижения той же точности, что и в предыдущем случае, требуется несколько большее число точек на линейных участках.

Если взять такое же количество другой слабой кислоты, у которой диссоциация все же заметна (например, для уксусной кислоты $K_c = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$), то точка, отвечающая исходной электрической проводимости *a'*, лежит несколько выше точки *a*. Ионной электрической проводимостью H^+ здесь уже нельзя пренебречь. Небольшой минимум в начале кривой *a'bc* объясняется некоторым подавлением и без того малой диссоциации кислоты HA вследствие появления анионов A^- из соли NaA. На рис. VIII.7, *б* различие в подвижности анионов двух описанных кислот не учтено.

Практическое значение для аналитических и физико-химических целей имеют следующие виды кондуктометрических титрований (кроме рассмотренных выше):

* Если в процессе титрования концентрации ионов изменяются не только вследствие реакции, но и в результате разбавления раствора, вызванного прибавлением реагента, то линейность зависимости нарушается. Для того, чтобы разбавлением раствора можно было пренебречь, титровать следует значительно более концентрированным раствором, чем титруемый. Это относится ко всем случаям, рассматриваемым далее.

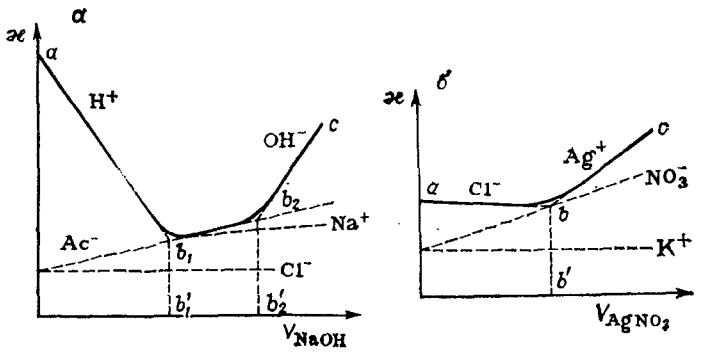


Рис. VIII. 8. Кондуктометрическое титрование раствора смеси кислот HCl и CH_3COOH раствором NaOH (*а*) и раствора KCl раствором $AgNO_3$ (*б*).

титрование смеси сильной и слабой кислот щелочью, например —

$$CH_3COOH + HCl + 2NaOH \longrightarrow NaCl + CH_3COONa + 2H_2O;$$

титрование соли сильного основания и слабой кислоты сильной кислотой —

$$CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl;$$

титрование соли слабого основания и сильной кислоты щелочью —

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow H_2O + NH_3 + NaCl;$$

титрование с образованием осадков —

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + KNO_3.$$

На рис. VIII. 8 приводятся примеры таких кондуктометрических титрований. Разберите эти примеры самостоятельно.

VIII. 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА

VIII. 4.1. Метод Гитторфа

Числа переноса по этому методу определяют по изменению количества электролитов в приэлектродных частях электролитической ячейки в результате прохождения через нее электрического тока.

Изменения количеств электролита (ионной составляющей) в катодном и анодном пространстве определяются не только числами переноса ионов, но и характером электрохимической реакции, протекающей на электродах. Для определенности задачи примем, что раствор содержит два I—I-электролита CA и MA.

Пусть на электродах при прохождении электрического тока протекают реакции:

$$C^+(\text{р-р}) + e^- (\text{катод}) \longrightarrow C(\text{катод}); \quad C(\text{аиод}) \longrightarrow e^- (\text{аиод}) + C^+(\text{р-р}). \qquad \text{(VIII. 48)}$$

Для электролиза служит ячейка, схема которой приведена на рис. VIII.9. Отметим особенности разделения катодного, сред-

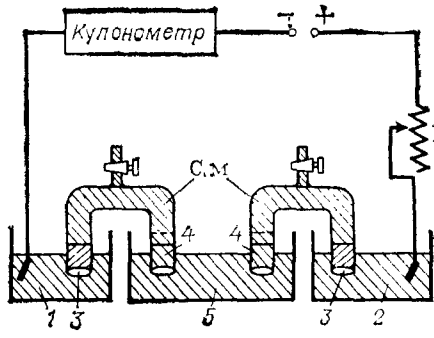


Рис. VIII. 9. Схема установки для определения чисел переноса:
1 — катодное пространство; *2* — анодное пространство; *3* — толстые мембраны; *4* — тонкие мембраны; *5* — среднее пространство; с. м. — солевые мосты.

него и анодного пространства. В сосудах катодного и анодного пространств реализуется достаточно интенсивный конвективный перенос веществ, и поэтому можно считать, что концентрации веществ в каждом сосуде одинаковы во всех частях для любого момента времени в течение электролиза. Солевые мосты содержат крупнопористые толстую и тонкую мембраны. В пределах этих мембран конвективный перенос отсутствует, и перенос достигается лишь за счет электромиграции и диффузии.

Примем, что для любого момента времени электролиза потоки ионов за счет электромиграции будут существенно бо́льшими (по абсолютному значению), чем за счет диффузии. Такое положение легко достигается выбором соответствующей плотности тока. Другими словами, если в процессе электролиза возникает различие в концентрациях ионных составляющих в катодном, анодном и среднем пространствах, то слои неоднородности локализуются в толстых мембранах. Это означает, что в обоих солевых мостах в растворах между мембранами и в среднем пространстве концентрации электролитов остаются практически неизменными в процессе электролиза.

В случае электродных реакций (VIII. 48) прохождение электрического тока не изменяет количеств веществ в растворе, а вызывает лишь их перераспределение между катодным и анодным пространствами (включая толстые мембраны), поскольку в среднем пространстве концентрации электролитов остаются неизменными.

Для установления связи между изменениями количеств веществ в электродных пространствах, числами переноса и количеством прошедшего электричества применим характеристическую систему отсчета Гитторфа (см. разд. VIII. 1).

Поместим плоскости, через которые будем подсчитывать потоки ионов, в тонкие мембраны солевых мостов (время $t = 0$ — начало электролиза; c^0_{CA}, c^0_{MA} одинаковы во всех пространствах). Напомним, что в системе отсчета Гитторфа количество растворителя справа и слева от плоскости отсчета потока остается неизменным в процессе электролиза. Так как в течение электролиза концентрации электролитов в окрестности тонких мембран остаются неизменными, то числа переноса каждого вида ионов на этих границах не есть функция времени, и

выражение (VIII. 6) можно проинтегрировать по времени:

$$t_i \int_0^\tau I\, d\tau = \int_0^\tau I_i\, d\tau;$$

тогда, так как $q = \int_0^\tau I\, d\tau$ и $q_i = \int_0^\tau I_i\, d\tau$, то:

$$q_i(\tau) = t_i q(\tau). \qquad \text{(VIII. 49)}$$

Заряд q_i, перенесенный данным ионом через плоскость отсчета потока s (s — сечение солевого моста), равен:

$$q_i = z_i F n_i. \qquad \text{(VIII. 50)}$$

Для всех ионов, кроме С, значение n_i есть изменение количества моль ионов в катодном (анодном) пространстве, так как массоперенос для этих ионов в катодное и анодное пространство обусловлен лишь упомянутым процессом электромиграции. При подсчете изменения количества катиона С следует также учесть электродные реакции (VIII. 48), и тогда для изменений количества моль ионов С получим выражения:

в катодном пространстве $-n_C = -q/z_C F + q_C/z_C F =$

$$= (t_C - 1)\, q/z_C F; \quad n_C < 0, \qquad \text{(VIII. 51)}$$

в анодном пространстве $-n_C = q/z_C F - q_C/z_C F = (1 - t_C)\, q/z_C F;\ n_C > 0.$

Далее, если бы плоскость отсчета потоков ионов была бы выбрана несколько выше относительно тонких мембран (пунктир на рисунке), то получился аналогичный результат, так как согласно методике концентрация электролитов на этой границе та же, что и в тонких мембранах. Это означает, что для успешного применения метода Гитторфа раствор в катодном и анодном пространствах следует анализировать после электролиза, предварительно объединив растворы пространств с растворами соответствующих солевых мостов; по этой причине толстые мембраны делают съемными.

Так как $q/z_C F = n$ при $z_C = 1$ есть число моль элементарного заряда, определяемая кулонометрически, то уравнения (VIII. 51) удобно записать так (для катодного пространства):

$$t_i = z_i n_i/n; \quad t_C = 1 + n_C/n \qquad \text{(VIII. 52)}$$

(уменьшение концентрации соответствует отрицательному значению n_C).

Анализ раствора до и после электролиза должен проводиться по концентрациям всех независимых ионных составляющих электролитов, в данном случае концентрация ионов С и А (или С и М, или М и А). В этом случае появляется возможность расчета из этих данных n_C и n_A (n_M) и, следовательно, чисел переноса. В разбавленных растворах электролитов изме-

ненне моляльной концентрации иона почти равно изменению объемной концентрации его, что позволяет с достаточной точностью рассчитывать t_i лишь по даиным о изменеиии объемной концентрации иона i.

VIII. 4.2. Метод движущейся границы

Этот метод основан на измерении скорости движения ионов, определяемой по перемещению границы двух растворов при прохождении тока. В вертикальной трубке имеются два слоя растворов электролитов СА и МА, образующих отчетливую границу, которая при прохождении тока перемещается со скоростью, равной скорости движения ионов. Электролит МА является индикаторным. Для сохранения во время прохождения тока между растворами отчетливой границы прежде всего необходимо, чтобы скорость движения индикаторного иона М была меньше таковой иона С, а плотность верхнего раствора меньше плотности нижнего. Более точно условие сохранения четкой границы определяется условием:

$$c_M/t_M = c_C/t_C. \qquad \text{(VIII. 53)}$$

Этим руководствуются при выборе индикаторного электролита. Если ионы электролитов СА и МА отличаются по окраске или показателю преломления, то положение границы можно определить визуально или рефрактометрически. Числа переноса находят следующим образом. При прохождении через систему $q = F$ Кл электричества через каждый 1 см^2 сечения трубки должно пройти в направлении к катоду число экв катионов, равное числу переноса t_M. Если площадь поперечного сечения трубки, в которой движется граница, равна s см^2, а расстояние, пройденное границей за время пропускания q Кл, равно l см, то число переноса катиона равно:

$$t_C = lsFc/q. \qquad \text{(VIII. 54)}$$

Поскольку количество q (в Кл) можно определить кулонометром, то t_C может быть вычислено по перемещению границы l за время опыта. Метод движущейся границы применяют для прецизионных измерений вследствие его сравнительной простоты и точности получаемых результатов. В качестве примера можно привести определения числа переноса иона H^+ в растворе HCl. Катодом служит хлорсеребряный, анодом — металлический кадмиевый электроды, индикаторным электролитом — $CdCl_2$. Положение границы растворов фиксируется по цветному индикатору, добавленному к раствору HCl.

В любом опыте по определению чисел переноса описаниыми методами необходимо измерить количество электричества, прошедшего через систему. Для этой цели используют *кулонометры* (рис. VIII. 10). Медный весовой кулонометр, применяемый в предлагаемых ниже работах, представляет собой стек-

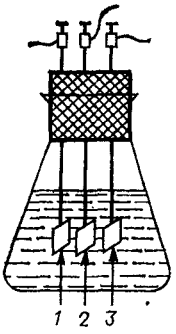


Рис. VIII. 10. Медный весовой кулонометр:
1, 3 — аноды; *2* — катод.

лянный сосуд, через эбонитовую (или плексигласовую) крышку которого вставлены две медные пластинки *1, 3* — аноды, а между ними медная пластинка *2* — катод.

Поверхность катода определяется плотностью тока, которая не должна превышать 20 мА/см². При бо́льших плотностях тока могут образовываться рыхлые, механически менее прочные осадки меди, что может стать источником ошибок при определении количества электричества, прошедшего через раствор.

Хорошего качества осадки на медном катоде образуются из раствора следующего состава: 100 см³ H_2O + 15 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 5 см³ H_2SO_4 (конц.) + 5 см³ этанола.

Перед опытом целесообразно осадить на катоде слой меди (для получения за время опыта более плотного слоя), промыть катод водой и этанолом, высушить в сушильном шкафу и взвесить на аналитических весах. Высушивание и взвешивание нужно производить быстро и не допускать окисления свежеосажденного слоя меди. Взвешенный катод вставляется в кулонометр, который включают в цепь для определения чисел переноса в соответствии со схемой, изображенной на рис. VIII. 9. Число экв. выделившейся за время опыта меди, эквивалентное прошедшему через кулонометр количеству электричества, находят по формуле: $n = m_{Cu}/31{,}77$, где m_{Cu} — увеличение массы катода; 31,77 г — 1 экв. меди.

VIII. 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Исследование электрической проводимости растворов электролитов

Основная цель работы — изучение зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей растворов электролитов от их концентрации. Электрические проводимости рассчитывают из результатов определения сопротивления раствора в измерительном сосуде, имеющем произвольные, но постоянные размеры.

Для практического выполнения основной части работы необходимо выполнить ряд вспомогательных операций.

Определение постоянной сосуда. Обычно для измерения электрических проводимостей используют сосуды произвольной формы. В результате измерения получают электрическую проводимость раствора в данном сосуде, которая отличается от удельного значения постоянным для этого сосуда множителем, учитывающим геометрические параметры. Одна из возможных конструкций сосуда изображена на рис. VIII. 11. В нижней части ячейки впаяны два платиновых электрода, положение которых строго фиксировано. От них внутри стеклянных трубок во внешнюю цепь выходят два медных провода. Сопротивление R_x раствора в сосуде, как и сопротивление любого проводника, может быть выражено формулой:

$$R_x = \rho l/s = l/\varkappa s, \qquad \text{(VIII. 55)}$$

где $\rho = 1/\varkappa$ — удельное сопротивление раствора; l — расстояние между электродами; s — эффективное поперечное сечение раствора.

Значения l и s, а значит и их отношение $l/s = C'$, постоянны для данного сосуда (при всегда одинаковой степени заполнения его раствором). Отношение C' называется постоянной сосуда или константой сопротивления сосуда.

Теперь уравнение (VIII. 55) можно записать так: $\varkappa = C'/R_x$, т. е. для определения удельной электрической проводимости раствора из экспериментально найденного сопротивления его в сосуде R_x нужно знать еще и постоянную последнего.

Постоянную определяют следующим образом. В сосуд наливают один из стандартных растворов с точно известной удельной электрической проводимостью. Объем этого стандартного раствора в измерительном сосуде должен быть тем же, что и объемы исследуемых растворов (например, 20 см^3), т. е. сосуд должен заполняться всегда до одного и того же уровня. В качестве стандартного раствора обычно берут 0,01, 0,1 или 1 н. раствор KCl; удельные электрические проводимости этих растворов приведены ниже:

c_{KCl}, н.	$\varkappa$ (25 °C), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$
1 ($m = 71{,}1352$)	$0{,}11134_2$
0,1 ($m = 7{,}41913$)	$0{,}012856_0$
0,01 ($m = 0{,}745263$)	$0{,}001408_7$

Так как электрическая проводимость растворов зависит от температуры, то сосуд помещают в водяной термостат. Для большинства водных растворов электролитов удельная электрическая проводимость возрастает на ≈ 2 % при повышении температуры на 1°. Поэтому, если хотят измерить электрическую проводимость с точностью до $\pm 0{,}1$ %, необходимо поддерживать постоянство температуры с точностью до $\pm 0{,}05$°. Если колебания температуры составляют $\pm 0{,}2$°, то электрическую проводимость нельзя измерить с точностью, большей $\pm 0{,}4$ %.

Измерение электрической проводимости. Проводят для растворов двух электролитов: сильного и слабого — при шести-восьми различных концентрациях, из которых каждая последующая в два раза меньше предыдущей. Начинают с раствора, имеющего концентрацию порядка 0,1—0,01 н. (точное значение концентрации должно быть известно). Объем раствора в ячейке должен быть тем же, что и при определении постоянной сосуда (например, 20 см^3). Раствор разбавляют в том же сосуде, в котором измеряют электрическую проводимость.

При каждом разбавлении из сосуда удаляют ровно половину содержащегося в нем раствора и добавляют такой же объем дистиллированной воды. При этом необходимо пользоваться двумя пипетками одинаковой номи-

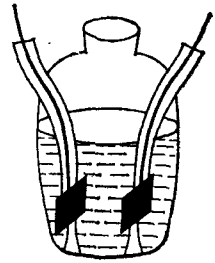


Рис. VIII. 11. Сосуд для измерения электрической проводимости растворов.

нальной емкости (например, 10 см^3, если общий объем исследуемого раствора 20 см^3), одна из которых должна быть точно прокалибрована «на отбор» жидкости, другая — «на добавление» ее.

Необходимость такой калибровки определяется тем, что из пипетки вытекает не вся жидкость, набранная в нее: часть остается в носике и на стенках; таким образом, объем одной и той же пипетки на отбор всегда больше, чем на добавление. Для нашей же работы необходимо точное равенство объемов удаленного раствора и добавленной воды, так как в результате семи разбавлений ошибка увеличивается в семь раз, что сильно скажется на концентрации раствора.

Калибровку проводят следующим образом. Пипетки тщательно промывают хромовой смесью, потом водой. Они должны быть вымыты так, чтобы капли воды (или раствора) не задерживались на стенках. После ополаскивания дистиллированной водой пипетки на 5 мин опускают нижними концами в банку, на дне которой находится фильтровальная бумага. Благодаря этому вода, оставшаяся в носике, вытягивается из пипетки. Теперь пипетка подготовлена к работе на отбор *. Сначала из взвешенной колбы с дистиллированной водой всасывают жидкость до фабричной метки и выливают ее, после чего пипетку опять на несколько минут помещают в банку с фильтровальной бумагой. Эту операцию повторяют 5—6 раз. Затем столько же раз вливают в колбу дистиллированную воду из пипетки для добавления, на верхнюю трубку которой надето резиновое колечко. Последнее в данном случае заменяет фабричную метку. Добавлять жидкость из пипетки следует строго определенным образом: лучше всего касаться носиком стенки сосуда и, когда основной объем жидкости вытек, отнимать пипетку не сразу, а по истечении определенного промежутка времени (например, 5 с). Ставить эту пипетку в банку с фильтровальной бумагой между отдельными операциями нет необходимости. Затем колбу опять взвешивают. Если масса ее отличается от первоначальной, то перемещают в нужном направлении резиновое колечко на пипетке для добавления и повторяют все операции до тех пор, пока разница в массе жидкости в расчете на одну пипетку окажется не больше $\pm 0{,}02$ г.

После калибровки в сосуд для измерения электрической проводимости, ополоснутый дистиллированной водой, с помощью пипетки для добавления вносят два раза по 10 см^3 исследуемого раствора электролита, предварительно нагретого до температуры термостата. Сосуд помещают в термостат и измеряют электрическую проводимость. Затем пипеткой для отбора удаляют половину жидкости, а пипеткой для добавления вносят столько же

* Если при калибровке пипетки на отбор не удалять из нее последнюю каплю жидкости, эта капля может попасть в исследуемый раствор и изменить в какой-то степени его состав.

дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают и измеряют его электрическую проводимость. Как и в предыдущих измерениях, результат должен сохраняться постоянным по крайней мере в течение 10 мин.

Условия отбора и добавления жидкости пипетками должны совершенно воспроизводить условия их калибровки. Колба, из которой берут дистиллированную воду для разбавления раствора, помещают в тот же термостат; таким образом, разбавление не изменяет существенно температуру раствора. Кроме того, благодаря одинаковой температуре, сохраняется равенство объемов отбираемого раствора и добавляемой воды. Как для сильного, так и для слабого электролитов проводят шесть-восемь последовательных разбавлений.

Таким образом, экспериментальная часть работы по исследованию электрической проводимости растворов электролитов включает калибровку пипеток, определение постоянной сосуда, измерение сопротивлений растворов сильного и слабого электролитов при различных концентрациях.

Из полученных данных для сильного электролита рассчитывают удельную и эквивалентную электрические проводимости для всех исследованных концентраций и строят график зависимости $\lambda = f\sqrt{c}$; экстраполяцией получают значения λ^0.

Для слабого электролита также рассчитывают удельную и эквивалентную электрические проводимости для всех концентраций, строят графики зависимости этих величин от концентрации раствора. Кроме того, для всех концентраций рассчитывают значения кажущихся констант диссоциации. Значения λ^0, необходимые для такого расчета, получают из значений ионных электрических проводимостей при бесконечном разбавлении, приведенных в табл. VIII.2 или соответствующем справочнике (например: Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского и др. Л.: Химия, 1963—1966, т. III).

Работа 2. Кондуктометрическое титрование

Цель работы — определение содержания одной или нескольких кислот в исследуемом растворе. Титрование может быть проведено в сосуде, описанном ранее (см. рис. VIII.11), или в сосуде со вставными электродами, положение которых фиксируется на время опыта. После добавления каждой порции реагента* (раствор NaOH известной концентрации) содержимое сосуда хорошо перемешивают и измеряют его сопротивление на одной из мостовых схем, принцип работы которых описан выше (см., например, рис. VIII.3).

Другая возможная схема этого метода включает два постоянных плеча и курбельный магазин в качестве переменного

* Реагент добавляют такими порциями и в таком количестве, чтобы при графическом представлении результатов опыта (см. выше) на каждой из прямых располагалось по 4—5 точек.

сопротивления. Для питания можно использовать звуковой генератор или ток с частотой 50 Гц от сети. В последнем случае в качестве нуль-инструмента может быть использован вибрационный гальванометр.

На основании полученных значений сопротивления R_x рассчитывают электрическую проводимость раствора $1/R_x = \varkappa/C'$ и строят график зависимости ее от количества добавленного раствора щелочи. По графику определяют точку (или точки) эквивалентности и рассчитывают количество кислоты (или кислот), содержащееся в исходном растворе.

Работа 3. Определение чисел переноса ионов водорода в водном растворе серной кислоты и сульфата натрия (со свинцовыми электродами)

Для определения чисел переноса собирают схему, изображенную на рис. VIII. 9. Перед началом опыта катод медного кулонометра электролитически покрывают медью, промывают, сушат и взвешивают. Титрованием 0,05 н. NaOH определяют концентрацию H_2SO_4 в исходном растворе (для титрования берут навески раствора 15—20 г). Взвешивают сосуд *1* и сухую толстую мембрану *3* * (с точностью до 0,01 г) и в сосуды, *1*, *5*, *2* наливают исходный раствор. Заполняют в перевернутом состоянии солевые мосты исходным раствором и закрывают их открытые концы съемными толстыми мембранами. Взвешенную мембрану помещают в катодный солевой мост. В сосуды *1*, *5*, *2* опускают солевые мосты и свинцовые электроды. Включают ток при введенном реостате (перед включением схема должна быть проверена преподавателем). Увеличивают силу тока до 40—50 мА. Через 1,5—2 ч выключают ток и сливают раствор из солевого моста в сосуд *1* путем удаления мембраны. Взвешивают сосуд *1* вместе с мембраной (с точностью 0,01 г). Титрованием навески раствора из сосуда *1* определяют концентрацию кислоты в растворе после электролиза. Взвешивают промытый и высушенный катод кулонометра. Число переноса катиона рассчитывают, используя уравнение:

$$t_{H^+} = 1 - g\,(V_1 - V_2)\,T_{NaOH}/n,$$

где g — масса раствора в катодном пространстве; V_1 и V_2 — объемы раствора щелочи (см³), пошедшие на титрование 1 г раствора до и после прохождения тока; n — число экв. меди, выделившееся на катоде кулонометра; T_{NaOH} — титр раствора, г-экв./см³.

Работа 4. Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- в растворе KCl

Для выполнения работы используют сосуд, изображенный на рис. VIII. 12. Стеклянные трубки *1*, *2* и *3* снабжены кранами и соединены между собой короткими резиновыми трубками.

* Мембраны можно изготовить из куска поролона.

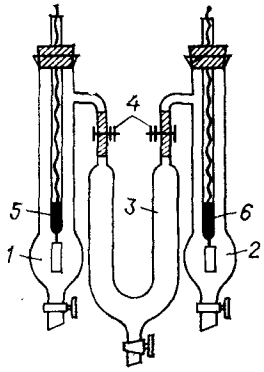


Рис. VIII. 12. Сосуд для определения чисел переноса ионов K^+ и Cl^-:
1 — анодная трубка; *2* — катодная трубка; *3* — соединительная трубка; *4* — зажимы; *5* — кадмиевый электрод; *6* — медный электрод.

В одну из крайних трубок сосуда, например, в трубку *2*, наливают до половины насыщенный раствор $CuSO_4$ (чтобы не загрязнять раствором стенки трубки, пользуются специальной воронкой с длинным носиком) и вставляют медный электрод. Затем приступают к заполнению прибора раствором 0,5 н. KCl. Для создания резкой границы между растворами $CuSO_4$ и KCl это заполнение можно вести двумя способами.

I. Опускают в насыщенный раствор $CuSO_4$ медный электрод и начинают вливать в трубку *1* раствор KCl. После заполнения трубки *1* раствор KCl поступает в соединительную трубку *3*. По заполнении ее дальнейшее добавление раствора производят медленно и осторожно. Жидкость стекает по стенке в трубку *2*, и между растворами $CuSO_4$ и KCl образуется резкая граница.

II. Погрузив медный электрод в насыщенный раствор $CuSO_4$, с помощью пипетки медленно приливают в трубку *2* по стенке раствор KCl, пока не образуется слой высотой ≈ 4 см. Закрепляют пробку с электродом, и дальнейшее заполнение ведут, как и в первом способе, через трубку *3*.

Затем в трубку *1* вставляют кадмиевый электрод (анод), который предварительно амальгируют [электрод быстро споласкивают в HNO_3 (конц.), затем погружают в раствор $HgNO_3$ и промывают дистиллированной водой]. Сосуд включают в схему, аналогичную приведенной на рис. VIII. 9 (перед началом работы установка должна быть проверена преподавателем). Ток включают при полностью введенном реостате, а затем доводят силу тока до 10—50 мА и пропускают его в течение 1,5—2 ч. При пропускании тока на электродах протекают следующие процессы:

на аноде — $Cd - 2e^- + 2Cl^- \longrightarrow CdCl_2$;

на катоде — $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$.

Для расчета чисел переноса иеобходимо знать изменение концентрации Cl^--ионов и количество раствора в анодном пространстве. Исходную концентрацию определяют, титруя навеску в 2—4 г раствора KCl (0,1 н.) раствором $AgNO_3$ (индикатор K_2CrO_4). Для определения конечной концентрации после выключения тока выливают раствор из анодного пространства (сосуд *2*) во взвешенную колбу, снова взвешивают ее и, тщательно перемешав раствор, оттитровывают 2—3 навески (по 6—8 г) раствором $AgNO_3$. Если масса раствора в анодном пространстве

равна g, то увеличение количества экв. Cl^--ионов составляет:

$$n_{Cl^-}\ (\text{анод}) = (V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3},$$

где V_1 и V_2 — объемы ($см^3$) раствора $AgNO_3$, пошедшие на титрование g г раствора KCl, до и после пропускания тока; T_{AgNO_3} — титр раствора $AgNO_3$, экв/$см^3$.

Определив с помощью кулонометра n — число экв осажденной меди, можно найти числа переноса, используя уравнения:

$$t_{Cl^-} = (V_2 - V_1)\,T_{AgNO_3}/n, \quad t_{K^+} = 1 - t_{Cl^-}.$$

Глава IX

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

IX. 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Гальваническим элементом называют электрохимическую систему, в которой за счет протекающих химических процессов совершается электрическая работа.

Гальванические элементы имеют разное назначение. Так, некоторые из них применяют в качестве источников постоянного тока, например, элементы Якоби — Даниэля, Лекланше, аккумуляторы. С другой стороны, изучение электродвижущей силы (э. д. с.) гальванических элементов (метод э. д. с.) широко используют во многих физико-химических исследованиях. Так, по э. д. с. гальванического элемента можно определить изменение энергии Гиббса, происходящее в результате реакции, протекающей в элементе, а также соответствующие изменения энтропии и энтальпии. Метод э. д. с. также широко применяют при исследовании свойств растворов электролитов, например, при определении коэффициентов активности, констант протолитической диссоциации, pH водных и неводных растворов, в потенциометрическом и полярографическом анализе и т. п.

Гальванический элемент — это комбинация электронных и ионных проводников (одного или нескольких). В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, представленный следующей схемой:

$$\text{M}\,\Big|\,\begin{matrix}\text{Металл 1}\\(\text{электронный}\\\text{проводник 1})\end{matrix}\,\Big|\,\begin{matrix}\text{Ионный}\\\text{проводник 1}\end{matrix}\,\Big\|\,\begin{matrix}\text{Ионный}\\\text{проводник 2}\end{matrix}\,\Big|\,\begin{matrix}\text{Металл 2}\\(\text{электронный}\\\text{проводник 2})\end{matrix}\,\Big|\,\text{M} \qquad (\text{I})$$

При схематическом изображении гальванического элемента границу между металлом и электролитом, через которую идет ток при замыкании элемента, обозначают вертикальной сплошной линией, а границу между двумя растворами (жидкостное соединение), через которую также идет ток, — вертикальной штриховой. Буква M символизирует металлический провод,

чаще всего медный; в дальнейшем при записи элементов обозначения провода опускаются.

Элемент называют правильно разомкнутым, если на обоих концах его находится один и тот же проводник (металл М)*.

Разность электрических потенциалов на концах (полюсах) правильно разомкнутого элемента и представляет собой его э. д. с. В месте контакта проводника М с металлами 1 и 2 возникает *контактная разность* потенциалов, постоянная при данной температуре и входящая в э. д. с. элемента, как постоянное слагаемое.

Элемент (I) можно разделить условно на два полуэлемента, состоящих из металлического электрода и раствора. Любой полуэлемент можно записать в виде следующей схемы:

Ионный проводник | Металл (II)

Различают два основных типа гальванических элементов:

без жидкостного соединения — элементы без переноса;
с жидкостным соединением — элементы с переносом.

На схеме I представлен элемент с переносом, так как в нем имеется непосредственный контакт двух ионных проводников — 1 и 2. Схема

C | CA | A (III)

описывает элемент без переноса. Здесь CA — электролит, C и A — электронные проводники 1 и 2**.

Так как электрический ток в металлах переносится электронами, а в растворах — ионами, то через границу металл — раствор ток проходит только в том случае, если на этой границе возможен процесс, позволяющий току «сменить» носитель электричества. Таким процессом является гетерогенная реакция, носящая название *электрохимической* или *электродной реакции*, в которой должны участвовать электроны металла и ионы раствора. В гальваническом элементе (III) такими электродными реакциями могут быть, например, следующие:

$$\underline{C} \rightleftarrows C^+ + e; \quad \text{(IX. 1)} \qquad \underline{A} + e \rightleftarrows A^-, \quad \text{(IX. 2)}^{***}$$

где e — электрон; черточки под символами веществ C и A обозначают, что эти вещества находятся в виде фаз постоянного состава.

---

* Разность потенциалов между фазами различного состава (разными средами) не может быть экспериментально определена строго. Понятие электрического потенциала реально связано с одиородной материальной средой. Экспериментально измеряемая разность электрических потенциалов всегда относится к двум образцам одного и того же металла (обычно меди), поэтому мы и говорим о правильно разомкнутом гальваническом элементе.

** Здесь и далее для простоты рассуждения рассматривается I — I-электролит CA.

*** Мы предполагаем здесь, что вещество A способно переходить в раствор в виде анионов A^-. В действительности такой процесс идет сложнее. Позже мы рассмотрим реальные процессы, в которых в результате электродной реакции образуются анионы в растворе.

Реакции (IX.1) и (IX.2) возможны только в том случае, если внутри гальванического элемента (III) проходит электрический ток слева направо. Если ток через элемент имеет противоположное направление, то реакции (IX.1) и (IX.2) протекают справа налево. При прямом направлении тока в результате протекания двух электродных реакций в элементе в целом происходит суммарный процесс:

$$\underline{C} + \underline{A} \rightleftarrows C^+ + A^- \rightleftarrows CA. \qquad (IX.3)$$

После прохождения через элемент $1\,F$ кулонов электричества ($1F$) образуется по 1 экв ионов C^+ и A^- и исчезает такое же количество веществ C и A в соответствии с законом Фарадея. Наш гальванический элемент, таким образом, может служить источником электрического тока и, следовательно, совершать электрическую работу, благодаря протеканию к нем химической реакции (IX.3). Если все процессы в этом элементе происходят обратимо и при T, $p = \text{const}$, то электрическая работа, совершаемая элементом при прохождении $1\,F$ и равная FE, будет максимальной полезной работой процесса и по (I.90) равна убыли энергии Гиббса при образовании 1 экв ионов C^+ и A^- по реакции (IX.3):

$$-\Delta G = FE. \qquad (IX.4)$$

Гальванический элемент с переносом можно представить следующей схемой:

$$C_1 \mid C_1A \mid C_2A \mid C_2, \qquad (IV)$$

где C_1 и C_2 — электронные проводники-металлы 1 и 2; C_1A и C_2A — соли этих металлов (с анионом A^-) в растворе.

Так же, как и в элементе (III), прохождение электрического тока через элемент (IV) оказывается возможным из-за протекания двух электродных реакций:

$$\underline{C_1} \rightleftarrows C_1^+ + e \quad (IX.5); \qquad \underline{C_2^+} + e \rightleftarrows C_2. \quad (IX.6)$$

Суммарной реакции отвечает уравнение:

$$\underline{C_1} + C_2^+ \rightleftarrows C_1^+ + \underline{C_2} \quad [\underline{C_1} + C_2A \rightleftarrows C_1A + \underline{C_2}]. \qquad (IX.7)$$

Однако в отличие от элемента без переноса (III), здесь суммарная реакция (IX.7) представляет собой не единственный процесс, сопровождающий прохождение тока через элемент (IV), так как ток переносит еще некоторое количество ионов C^{1+} слева направо и ионов A^- справа налево непосредственно через границу между двумя растворами (изображенную на схеме вертикальной пунктирной линией). Таким образом, в элементах с переносом суммарный эффект прохождения тока оказывается более сложным, и уравнение (IX.4) здесь должно применяться с некоторой поправкой, если ΔG относить к реакции (IX.7).

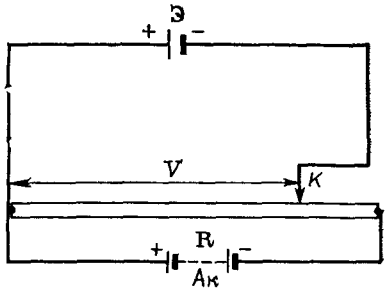


Рис. IX. 1. Схема, иллюстрирующая работу гальванического элемента в обратимых условиях:
Э — исследуемый гальванический элемент; Ак — аккумулятор; R — реостат с подвижным контактом К.

Уравнение (IX. 4) показывает, что путем измерения э. д. с. обратимого гальванического элемента можно определить величину ΔG, т. е. *химическое сродство* реакции, протекающей в элементе. Этим и обусловлено большое значение гальванических элементов в физической химии. Э. д. с. элемента для этой цели должна быть измерена в условиях обратимого прохождения через него электрического тока, что возможно не для всяких гальванических элементов, а только для так называемых *обратимых элементов* и только при очень малой плотности тока (обычно 10^{-7} А/см^2, а иногда еще гораздо меньше).

Более сильные токи вызывают необратимые явления на границе металл — раствор (*поляризация электродов*) и, таким образом, делают весь процесс необратимым.

Для детального выяснения свойства обратимых и необратимых гальванических элементов представим себе гальванический элемент Э, к полюсам которого приложена извне разность потенциалов V, равная и противоположная по знаку э. д. с. элемента: $E = -V$ (рис. IX. 1). В этом случае ток через элемент идти не будет, так как э. д. с. элемента «скомпенсирована» внешней разностью потенциалов V. Однако, стоит незначительно сместить подвижный контакт К влево и тем самым незначительно уменьшить внешнюю разность потенциалов, чтобы во внешней цепи в направлении э. д. с. (от плюса к минусу элемента) начал протекать очень слабый ток, если это элемент обратимый *. Равным образом, незначительное смещение подвижного контакта К вправо от точки компенсации вызовет устойчивое прохождение через обратимый элемент очень слабого тока в противоположном направлении.

Следовательно, обратимый элемент, у которого э. д. с. скомпенсирована внешней разностью потенциалов, находится в равновесии относительно всех процессов, связанных с прохождением через него электрического тока **. Изменение направления проходящего через элемент тока при незначительном изменении внешней разности потенциалов в ту или иную сторону от

---

* В случае необратимых элементов для этого потребуется значительное уменьшение внешней разности потенциалов.

** В элементах с переносом при этом происходит необратимая диффузия ионов через диффузионный слой на границе соприкосновения растворов, и возможны побочные процессы. В обратимых элементах роль побочных процессов незначительна по сравнению с основным процессом, протекающим в элементе при измерении э. д. с.

значения V, равного E, вызывает в обратимом элементе изменение направления электродных реакций (IX.1) и (IX.2) или (IX.5) и (IX.6), а значит, и суммарных реакций (IX.3) или (IX.7), на противоположное. Все это — характерные свойства обратимых элементов. Э.д.с. этих элементов легко измерить в условиях равновесия по компенсирующей внешней разности потенциалов. Произведение этой э.д.с. на количество электричества дает максимальную электрическую, т. е. полезную, работу элемента [см. уравнение (IX.4)].

К необратимым элементам уравнение (IX.4) неприменимо, так как у них вместо точки компенсации, т. е. определенного значения V, равного E, мы получаем широкую область значения V, при которых ток через элемент не идет, а также потому, что при прямом и обратном направлении тока могут протекать совершенно разные электродные процессы. Например, на цинковом электроде, погруженном в разбавленную серную кислоту, при прямом направлении тока идет электродный процесс: $Zn = Zn^{2+} + 2e$, а при обратном: $2H^+ + 2e = H_2$ (г.). Поэтому все приводимые ниже выводы относятся только к обратимым элементам, так как только они дают возможность определить ΔG по величине э. д. с.

Очень часто приходится иметь дело с обратимыми гальваническими элементами, в которых протекают значительно более сложные электродные процессы, чем те, которые представлены уравнениями (IX.1), (IX.2), (IX.5) или (IX.6).

Характерным для любого электродного процесса является участие в нем электронов.

В качестве примеров электродов с более сложными электродными процессами можно привести следующие:

хлорсеребряный электрод — Cl^-, $AgCl|Ag$ —

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-; \qquad (IX.8)$$

водородный электрод — $H^+|H$ (г.) (Pt) —

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2; \qquad (IX.9)$$

окислительно-восстановительные электроды — Fe^{3+}, $Fe^{2+}|Pt$ —

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}; \qquad (IX.10)$$

о-хинон, гидрохинон, $H^+|Pt$ —

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2. \qquad (IX.11)$$

Как в приведенных примерах, так и в любом другом случае электродная реакция представляет собой обратимый окислительно-восстановительный процесс (отнятие электрона есть процесс окисления, а присоединение — восстановления). Сокращенно он называется оксред-процессом. Оксред-система содержит вещества, составляющие собой окисленную форму системы [они записаны в сумме с электронами в левой части уравнений (IX.8)—(IX.11)], и вещества, составляющие собой восстанов-

ленную форму системы (они записаны в правой части уравнений). Обе формы подобной системы могут состоять из одного или многих веществ, некоторые из которых могут находиться в виде фаз постоянного состава.

В самом общем виде две электродные реакции, протекающие в любом обратимом гальваническом элементе при прохождении через него электрического тока, можно представить следующими стехиометрическими уравнениями:

на правом электроде —

$$\nu_{C_1}C_1 + \nu_{C_2}C_2 + \ldots + n_1 e \rightleftarrows \nu_{A_1}A_1 + \nu_{A_2}A_2 + \ldots$$

или

$$Ox_1 + n_1 e \rightleftarrows Red_1; \qquad \text{(IX. 12)}$$

на левом электроде —

$$\nu_{X_1}X_1 + \nu_{X_2}X_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_{Y_1}Y_1 + \nu_{Y_2}Y_2 + \ldots + n_2 e$$

или

$$Red_2 \rightleftarrows Ox_2 + n_2 e, \qquad \text{(IX. 13)}$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты реакций (IX. 12) и (IX. 13).

Общий химический процесс во всем гальваническом элементе при прохождении через него $nF = n_1 n_2 F$ кулонов представляет собой сумму этих реакций:

$$n_2(\nu_{C_1}C_1 + \nu_{C_2}C_2 + \ldots) + n_1(\nu_{X_1}X_1 + \nu_{X_2}X_2 + \ldots) \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows n_2(\nu_{A_1}A_1 + \nu_{A_2}A_2 + \ldots) + n_1(\nu_{Y_1}Y_1 + \nu_{Y_2}Y_2 + \ldots); \qquad \text{(IX. 14)}$$

или

$$n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2 \rightleftarrows n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2.$$

Таким образом, в этой реакции взаимодействуют две оксред-системы: $Ox_1 — Red_1$ и $Ox_2 — Red_2$.

Приращение энергии Гиббса, сопровождающее превращение исходных веществ в конечные при T, $p = \text{const}$ по уравнению (IX. 14) в результате прохождения через элемент nF, равно:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln\left[(Red_1)^{n_2}(Ox_2)^{n_1}/(Ox_1)^{n_2}(Red_2)^{n_1}\right], \qquad \text{(IX. 15)}$$

где K — константа равновесия реакции (IX. 14); а слагаемое в скобках — произведения активностей веществ, находящихся в гальваническом элементе и участвующих в реакции (IX. 14).

Уравнение (IX. 15) связывает химическое сродство реакции, протекающей в гальваническом элементе, с состоянием (активностями) веществ в нем. С другой стороны, величина $-\Delta G$ равна максимальной работе обратимого элемента [см. уравнения (IX. 4) и (I. 90)]: $-\Delta G = nFE$. При подстановке (IX. 15) получим:

$$E = (\vartheta/n)\lg K + (\vartheta/n)\lg\left[(Ox_1)^{n_2}(Red_2)^{n_1}/(Red_1)^{n_2}(Ox_2)^{n_1}\right], \qquad \text{(IX. 16)}$$

где $\vartheta = 2{,}303\,RT/F$.

Уравнение (IX. 16) показывает, что э. д. с. обратимого гальванического элемента при T, $p = \text{const}$ зависит, с одной стороны, от стандартного химического сродства реакции (IX. 14);

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$, а с другой — от состояния (от активностей) веществ, участвующих в электродных реакциях. Поэтому измерения э. д. с. обратимых гальванических элементов могут служить как для экспериментального определения стандартного химического сродства различных реакций, так и для определения активностей (и коэффициентов активности) веществ в растворах. Конкретные примеры таких определений подробно рассматриваются ниже.

Вводя для первого слагаемого правой части уравнения (IX. 16) сокращенное обозначение $\tilde{E}^\circ$, получим:

$$E = \tilde{E}^\circ + \vartheta/n \lg \left[(\mathrm{Red_2})^{n_1} (\mathrm{Ox_1})^{n_2} / (\mathrm{Ox_2})^{n_1} (\mathrm{Red_1})^{n_2}\right]. \qquad \text{(IX. 17)}$$

Величину

$$\tilde{E}^\circ = (\vartheta/n) \lg K = -\Delta G^\circ/nF \qquad \text{(IX. 18)}$$

называют *стандартной* э. д. с. элемента; она представляет собой изотермо-изобарную константу, которая не зависит от состояния вещества (активностей) в элементе.

Множитель $\vartheta = 2{,}303\,RT/F$ в вышеприведенных уравнениях представляет собой величину, пропорциональную абсолютной температуре. Его можно рассматривать, как абсолютную температуру, выраженную в электрохимических единицах (1 В/экв или 1 мВ/экв); значения ϑ при различных температурах приведены в табл. IX. 1.

Таблица IX.1. **Значения множителя ϑ при различных температурах**

Температура		ϑ, мВ	Температура		ϑ, мВ
°С	К		°С	К	
0	273,2	54,18	50	323,2	64,1
5	278,2	55,17	55	328,2	65,09
10	283,2	56,16	60	333,2	66,08
15	288,2	57,15	65	338,2	67,06
18	291,2	57,75	70	343,2	68,06
20	293,2	58,15	75	348,2	69,09
25	298,2	59,14	80	352,2	70,05
30	303,2	60,13	85	358,2	71,04
35	308,2	61,12	90	363,2	72,03
40	313,2	62,11	95	368,2	73,02
45	318,2	63,1	100	373,2	74,01

Из уравнения (IX. 4) и основных термодинамических формул (см. разд. I. 8)

$$(\partial \Delta G/\partial T)_p = -\Delta S \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H + T\,(\partial \Delta G/\partial T)_p = \Delta H - T\,\Delta S$$

легко получить важные соотношения, связывающие э. д. с. обратимого гальванического элемента с основными термодинамическими величинами, характеризующими химические превращения:

$$\Delta S = nF\,(\partial E/\partial T)_p; \qquad \text{(IX. 19)} \qquad \Delta H = -nFE + nFT\,(\partial E/\partial T)_p. \qquad \text{(IX. 20)}$$

Таким образом, из измерений э. д. с. обратимого гальванического элемента можно определить приращения: энергии Гиббса (химическое сродство) ΔG; энтальпии ΔH (теплоту реакции); энтропии ΔS, происходящие вследствие протекания в элементе химической реакции (IX. 14) при постоянстве температуры, давления и состояния всех веществ, участвующих в реакции (т. е. при постоянстве состава системы) *.

Температурный коэффициент э. д. с. элемента $(\partial E/\partial T)_p$ может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Рассмотрим эти случаи:

I. $\partial E/\partial T = 0$; согласно (IX. 20)

$$nFE = -\Delta G = -\Delta H,$$

т. е. максимальная электрическая работа элемента равна убыли его энтальпии. Про такой элемент можно сказать, что он «работает за счет убыли энтальпии системы» (за счет теплового эффекта происходящей в нем реакции). Если подобный элемент заставить работать в адиабатических условиях, то его температура меняться не будет.

II. $\partial E/\partial T > 0$; согласно (IX. 20)

$$nFE = -\Delta G > -\Delta H,$$

т. е. максимальная электрическая работа элемента больше убыли его энтальпии. Работая в изотермических условиях, такой элемент поглощает энергию из окружающего пространства, а работая в адиабатических условиях, охлаждается (понижает свою температуру). Про такой элемент иногда говорят, что он «работает с охлаждением». Разность

$$nFE - (-\Delta H) = Q_p = nFT \cdot \partial E/\partial T$$

представляет собой теплоту Q_p, поглощаемую элементом извне при прохождении через него nF Кл в условиях постоянства температуры, давления и состава системы.

К числу таких элементов относится следующий элемент с переносом:

$$Pb \mid Pb(CH_3COO)_2 \vdots Cu(CH_3COO)_2 \mid Cu$$

$$n = 2; \quad E = 0{,}4764\,В \quad \text{при} \quad 15\,^\circ C; \quad \partial E/\partial T = 0{,}00041\,В/К;$$

$$Q_p = nFE - (-\Delta H) = nFT \cdot \partial E/\partial T = 22\,700 \text{ Дж/моль}.$$

III. $\partial E/\partial T < 0$; согласно (IX. 20)

$$nFE < -\Delta H,$$

т. е. максимальная электрическая работа элемента меньше убыли его энтальпии. Работая в изотермических условиях, такой элемент должен выделять энергию в форме теплоты в окружающую среду в количестве:

$$Q_p = -nFT \cdot \partial E/\partial T = -\Delta H - nFE.$$

Работая в адиабатических условиях, он нагревается (повышает свою температуру).

Примером элемента с отрицательным температурным коэффициентом э. д. с. является элемент без переноса:

$$Pb \mid \underline{PbCl_2}, \underline{AgCl} \mid Ag.$$

---

* Напомним, что оператор Δ в уравнениях (IX. 4), (IX. 19) и (IX. 20) и других означает разность между значениями соответствующей функции (G, H, или S) для сумм конечных и начальных веществ в количествах, соответствующих уравнению (IX. 14) (в расчете на nF) при заданных постоянных значениях температуры, давления и состава системы (т. е. активностей всех веществ).

При прохождении $2F$ электричества в этом элементе протекает реакция:

$$\underline{Pb} + \underline{2AgCl} \longrightarrow \underline{2Ag} + \underline{PbCl_2}.$$

При 25 °С $E = 0{,}4900$ В; $\partial E/\partial T = -0{,}000186$ В/К; $n = 2$; для 25 °С получим:

$$\Delta G = -2 \cdot 96\,495 \cdot 0{,}4900 = -94\,690 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S = nF \cdot \partial E/\partial T = 2 \cdot 96\,495\,(-0{,}000186) = -35{,}9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S = -94\,690 - 298 \cdot 35{,}9 = -105\,390 \text{ Дж/моль};$$

$$Q = T\,\Delta S = -298 \cdot 35{,}9 = -10\,700 \text{ Дж/моль}.$$

Последнее значение характеризует количество теплоты, выделяемой элементом в окружающую среду при прохождении через него $2F$ при $T = 298$ К.

В большинстве случаев реакция, протекающая в работающем гальваническом элементе, — это экзотермический процесс ($\Delta H < 0$). Однако могут быть и такие гальваинческие элемеиты, в которых протекает эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$). В этом случае температурный коэффициеит э. д. с. элемента должен быть положительным ($\partial E/\partial T > 0$) и иметь такое значение, чтобы соблюдалось неравеиство: $nFT \cdot \partial E/\partial T > \Delta H$. Примером такого элемента может служить *элемент Бугарского*:

$$Hg \mid Hg_2O,\ KOH \,\vdots\, KNO_3 \,\vdots\, KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$
$$0{,}01M \quad 0{,}1M \quad 0{,}01M$$

В элементе происходит реакция ($n = 2$)

$$2KOH + \underline{Hg_2Cl_2} \rightleftarrows \underline{Hg_2O} + 2KCl + H_2O;$$

$$\Delta H = 13743 \text{ Дж/моль}$$

Это означает, что при проведеиии этой реакции в изотермических условиях без совершеиия электрической работы (не в гальваническом элементе) система поглощает из внешней среды 13 743 Дж/моль энергии в форме теплоты. Э. д. с. элемента Бугарского при 15 °С составляет 0,1636 В, а $\partial E/\partial T = 8{,}37 \cdot 10^{-4}$ В/К. Очевидно, что при работе в адиабатическнх условиях элемент Бугарского должен охлаждаться, а при работе в изотермических условиях — поглощать извне энергию $2FT \cdot \partial E/\partial T = 46\,000$ Дж/моль (на каждые $2F$).

IX. 2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ БЕЗ ПЕРЕНОСА

Рассмотрим зависимость э. д. с. от активностей (концентраций) участников химической реакции, протекающей в элементе без переноса. В качестве примера рассмотрим элемент:

$$Zn \mid ZnCl_2,\ \underline{AgCl} \mid Ag, \qquad (V)$$

отрицательным электродом которого является металлический цинк, погруженный в раствор хлорида цинка. Положительный электрод — *хлорсеребряный* — представляет собой металлическое серебро с нанесенным на него слоем хлорида серебра. Ввиду очень малой растворимости последнего его присутствие в растворе не может заметно изменить концентрацию (активность) находящегося в более значительной концентрации хлорида цинка.

При работе этого элемента, т. е. при прохождении $2F$ от Zn к Ag (внутри элемента), на электродах протекают следующие

реакции:

на отрицательном — $\underline{Zn} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$:

на положительном — $\underline{2AgCl} \rightleftarrows 2Ag^+ + 2Cl^-$;

и

$$2Ag^+ + 2e \rightleftarrows \underline{2Ag} + 2Cl^-$$

или в целом на положительном электроде:

$$\underline{2AgCl} + 2e \rightleftarrows \underline{2Ag} + 2Cl^-.$$

Суммарная реакция, протекающая в элементе (V) при прохождени $2F$, выражается уравнением

$$\underline{Zn} + \underline{2AgCl} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Cl^- + \underline{2Ag}. \qquad (IX.21)$$

На основании уравнения (IX. 17), принимая во внимание, что вещества Ag, Zn и AgCl находятся в фазах постоянного состава (т. е. их активности a_{Ag}, a_{Zn}, $a_{AgCl} = \text{const}$ и могут быть приравнены 1), получим выражение для э. д. с. элемента (V):

$$E = \tilde{E}^\circ - {}^1/_2\vartheta \lg a_{Zn^{2+}}a^2_{Cl^-} = \tilde{E}^\circ - {}^3/_2\vartheta \lg a_\pm = \tilde{E}^\circ - {}^3/_2\vartheta \lg c_\pm\gamma_{c\pm}. \qquad (IX.22)$$

Согласно (VII. 36): $\lg\gamma_{c\pm} = \lg\gamma_{c\pm} + \ln(\rho/\rho^\circ - cM/1000\rho_1)$, где ρ и ρ° плотность раствора и растворителя; M_1 — молекулярная масса растворителя.

Знак э. д. с. гальванического элемента имеет условный характер. Принято:

под э. д. с. понимать разность потенциалов правого и левого электродов правильно разомкнутого элемента.

Значение $E > 0$ соответствует самопроизвольному протеканию химической реакции в замкнутом элементе при прохождении тока слева направо внутри элемента. Например, в элементе (V) э. д. с. > 0, так как самопроизвольная реакция идет всегда в направлении:

$$\underline{Zn} + \underline{2AgCl} \longrightarrow \underline{2Ag} + ZnCl_2.$$

Значение э. д. с. $E < 0$ показывает, что реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Уравнение (IX. 22) может служить для определения активности хлорида цинка в растворе. Аналогичные уравнения можно вывести и для других обратимых гальванических элементов, в которых химический процесс, вызванный прохождением через них тока, сводится к образованию в растворе (или исчезновению из него) одного какого-либо электролита. Такой элемент в общем случае можно изобразить схемой:

$$M \left| M^{z_+}_{\nu_+} A^{z_-}_{\nu_-} \right| A, \qquad (VI)$$

а протекающую в нем реакцию

$$\nu_+ M + \nu_- A = \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-} = M_{\nu_+} A_{\nu_-}, \qquad \text{(IX. 23)}$$

где z_+ и z_- — заряды катиона и аниона.

Очевидно, что $n = z_+\nu_+ = |z_-|\nu_-$ представляет собой число экв в молекуле соли или число фарадеев электричества, необходимое для образования 1 моль соли.

Так как (см. разд. VII. 6.2)

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 = a_\pm^{\nu_+ + \nu_-} \quad \text{и} \quad \Delta G = -nFE = \Delta G^\circ + RT \ln a_2,$$

то

$$E = \tilde{E}^\circ - \frac{\nu_+ + \nu_-}{n} \vartheta \lg a_\pm = \tilde{E}^\circ - \frac{z_+ + |z_-|}{z_+ z_-} \vartheta \lg a_\pm;$$

$$E = \tilde{E}^\circ_m - \frac{z_+ + |z_-|}{z_+ |z_-|} \vartheta \lg m_\pm \gamma_{m\pm}; \qquad \text{(IX. 24)}$$

$$E = \tilde{E}^\circ_c - \frac{z_+ + |z_-|}{z_+ |z_-|} \vartheta \lg c_\pm \gamma_{c\pm},$$

где

$$m_\pm = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}; \quad \gamma_{m\pm} = \left(\gamma_{m+}^{\nu_+} \gamma_{m-}^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$$

$$c_\pm = \left(c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}; \quad \gamma_{c\pm} = \left(\gamma_{+c}^{\nu_+} \gamma_{-c}^{\nu_-}\right)^{1/\nu}; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-.$$

Уравнение (IX. 24) есть наиболее общее уравнение для э. д. с. элемента типа (VI), как функции активности электролита. Уравнение (IX. 22) получается из (IX. 24) как частный случай, при $z_+ = 2$ и $|z_-| = 1$. В случае наличия в растворе только одного электролита, средняя моляльность ($m_\pm$) связана с моляльностью электролита (m) соотношением: $m_\pm = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} m$ и, аналогично, средняя молярность ($c_\pm$) выражается через молярность электролита (c) соотношением:

$$c_\pm = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} c.$$

Следовательно, для электролита типа MA_2 ($ZnCl_2$) получим следующее выражение э. д. с. через моляльную концентрацию:

$$E = \tilde{E}^\circ_m - {}^1/_2 \vartheta \lg m^3 \gamma^3_{m\pm} \cdot 4.$$

Гальванические элементы типа (VI) обычно называют *химическими*. В них при прохождении тока совершается та или иная реакция типа (IX. 23). Это может быть реакция разложения или образования тех или иных веществ или иная более сложная оксред-реакция.

Можно построить такие гальванические элементы, в которых при прохождении тока протекает процесс, заключающийся (суммарно) в переходе какого-либо вещества из одного раствора в другой, отличающийся от первого активностью этого вещества. Такие гальванические элементы называются *концентра-*

ционными. В качестве примера последнего рассмотрим элемент без переноса, составленный из двух элементов (V):

$$\underline{Zn}\,|\,ZnCl_2(a'),\ \underline{AgCl}\,|\,\underline{Ag}\,|\,\underline{AgCl},\ ZnCl_2(a'')\,|\,\underline{Zn}. \qquad \text{(VII)}$$

Здесь два серебряных электрода соединены друг с другом металлическим проводом. При прохождении $2F$ последовательно через оба элемента слева направо (внутри элемента) в первом из них происходит ранее рассмотренный процесс (IX. 21):

$$\underline{Zn} + 2\underline{AgCl} \longrightarrow ZnCl_2(a') + 2\underline{Ag},$$

а во втором такой же процесс, но направленный в противоположную сторону:

$$ZnCl_2(a'') + 2\underline{Ag} \longrightarrow \underline{Zn} + 2\underline{AgCl}.$$

Суммарный процесс (в расчете на $2F$), протекающий во всем концентрационном элементе (VII), таков:

$$ZnCl_2(a'') = ZnCl_2(a'). \qquad \text{(IX. 25)}$$

Следовательно, при прохождении $2F$ из раствора исчезает 1 моль $ZnCl_2$, в котором его активность равна a'', и появляется в другом растворе, в котором его активность равна a'.

Э. д. с. концентрационного элемента (VII) равна сумме э. д. с. двух простых элементов — левого (E_1) и правого (E_2):

$$E = E_1 + E_2. \qquad \text{(IX. 26)}$$

Зависимость E_1 от активности хлорида цинка выражается уравнением (IX. 22). Э. д. с. правого элемента E_2 имеет знак, противоположный знаку E в уравнении (IX. 22), так как в этом элементе электроды переменились местами по сравнению с (V), т. е.: $E_2 = -\tilde{E}^0 + {}^3/_2\vartheta \lg a''_{\pm}$. Из этого выражения и уравнений (IX. 22) и (IX. 26) получаем:

$$E = {}^3/_2\vartheta \lg \left(a''_{\pm}/a'_{\pm}\right). \qquad \text{(IX. 27)}$$

Описываемый уравнением (IX. 27) процесс будет протекать самопроизвольно, если $a'' > a'$. Соответственно этому э. д. с. будет положительной ($E > 0$).

Концентрационный элемент без переноса можно составить из двух элементов (V) и иначе:

$$\underline{Ag}\,|\,\underline{AgCl},\ ZnCl_2(a')\,|\,\underline{Zn}\,|\,ZnCl_2(a'),\ \underline{AgCl}\,|\,\underline{Ag}.$$

Этот элемент имеет э. д. с., также выражаемую уравнениями (IX. 26) и (IX. 27), и в нем протекает тот же процесс (IX. 25).

Для концентрационных элементов характерно то, что и наружные электроды, и внутренние сделаны из одного и того же материала (в последнем случае оба наружных — из серебра с осадком AgCl, а оба внутренних — из цинка).

В общем случае концентрационный элемент без переноса представляет собой комбинацию двух элементов типа (VI):

$$M \mid M_{\nu_+}A_{\nu_-}\ (a') \mid A \mid M_{\nu_+}A_{\nu_-}\ (a'') \mid M. \qquad \text{(VIII)}$$

Его э. д. с. по уравнениям (IX.26) и (IX.24):

$$E = \frac{\nu_+ + \nu_-}{n}\vartheta \lg \frac{a''_\pm}{a'_\pm} = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\vartheta \lg \frac{a''_\pm}{a'_\pm} =$$

$$= \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\vartheta \lg \frac{m''_\pm \gamma''_\pm}{m'_\pm \gamma'_\pm} = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\vartheta \lg \frac{c''_\pm \gamma''_{c\pm}}{c'_\pm \gamma'_{c\pm}}. \qquad \text{(IX.28)}$$

Этим уравнением можно пользоваться для определения активности и коэффициентов активности электролитов в растворах.

IX.3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ПЕРЕНОСОМ

В гальванических элементах с переносом в непосредственном контакте могут находиться растворы разных или одинаковых электролитов различной концентрации.

В качестве наиболее простого примера такого элемента с переносом можно рассмотреть следующий обратимый концентрационный элемент:

$$Ag \mid \underline{AgCl},\ HCl\ (c'') \vdots HCl\ (c'),\ AgCl \mid Ag, \qquad \text{(IX)}$$

дающий определенную и воспроизводимую э. д. с., которая может быть рассчитана термодинамически.

Рассмотрим элемент (IX) в разомкнутом состоянии. Примем, что: $c'' > c'$. В первый момент после установления контакта между растворами с концентрациями c'' и c' хлороводород начнет диффундировать от концентрированного раствора к разбавленному. Ионы H^+ в силу их бóльшей подвижности в первый момент «перегоняют» ионы Cl^-. Если из более концентрированного раствора (c'') уйдет больше ионов H^+, чем ионов Cl^-, то этот раствор на границе раздела имеет избыток последних и приобретает отрицательный заряд. Более разбавленный раствор (c') получит избыток ионов H^+ и зарядится положительно.

Таким образом, между двумя растворами возникает разность потенциалов, которая замедляет дальнейшее движение ионов H^+ и ускоряет движение ионов Cl^-. Эта разность потенциалов будет возрастать, пока не установится стационарное состояние, при котором ионы H^+ и Cl^- движутся с одинаковой скоростью при определенном для данной системы градиенте электрического потенциала.

Таким образом, в стационарном состоянии между двумя растворами устанавливается устойчивая разность потенциалов, причем разбавленный раствор имеет более положительный потен-

циал, чем концентрированный раствор, если подвижность катиона больше, чем аниона (как в нашем примере). Если подвижнее анион (например, в растворах гидроксида натрия), то более концентрированный раствор приобретает более положительный потенциал. Стационарная разность потенциалов между двумя соприкасающимися растворами называется *диффузионным потенциалом.*

На границе соприкосновения двух растворов HCl за счет диффузии возникает некоторый переходный слой с градиентом концентраций и, следовательно, химических потенциалов ионов H^+ и Cl^-.

Если через гальванический элемент с переносом (IX) пропускать (например, при измерении э. д. с.) слабый электрический ток в каком-либо направлении, то через переходный диффузионный слой будут переноситься положительные и отрицательные ионы в противоположных направлениях. Эти направленные потоки ионов (*электрический перенос*) накладываются на *диффузионный поток* электролита.

Предполагается, что диффузионный поток является стационарным и обуславливает медленный * диффузионный перенос всего электролита (и отрицательных, и положительных ионов) через диффузионный слой от более концентрированного раствора к менее концентрированному и что электрический перенос ионов через этот слой не изменяет ни градиентов концентраций электролитов, ни градиента электрического потенциала в этом слое, которые, таким образом, остаются постоянными во времени.

Доля электричества, переносимого каждым ионом при прохождении тока, характеризуется *числами переноса.* Поскольку в переходном диффузионном слое состав раствора меняется непрерывно, соответственно изменяются и числа переноса. Обозначим числа переноса ионов H^+ и Cl^- в растворе у правого электрода (c') через t'_{H^+} и t'_{Cl^-}, у левого (c'') — через t''_{H^+} и t''_{Cl^-}. В переходном слое числа переноса непрерывно меняются от левого к правому раствору.

Рассмотрим обратимый процесс переноса $1F$ в рассматриваемом элементе (IX) от левого электрода к правому внутри элемента при постоянной температуре, давлении и неизменном состоянии веществ во всех частях элемента. Схематически процесс представлен на рис. IX. 2. Вертикальные штриховые линии A и B обозначают границы переходного диффузионного слоя. Слева от A и справа от B растворы имеют постоянные концентрации хлороводорода (c'' и c'). Вертикальными пунктирными линиями выделен элементарный (бесконечно тонкий) слой раствора в переходной области.

Найдем приращение энергии Гиббса, сопровождающее этот

* «Медленность» переноса здесь следует понимать в том смысле, что за время опыта составы растворов у правого и левого электродов остаются неизменными.

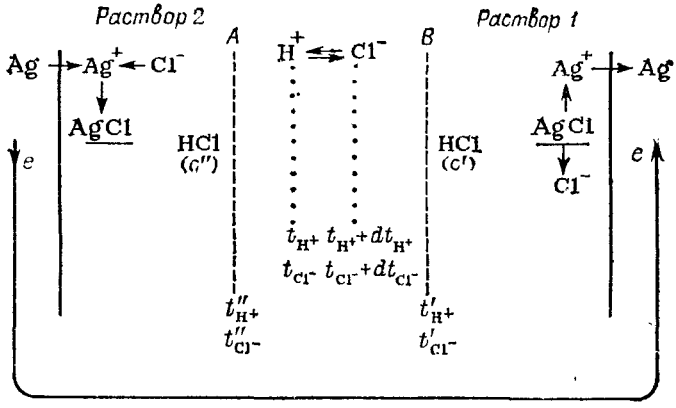


Рис. IX. 2. Схема переноса электричества в гальваническом элементе (IX).

процесс. В результате электродных реакций на хлорсеребряных электродах, а именно:

у левого электрода — $Cl^- + \underline{Ag} = \underline{AgCl} + e$;

у правого электрода — $AgCl + e = \underline{Ag} + Cl^-$;

в сумме — $Cl^-\,(c'') = Cl^-\,(c')$,

раствор 2 теряет 1 экв ионов Cl^-, а раствор 1 приобретает 1 экв ионов Cl^-. Связанное с этим приращение энергии Гиббса равно: $\Delta G_1 = \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-}$.

Внутри элемента в рассматриваемом процессе электричество переносится катионами слева направо и анионами справа налево. Число экв ионов H^+, уходящих из области раствора *2* (левее A), равно t''_{H^+}, а входящих в область раствора *1* (правее B) равно t'_{H^+}. Число экв ионов Cl^-, уходящих из области раствора *1*, равно t'_{Cl^-}, а входящих в область раствора *2* равно t''_{Cl^-}. Соответствующее приращение энергии Гиббса равно:

в левом растворе — $\Delta G_2 = t''_{Cl^-}\mu''_{Cl^-} - t''_{H^+}\mu''_{H^+}$;

в правом растворе — $\Delta G_3 = t'_{H^+}\mu'_{H^+} - t'_{Cl^-}\mu'_{Cl^-}$.

В переходной области перенос ионов также связан с приращением энергии Гиббса, которое может быть найдено следующим образом. Рассмотрим в переходном слое бесконечно малую область, ограниченную на схеме двумя пунктирными линиями, в которой числа переноса изменяются от t_i до $t_i + dt_i$, а химические потенциалы ионов могут считаться постоянными и равными μ_{H^+} и μ_{Cl^-}. Число ионов H^+, входящих в эту область, равно t_{H^+}, а выходящих $t_{H^+} + dt_{H^+}$. Следовательно, из бесконечно малой области уходит dt_{H^+} экв ионов H^+ и, соответствен-

но, входит dt_{Cl^-} экв ионов Cl^-. Приращение энергии Гиббса в бесконечно малом слое равно сумме: $-\mu_{H^+}\,dt_{H^+} + \mu_{Cl^-}\,dt_{Cl^-}$. По всему переходному слою от А до В изменение энергии Гиббса можно выразить соответствующими интегралами. Обозначив суммарное приращение энергии Гиббса в переходном слое через ΔG_4, получим:

$$\Delta G_4 = -\int_A^B \mu_{H^+}\,dt_{H^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-}\,dt_{Cl^-}.$$

Условные пределы интегрирования соответствуют: В — 1-й раствор; А — 2-й. Приращение энергии Гиббса в результате прохождения через гальванический элемент (IX) $1F$ составляет:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 =$$
$$= \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-} - t''_{H^+}\mu''_{H^+} + t'_{H^+}\mu_{H^+} - t'_{Cl^-}\mu_{Cl^-} +$$
$$+ t''_{Cl^-}\mu''_{Cl^-} - \int_A^B \mu_{H^+}\,dt_{H^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-}\,dt_{Cl^-}.$$

Так как: $t_{H^+} + t_{Cl^-} = 1$; $dt_{H^+} = -dt_{Cl^-}$; $\mu_{Cl^-} + \mu_{H^+} = \mu_{HCl}$, то:

$$\Delta G = t'_{H^+}\mu'_{HCl} - t''_{H^+}\mu''_{HCl} - \int_A^B \mu_{HCl}\,dt_{H^+}.$$

Интегрирование по частям приводит к уравнению:

$$\Delta G = \int_A^B t_{H^+}\,d\mu_{HCl}. \qquad \text{(IX. 29)}$$

Из уравнений (IX. 29) и (IX. 4) получается:

$$E = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{1}{F}\int_{\mu''_{HCl}}^{\mu'_{HCl}} t_{H^+}\,d\mu_{HCl} = \frac{RT}{F}\int_{a'_{HCl}}^{a''_{HCl}} t_{H^+}\,d\ln a_{HCl}. \qquad \text{(IX. 30)}$$

Дифференциальной формой уравнения (IX. 30) является выражение:

$$t_{H^+} = (F/RT)\,dE/d\ln a_{HCl}, \qquad \text{(IX 31)}$$

позволяющее определить числа переноса при любой концентрации HCl графически по зависимости э. д. с. элемента с переносом [типа (IX)] от концентрации электролита.

Так как числа переноса ионов в растворе одного электролита изменяются с концентрацией обычно незначительно, можно уравнение (IX. 30) проинтегрировать приближенно, считая $t_{H^+} = \text{const}$. Результат интегрирования дается следующим

уравнением:

$$E = t_{H^+}\vartheta \lg\left(a''_{HCl}/a'_{HCl}\right) = 2t_{H^+}\vartheta \lg\left(a''_{\pm}/a'_{\pm}\right). \qquad \text{(IX 32)}$$

Совершенно аналогичным образом можно вывести выражение для э. д. с. подобного элемента с переносом, если в электродных реакциях участвуют не анионы растворов, как в предыдущем примере, а катионы или, как часто говорят, если электроды обратимы по отношению к катионам.

Так, для элемента

$$Ag\,|\,AgNO_3\,(a')\,\vdots\,AgNO_3\,(a'')\,|\,Ag \qquad \text{(X)}$$

получим:

$$E = \vartheta \int_{a'}^{a''} t_{NO_3^-}\, d \lg a_{AgNO_3}. \qquad \text{(IX. 33)}$$

При условии $t_{NO_3^-}$ =const:

$$E = t_{NO_3^-}\vartheta \lg\left(a''_{AgNO_3}/a'_{AgNO_3}\right) = 2t_{NO_3^-}\vartheta \lg\left(a''_{\pm}/a'_{\pm}\right). \qquad \text{(IX.33a)}$$

Элементы, подобные (IX) и (X), у которых оба электрода сделаны из одинаковых материалов и погружены в растворы одного и того же электролита, называются *концентрационными с переносом*. Они отличаются друг от друга только концентрацией электролита и направлением процесса. В общем случае для концентрационных элементов типов

$$M\,|\,\underset{(a''_2)}{M_{\nu_+}A_{\nu_-}}\,\vdots\,\underset{(a'_2)}{M_{\nu_+}A_{\nu_-}}\,|\,M \qquad \text{(XI)} \qquad \text{и} \qquad A\,|\,\underset{(a''_2)}{M_{\nu_+}A_{\nu_-}}\,\vdots\,\underset{(a'_2)}{M_{\nu_+}A_{\nu_-}}\,|\,A \qquad \text{(XII)}$$

э. д. с. может быть выражена уравнениями:

$$E_+ = \frac{\vartheta}{n}\int_{a'_2}^{a''_2} t_-\, d \lg a_2 = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\vartheta \int_{a'_\pm}^{a''_\pm} t_-\, d \lg a_\pm; \qquad \text{(IX. 34)}$$

$$E_- = \frac{\vartheta}{n}\int_{a'_2}^{a''_2} t_+\, d \lg a_2 = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\vartheta \int_{a'_\pm}^{a''_\pm} t_+\, d \lg a_\pm. \qquad \text{(IX. 35)}$$

Здесь E_+ — э. д. с. элемента, для которого наружные электроды обратимы к катиону; E_- — э. д. с элемента, для которого наружные электроды обратимы к аниону, причем под электродом, обратимым по отношению к i-му иону, подразумевается электрод, для которого i-й ион является *электромоторноактивным* (*электродноактивным*).

Если считать, что числа переноса t_+ и t_- не зависят от концентрации, то:

$$E_+ = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\, t_-\vartheta \lg \frac{a''_\pm}{a'_\pm}; \qquad \text{(IX. 36)}$$

$$E_- = \frac{z_+ + |z_-|}{z_+|z_-|}\, t_+\vartheta \lg \frac{a''_\pm}{a'_\pm}. \qquad \text{(IX. 37)}$$

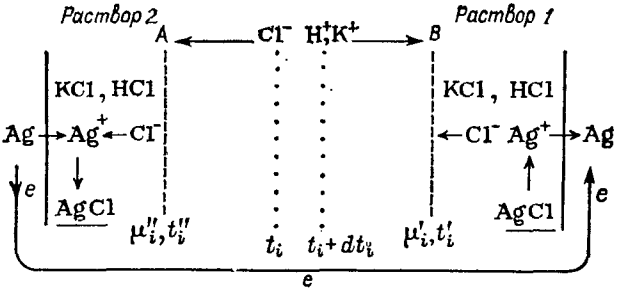


Рис. IX. 3. Схема переноса электричества в гальваническом элементе (XIII).

Эти уравнения отличаются от соответствующего уравнения (IX.28) только множителем $t_+(t_-)$. Поэтому, измеряя э. д. с. концентрационных элементов с переносом и без переноса, можно определять числа переноса ионов электролитов.

Рассмотрим более сложный случай концентрационного элемента с переносом, когда соприкасающиеся растворы содержат два разных электролита. Например, в качестве растворов 1 и 2 в элементе с переносом возьмем растворы, содержащие KCl и HCl:

$$\mathrm{Ag}\,|\,\underset{\text{Раствор 1}}{\underline{\mathrm{AgCl}},\ \mathrm{KCl},\ \mathrm{HCl}}\,\vdots\,\underset{\text{Раствор 2}}{\mathrm{KCl},\ \mathrm{HCl},\ \underline{\mathrm{AgCl}}}\,|\,\mathrm{Ag}. \qquad \text{(XIII)}$$

В этом случае при разомкнутом элементе также можно говорить о практически постоянном градиенте концентраций каждого из ионов внутри переходного слоя — *стационарное состояние* — и о неизменности концентраций вблизи электродов.

Обратимый процесс переноса $1F$ от левого электрода к правому при T, $p = \mathrm{const}$ приведет к изменению энергии Гиббса, которую рассчитаем по аналогии с разобранным выше случаем концентрационного элемента с переносом. Представим обратимо работающий элемент (XIII) в виде схемы, приведенной на рис. IX. 3.

Во внешней цепи ток переносится электронами, двигающимися от левого электрода к правому. Внутри переходного слоя слева направо переносятся катионы и в обратном направлении анионы. Числа переноса ионов в левом растворе 2 и на границе A обозначим через t''_i, а их химические потенциалы — μ''_i; для правого раствора 1 и на границе B — через t'_i и μ'_i. В переходном слое состав и, следовательно, числа переноса и химические потенциалы ионов меняются непрерывно от границы A к границе B. Следует помнить, что числа переноса в смешанных растворах зависят не только от подвижностей всех присутствующих ионов, но и от относительных их концентраций. Число переноса i-го иона в смешанном растворе определяется уравнением:

$$t_i = U_i c_i |z_i| \Big/ \sum_{j=1}^{k} U_j c_j |z_j|,$$

где U_i, U_j; c_i, c_j; z_i, z_j — подвижности, молярные концентрации и заряды i- и j-го ионов.

Найдем изменение энергии Гиббса элемента при обратимом прохождении через него $1F$. Общее приращение энергии Гиббса всей системы складывается из приращений:

за счет электродных реакций на левом и правом электродах —

$$\Delta G_1 = \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-};$$

за счет переноса каждого из катионов через границы A и B —

$$\Delta G_2 = t'_{H^+}\mu'_{H^+} - t''_{H^+}\mu''_{H^+} \quad \text{и} \quad \Delta G_3 = t'_{K^+}\mu'_{K^+} - t''_{K^+}\mu''_{K^+};$$

за счет переноса ионов Cl^- через границы B и A —

$$\Delta G_4 = t''_{Cl^-}\mu''_{Cl^-} - t'_{Cl^-}\mu'_{Cl^-};$$

в переходном слое —

$$\Delta G_5 = -\int_A^B \mu_{H^+}\, dt_{H^+} - \int_A^B \mu_{K^+}\, dt_{K^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-}\, dt_{Cl^-}.$$

Суммарное приращение энергии Гиббса всего элемента:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-} - t''_{H^+}\mu''_{H^+} + t'_{H^+}\mu'_{H^+} - t''_{K^+}\mu''_{K^+} + t'_{K^+}\mu'_{K^+} - t'_{Cl^-}\mu'_{Cl^-} + t''_{Cl^-}\mu''_{Cl^-} - \int_A^B \mu_{H^+}\, dt_{H^+} - \int_A^B \mu_{K^+}\, dt_{K^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-}\, dt_{Cl^-}.$$

Принимая во внимание, что

$$t_{H^+} + t_{K^+} + t_{Cl^-} = 1; \quad dt_{Cl^-} = -dt_{H^+} - dt_{K^+};$$
$$\mu_{H^+} + \mu_{Cl^-} = \mu_{HCl}; \quad \mu_{K^+} + \mu_{Cl^-} = \mu_{KCl}$$

из предыдущего уравнения получаем:

$$\Delta G = t'_{H^+}\left(\mu'_{H^+} + \mu'_{Cl^-}\right) - t''_{H^+}\left(\mu''_{H^+} - \mu''_{Cl^-}\right) + t'_{K^+}\left(\mu'_{K^+} + \mu'_{Cl^-}\right) - t''_{K^+}\left(\mu''_{K^+} + \mu''_{Cl^-}\right) - \int_A^B \mu_{H^+}\, dt_{H^+} - \int_A^B \mu_{K^+}\, dt_{K^+} - \int_A^B \mu_{Cl^-}\left(dt_{H^+} + dt_{K^+}\right) =$$
$$= t'_{H^+}\mu'_{HCl} - t''_{H^+}\mu''_{HCl} + t'_{K^+}\mu'_{KCl} - t''_{K^+}\mu''_{KCl} - \int_A^B \mu_{HCl}\, dt_{H^+} - \int_A^B \mu_{KCl}\, dt_{K^+}.$$

Интегрирование по частям дает:

$$\Delta G = \int_A^B t_{H^+}\, d\mu_{HCl} + \int_A^B t_{K^+}\, d\mu_{KCl}; \qquad \text{(IX. 38)}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{1}{F}\int_A^B t_{H^+}\, d\mu_{HCl} - \frac{1}{F}\int_A^B t_{K^+}\, d\mu_{KCl}.$$

Таким образом, и в этом случае э. д. с. концентрационного элемента с переносом зависит от чисел переноса катионов и изменений химических потенциалов электролитов в переходном диффузионном слое. Только в этом случае числа переноса t_+ и t_- в переходном слое будут сильно меняться, так как здесь изменяются не только подвижности ионов, но и концентрации электролитов.

IX. 4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Э. д. с. любого правильно разомкнутого элемента можно рассматривать как сумму нескольких «скачков» потенциала (гальвани-потенциалов). Рассмотрим в качестве примера гальванический элемент без переноса (рис. IX. 4). Под записью элемента схематически изображено распределение электрического потенциала φ вдоль всего элемента. Так как элемент разомкнут, то в пределах каждой проводящей фазы, входящей в состав элемента, электрический потенциал постоянен. Однако на границах фаз значение потенциала φ изменяется скачком. В направлении вдоль элемента слева направо первый скачок потенциала — *контактный потенциал* — соответствует границе двух металлов: проводника M и электрода (Zn). Этот скачок потенциала обозначают через $\Delta^{M}_{Zn}\varphi^*$: $\Delta^{M}_{Zn}\varphi = \varphi^{M} - \varphi^{Zn}$, где φ^{M} и φ^{Zn} — внутренние потенциалы фаз металла M и Zn. При $T = \text{const}$ $\Delta^{M}_{Zn}\varphi = \text{const}$.

Следующий скачок потенциала возникает на границе Zn | раствор $ZnCl_2$. Мы обозначим его через $\Delta^{Zn}_{ZnCl_2}\varphi$: $\Delta^{Zn}_{ZnCl_2}\varphi = \varphi^{Zn} - \varphi^{ZnCl_2}$, где φ^{ZnCl_2} — внутренний потенциал фазы раствора.

Скачок потенциала $\Delta^{Zn}_{ZnCl_2}\varphi$ представляет собой частный случай разности электрических потенциалов $\Delta^{M}_{p}\varphi$ между металлом M и раствором (p), который может обратимо взаимодействовать (с помощью соответствующей окислительно-восстановительной электродной реакции) с металлом M при прохождении электрического тока через поверхность их раздела. Эту разность потенциалов принято называть *электродным потенциалом* или *потенциалом электрода* M. В этой книге мы часто будем для краткости обозначать его символом $\Delta\varphi$ или $\Delta\varphi_M$, $\Delta^{M}_{p}\varphi = \varphi^{M} - \varphi^{p} = \Delta\varphi_M$.

Абсолютное значение электродного потенциала определить нельзя, так как нельзя определить работу переноса абстрактного «пробного» заряда из одной фазы в другую. Заряд всегда переносится вместе с его материальным носителем — электроном или

---

* Здесь и дальше разность между внутренними потенциалами двух фаз α и β обозначается символом: $\Delta^{\alpha}_{\beta}\varphi = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta}$, где φ^{α} и φ^{β} — внутренние потенциалы фаз α и β.

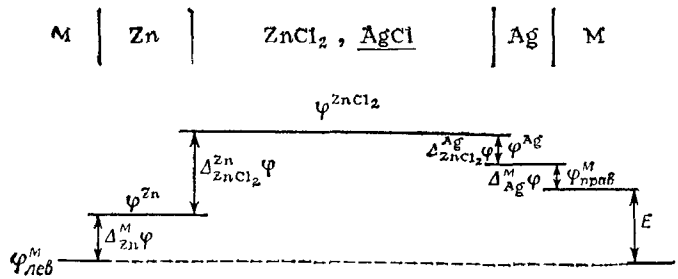


Рис. IX. 4. Распределение электрического потенциала в гальваническом элементе.

ионами. Носитель по-разному химически взаимодействует с каждой фазой.

Следующий скачок потенциала также является электродным потенциалом: $\Delta^{Ag}_{ZnCl_2}\varphi = \varphi^{Ag} - \varphi^{ZnCl_2}$.

Наконец, последний скачок потенциала: $\Delta^{M}_{Ag}\varphi = \varphi^{M} - \varphi^{Ag}$.

Алгебраическая сумма всех четырех скачков потенциала представляет собой э. д. с. гальванического элемента, равную разности потенциалов проводников M, находящихся справа и слева

$$E = \Delta^{M}_{Ag}\varphi + \Delta^{Ag}_{ZnCl_2}\varphi - \Delta^{M}_{Zn}\varphi - \Delta^{Zn}_{ZnCl_2}\varphi =$$

$$= \varphi^{M}_{прав} - \varphi^{Ag} + \varphi^{Ag} - \varphi^{ZnCl_2} - \varphi^{M}_{лев} + \varphi^{Zn} - \varphi^{Zn} + \varphi^{ZnCl_2} = \varphi^{M}_{прав} - \varphi^{M}_{лев} \quad (IX.\,40)$$

Таким образом, э. д. с. гальванического элемента без переноса рассматривается как разность двух электродных потенциалов плюс некоторая постоянная, не зависящая от состава раствора. Э. д. с. элемента с переносом включает кроме этих величин еще и скачок потенциала на границе двух соприкасающихся растворов $\Delta\varphi_д$, называемый *диффузионным потенциалом*. Например, для элемента с переносом — концентрационного элемента с двумя цинковыми электродами:

$$\underset{\Delta^{M}_{Zn}\varphi}{M} \mid \underset{\Delta^{Zn}_{p_1}\varphi}{Zn} \mid ZnCl_2\,(m') \,\vdots\, \underset{\Delta\varphi_д}{ZnCl_2\,(m'')} \mid \underset{\Delta^{Zn}_{p_2}\varphi}{Zn} \mid \underset{\Delta^{M}_{Zn}\varphi}{M},$$

э. д. с. выражена алгебраической суммой пяти скачков потенциала:

$$E = \Delta^{M}_{Zn}\varphi + \Delta^{Zn}_{p_2}\varphi + \Delta\varphi_д - \Delta^{Zn}_{p_1}\varphi - \Delta^{M}_{Zn}\varphi$$

или

$$E = \Delta^{Zn}_{p_2}\varphi - \Delta^{Zn}_{p_1}\varphi + \Delta\varphi_д, \quad (IX.\,41)$$

где p_1 и p_2 выражают фазы левого и правого растворов.

Причина возникновения разности потенциалов между двумя проводящими фазами, находящимися в электрохимическом равновесии, заключается в следующем.

При соприкосновении двух заряженных проводников (безразлично каких: ионных или электронных) носители электриче-

ских зарядов, т. е. ионы или электроны, вообще говоря, не находятся в равновесии в этих фазах даже в том случае, если последние не заряжены. Поэтому ионы или электроны начнут перемещаться из той фазы, где их химический потенциал больше, в ту, где он меньше, перенося с собой в последнюю тот заряд, с которым они связаны. Точнее говоря, при соприкосновении двух фаз носители электричества не находятся в равновесии вследствие неравенства их электрохимических потенциалов в обеих фазах и перемещаются из той фазы, где их электрохимический потенциал больше, в ту, где он меньше. Вследствие этого одна из фаз заряжается положительно, а другая — отрицательно, и разность электрических потенциалов между ними изменяется до тех пор, пока не наступит равновесие.

Равновесие частиц-носителей электричества наступит тогда, когда их электрохимические потенциалы ($\tilde{\mu}_i$) сделаются одинаковыми в обеих фазах: $\tilde{\mu}_i^{\mathrm{I}} = \tilde{\mu}_i^{\mathrm{II}}$. Так как $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi$ в каждой фазе, то:

$$\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}} = z_i F\left(\varphi^{\mathrm{II}} - \varphi^{\mathrm{I}}\right) = z_i F \Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi. \qquad \text{(IX. 42)}$$

где z_i — электровалентность носителя, т. е. число элементарных зарядов частицы-носителя; положительное для положительно заряженных и отрицательное для отрицательно заряженных.

Таким образом, скачок электрического потенциала $\Delta\varphi$ между двумя фазами при равновесии определяется разностью химических потенциалов носителя электричества в этих фазах и зарядом его частиц.

В металлических фазах носителем электричества являются электроны, химический потенциал которых μ_e в каждом металле можно считать постоянным * при $T = \mathrm{const}$, вследствие чего разности потенциалов между двумя соприкасающимися металлами постоянны (при $T = \mathrm{const}$).

Если носителем электрического заряда, способным проходить через границу фаз, являются частицы $A_i^{z_i}$, несущие заряд, равный z_i положительных элементарных зарядов **, то согласно уравнению (IX. 42) межфазный скачок потенциала равен:

$$\Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi = \left(\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}}\right)/z_i F = \varphi^{\mathrm{II}} - \varphi^{\mathrm{I}}.$$

Если обе фазы являются фазами переменного состава, то химические потенциалы носителя в них могут быть представлены

---

* Строго говоря, когда при соприкосновении металлов начинается перемещение электронов из одного металла в другой, начинают изменяться и химические потенциалы электронов. Но так как для достижения электрохимического равновесия должно перейти из одного металла в другой лишь незначительное число электронов (следствие очень большой величины их заряда), то изменение их химического потенциала настолько мало, что им можно пренебречь.

** Если частица A_i в действительности несет отрицательный заряд, то $z_i < 0$. Например, заряд иона Cl^- $z_{Cl^-} = -1$, заряд иона SO_4^{2-} $z_{SO_4^{2-}} = -2$, заряд иона Zn^{2+} $z_{Zn^{2+}} = +2$.

следующими равенствами:

$$\mu_i^{\mathrm{I}} = \mu_i^{\circ\,\mathrm{I}} + RT \ln a_i^{\mathrm{I}} \quad \text{и} \quad \mu_i^{\mathrm{II}} = \mu_i^{\circ\,\mathrm{II}} + RT \ln a_i^{\mathrm{II}}.$$

Отсюда:

$$\Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi = \varphi^{\mathrm{II}} - \varphi^{\mathrm{I}} = \Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi^{\circ} + (\vartheta/z_i) \lg (a_i^{\mathrm{I}}/a_i^{\mathrm{II}}), \qquad \text{(IX. 43)}$$

где $\Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi^{\circ} = (\mu_i^{\circ\,\mathrm{I}} - \mu_i^{\circ\,\mathrm{II}})/z_i F$.

Если одна из фаз (вторая) есть фаза постоянного состава, то $\mu_i^{\mathrm{II}} = \mathrm{const}$ и уравнение (IX. 43) принимает более простой вид:

$$\Delta_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\varphi = \varphi^{\circ} + (\vartheta/z_i) \lg a_i, \qquad \text{(IX. 44)}$$

где a_i — активность носителя электричества в фазе переменного состава.

Уравнение (IX. 43) поздиее будет применимо к ионообменным электродам, в частности, к стеклянному, в котором носителями являются ионы водорода или ионы щелочных металлов ($z_i = 1$).

Обобщим понятие о потенциале металлического электрода. Когда мы имеем дело с металлическими электродами, погруженными в раствор, то иосителями электричества, способными пересекать границу фаз, являются электроны. Металл является фазой постоянного состава, поэтому к металлическим электродам можно применять уравиение (IX. 44), которое для электронов ($z_i = -1$) принимает вид:

$$\Delta_{\mathrm{p}}^{\mathrm{M}}\varphi = \varphi^{\mathrm{M}} - \varphi^{\mathrm{p}} = \varphi_e^{\circ} - \vartheta \lg a_e, \qquad \text{(IX. 45)}$$

где a_e — активность электронов в растворе (фаза р).

Хотя мы знаем, что свободные электроны в водных растворах не могут существовать в течение сколько-нибудь длительного времени, тем не менее, можно говорить об их активности и химическом потенциале в растворах, так как имеется некоторая вероятность их появления в последнем и при том тем большая, чем более сильными восстановительными (или более слабыми окислительными) свойствами обладает раствор (точнее, система, включающая в себя раствор и все фазы, находящиеся с ним в равновесии, в том числе и металл электрода).

Если бы это было не так, то в растворах не могли бы протекать оксред-реакции, в частности, те, которые были приведены в разд. IX. 2, где рассматривались электродные процессы, идущие в элементах без переноса.

Следовательно, активность электронов или их химический потенциал служит мерой вероятности образования в растворе свободных электронов и характеристикой восстановительных свойств последнего. Как видно из уравнения (IX. 45), разность потенциалов на границе металл — раствор, называемая электродным потенциалом, зависит от активности электронов в растворе антибатно: он уменьшается при увеличении активности электронов, т. е. при усилении восстановительных свойств системы.

Таким образом, электродный потенциал характеризует окислительную способность системы: он тем больше (тем более положителен), чем более сильными окислительными, и, следовательно, чем менее сильными восстановительными свойствами обладает раствор. Поэтому часто и особенно в тех случаях, когда атомы металла электрода не принимают участия в электродной реакции, электродный потенциал называют *окислительным потенциалом.*

Здесь надо оговориться, что такой смысл электродный потенциал имеет только тогда, когда принято определенное условие относительно его знака. Это условие выражено уравнением (IX.45), согласно которому электродный потенциал равен потенциалу металла φ^{M} минус потенциал раствора φ^{p}, т. е. он представляет собой потенциал металла по отношению к раствору. Раньше иногда принимали противоположную систему знаков (так называемую «американскую» систему), когда за электродный потенциал принимается потенциал раствора по отношению к металлу ($\Delta_{M}^{p}\varphi = \varphi^{p} - \varphi^{M}$). При такой системе знаков электродный потенциал надо называть не окислительным, а восстановительным. Мы везде будем придерживаться принятой системы знаков: $\Delta_{p}^{M}\varphi = \varphi^{M} - \varphi^{p}$. Активность электронов в уравнении (IX.45) является функцией температуры, природы оксред-системы, участвующей в электродной реакции, и относительного содержания веществ, входящих в эту систему, т. е. их состояния. Найдем зависимость электродного потенциала от активности веществ (от состояния) оксред-системы.

Выше было показано, что в общем случае электродная оксред-реакция может быть выражена стехиометрическим уравнением (IX.12). Применяя закон действия масс к равновесию этой реакции, получаем:

$$K = a_{A_1}^{\nu_{A_1}} a_{A_2}^{\nu_{A_2}} \ldots \Big/ a_{C_1}^{\nu_{C_1}} a_{C_2}^{\nu_{C_2}} \ldots a_e^n = a_{Red}/a_{Ox} a_e^n,$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; a_{Ox} и a_{Red} — сокращенная запись произведений равновесных активностей, стоящих в числителе и знаменателе дроби.

Если решить это уравнение относительно a_e и найденное выражение подставить в уравнение (IX.45), то получим:

$$\Delta_{p}^{M}\varphi = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_{C_1}^{\nu_{C_1}} a_{C_2}^{\nu_{C_2}} \ldots}{a_{A_1}^{\nu_{A_1}} a_{A_2}^{\nu_{A_2}} \ldots} = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \qquad \text{(IX.46)}$$

где $\Delta\varphi^{\circ} = \Delta\varphi_{e}^{\circ} - (\vartheta/n) \lg K$.

Слагаемое $\Delta\varphi^{\circ}$ есть изотермическая постоянная; ее можно рассматривать как электродный потенциал, устанавливающийся, когда активности всех частиц-участников электродной реакции равны единице. Поэтому $\Delta\varphi^{\circ}$ называют *стандартным электродным потенциалом* или стандартным *окислительным* потенциалом. Уравнение (IX.46) является наиболее общим уравнением для

зависимости потенциала обратимого электрода от состава раствора (при T, $p = \text{const}$).

Международный союз по чистой и прикладной химии в 1953 г. принял конвенцию, которая определяет понятие «электродный потенциал» и устанавливает правила написания частных электродных реакций, суммарной электрохимической реакции и составных частей электрохимических систем.

Электродный потенциал определяется как э. д. с. электрохимической системы (гальванического элемента), построенного по схеме

$$\text{Pt, } H_2 \,|\, H^+ (h = 1) \,||\, M^{z+} \,|\, M \,|\, Pt'. \qquad \text{(XIV)}$$

Справа расположен данный электрод, а слева — *стандартный водородный* **. Диффузионный потенциал считается при этом элиминированным, что обозначается двумя вертикальными чертами, разделяющими растворы. Э. д. с. элемента представляет алгебраическую сумму трех слагаемых:

$$E_M = \Delta^{M}_{M^{z+}}\varphi - \Delta^{Pt}_{H^+}\varphi + \Delta^{M}_{Pt}\varphi = \varphi^{Pt}_{прав} - \varphi^{Pt}_{лев}.$$

В электрохимической системе (XIV) происходит реакция:

$$z/2H_2 + M^{z+} \rightleftarrows zH^+ + M.$$

Полуреакция, отвечающая правому электроду (М-электроду), будет:

$$M^{z+} + ze \longrightarrow M.$$

Электрод обычно изображают упрощенно, соответственно, для этой реакции $M^{z+}\,|\,M$.

Электродный потенциал металла М, погруженного в раствор, содержащий его ионы, представляет разность внутренних потенциалов

$$\Delta\varphi_M = \Delta^{M}_{M^{z+}}\varphi = \varphi^{M} - \varphi^{M^{z+}},$$

отнесенную к гальвани-потенциалу стандартного водородного электрода $\Delta^{Pt}_{H^+}\varphi$, который, следовательно, условно принимается

---

* В этой книге авторы, следуя Михаэлису, активность ионов H^+ обозначают не через a_{H^+}, а через h.

** При измерениях электродных потенциалов обычно имеют дело не с электродной системой типа $M^{z+}\,|\,M$, а с системой $M^{z+}\,|\,M\,|\,M_1$ где M_1 — металл, из которого сделан провод, соединяющий электрод с измерительным устройством. В правильно разомкнутом элементе за э. д. с. элемента принимается разность внешних потенциалов между двумя одинаковыми конечными проводниками (металлами). Эта разность потенциалов не изменится, если к каждому концу элемента подключить какой-нибудь иной металл, например медь, или если между медью и электродом включить любые металлические проводники. Поэтому следующие электрохимические цепи вполне эквивалентны друг другу и цепи (XIV):

$$Cu \,|\, Pt, H_2 \,|\, H^+ \,||\, M^{z+} \,|\, M \,|\, Pt \,|\, Cu;\ Cu \,|\, Pt, H_2 \,|\, H^+ \,||\, M^{z+} \,|\, M \,|\, Cu.$$

равным нулю. Такое условие мы вправе принять, так как абсолютное значение потенциала отдельного электрода мы измерить не можем, а можем измерить только разности потенциалов двух электродов, т. е. э. д. с. элемента.

IX. 5. ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

IX. 5.1. Электроды из активных металлов, погруженных в раствор их соли (электроды 1-го рода)

Под активными понимают металлы, атомы которых принимают участие в электродной реакции. Электроды типа:

$$Zn^{2+} \mid Zn;\ Ag^{+} \mid Ag;\ Hg^{2+} \mid Hg;\ Cu^{2+} \mid Cu$$

называют электродами 1-го рода.

Изображая такой электрод схемой $M^{z+} \mid M$ можно записать электродную реакцию уравнением: $M^{z+} + ze \rightarrow M$. Здесь оксред-система состоит из ионов M^{z+} в растворе (окисленная форма системы) и самого металла M (восстановленная форма системы) представляющего собой фазу постоянного состава. Постоянную активность металла M мы вправе принять равной единице: $a_{Red} = a_M = 1$. Обозначим активность ионов металла в растворе через a_+. Тогда: $a_{Ox} = a_+$.

Таким образом, уравнение (IX. 46) для этого типа электродов принимает вид:

$$\Delta\varphi_M = \Delta\varphi^{\circ}_M + (\vartheta/z) \lg a_+. \qquad \text{(IX. 47)}$$

Уравнение (IX. 47) для приведенных выше металлических электродов дает следующие выражения:

$$\varphi_{Zn} = \varphi^{\circ}_{Zn} + {}^1/_2\vartheta \lg a_{Zn^{2+}};\quad \varphi_{Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag} + \vartheta \lg a_{Ag^{+}};$$
$$\varphi_{Hg} = \varphi^{\circ}_{Hg} + {}^1/_2\vartheta \lg a_{Hg^{2+}};\quad \varphi_{Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu} + {}^1/_2\vartheta \lg a_{Cu^{2+}}.$$

Очевидно, что электродный потенциал линейно растет с увеличением $\lg a_{M^{z+}}$. Десятикратное увеличение активности делает электродный потенциал более положительным на ϑ (на 58 мВ при 20 °C) в случае однозарядных ионов, и на ${}^1/_2\vartheta$ (на 29 мВ при 20 °C) в случае двузарядных.

Если раствор электролита является очень разбавленным (менее 0,001 н.), то в уравнении (IX. 47) вместо активности ионов можно написать их концентрацию, причем концентрация может быть выражена в любых единицах: c — моль/дм^3; m — моль/кг; x_i — моль доли:

$$\Delta\varphi_i = \Delta\varphi^{\circ}_x + (\vartheta/z) \lg x_i = \Delta\varphi^{\circ}_c + (\vartheta/z) \lg c_+ = \Delta\varphi^{\circ}_m + (\vartheta/z) \lg m_+. \qquad \text{(IX 48)}$$

Уравнение (IX. 48) было выведено впервые Нернстом и называется *уравнением Нернста**. Оно применимо также и

* Обычно уравнение (IX. 47) также называют уравнением Нернста.

к концентрированным растворам, если при изменении концентрации коэффициенты активности ионов металла остаются неизменными, как это приближенно верно при постоянстве ионной силы раствора или при постоянном большом солевом фоне раствора, создаваемом посторонним электролитом, взятым в достаточно большой концентрации. В этом случае константа $\Delta\varphi^c$ — кажущийся стандартный электродный потенциал — может отличаться от значения стандартного электродного потенциала и быть функцией ионной силы раствора.

Если составить гальванический элемент из двух металлических электродов M_1 и M_2:

$$M \mid M_1 \mid M_1^{z_1} \vdots\vdots M_2^{z_2} \mid M_2 \mid M, \qquad \text{(XV)}$$

то его э. д. с. равна:

$$E = \Delta^{M_2}_{M_2^{z_2}}\varphi - \Delta^{M_1}_{M_1^{z_1}}\varphi + \Delta\varphi_д .$$

Так как при изотермическом изменении состава раствора в гальваническом элементе (XV) величины $\Delta^{M}_{M_2}\varphi$ и $\Delta^{M}_{M_1}\varphi$ сохраняют постоянные значения, то они включены далее в величину $\Delta\varphi^{\circ}_{M_i}$. Если также принять, что диффузионный потенциал элиминирован, то уравнение э. д. с. с учетом (IX. 47) запишется в виде:

$$E = E^{\circ} + \vartheta \lg a_2^{1/z_2} - \vartheta \lg a_1^{1/z_1} = E^{\circ} + \vartheta \lg \frac{a_2^{1/z_2}}{a_1^{1/z_1}}, \qquad \text{(IX. 49)}$$

где a_1 и a_2 — активности ионов $M_1^{z_1}$ и $M_2^{z_2}$; $E^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ}_{M_2} - \Delta\varphi^{\circ}_{M_1}$.

При прохождении через элемент (XV) $1F$ (слева направо внутри элемента) в элементе протекает реакция:

$$^1/_{z_1}M_1 + {}^1/_{z_2}M_2^{z_2} \rightleftarrows {}^1/_{z_1}M_1^{z_1} + {}^1/_{z_2}M_2. \qquad \text{(IX. 50)}$$

Стандартное химическое сродство этой реакции согласно (IX. 18) равно:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -FE^{\circ} = -F\left(\Delta\varphi^{\circ}_{M_2} - \Delta\varphi^{\circ}_{M_1}\right). \qquad \text{(IX. 51)}$$

Таким образом, если известны $\Delta\varphi^{\circ}_i$ каких-либо двух металлов, то нетрудно рассчитать из них стандартное химическое сродство реакции вытеснения металла M_2 из раствора его ионов металлом M_1. Если $\Delta\varphi^{\circ}_{M_1} < \Delta\varphi^{\circ}_{M_2}$, то $\Delta G < 0$, и реакция (IX. 50) протекает самопроизвольно слева направо в стандартном растворе обоих ионов. Если $\Delta\varphi^{\circ}_{M_1} > \varphi^{\circ}_{M_2}$, то реакция самопроизвольно протекает в противоположном направлении.

В силу сказанного все металлы можно расположить в так называемый *ряд напряжений* по значениям их стандартных потенциалов $\Delta\varphi^{\circ}$, причем любой более *электроотрицательный* ме-

талл, имеющий меньшее значение $\Delta\varphi^\circ$ будет вытеснять всякий более электроположительный металл, имеющий большее значение $\Delta\varphi^\circ$, из *стандартного раствора* его солей.

По значению разности $\Delta\varphi^\circ_{M_2} - \Delta\varphi^\circ_{M_1}$ можно вычислить также константу K химического равновесия реакции (IX. 50), так как: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

В качестве примера вычислим константу равновесия реакции вытеснения свинца никелем из раствора:

$$Ni + Pb^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Pb. \qquad (IX.52)$$

Стандартное приращение энергии Гиббса, соответствующее этой реакции (на $2F$): $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Реакция (IX. 52) реализуется в элементе $Ni \mid Ni^{2+} \,\|\, Pb^{2+} \mid Pb$, для которого:

$$E^\circ = \Delta\varphi^\circ_{Pb} - \Delta\varphi^\circ_{Ni}.$$

Так как: $2FE^\circ = -\Delta G^\circ$, то:

$$\lg K = (2/\vartheta)\left(\Delta\varphi^\circ_{Pb} - \Delta\varphi^\circ_{Ni}\right). \qquad (IX.53)$$

Для 25 °С $\vartheta = 0{,}0591$; $\Delta\varphi_{Pb} = -0{,}126$ В; $\Delta\varphi^\circ_{Ni} = -0{,}250$ В. Подставляя приведенные значения в (IX. 53), получаем:

$$\lg K = 2\,(-0{,}126 + 0{,}250)/0{,}0591 = 4{,}2; \quad K = 1{,}6 \cdot 10^4.$$

Следовательно, при 25 °С в гетерогенной системе свинец — никель — раствор равновесная активность соли никеля в 16 000 раз превышает таковую соли свинца.

IX. 5.2. Газовые электроды

Так называют электроды, у которых в электродной реакции принимают участие, кроме веществ, находящихся в растворе, также и газы, а металл электрода является неактивным (инертным или индифферентным) и в реакции не участвует.

Наиболее важным газовым электродом является *водородный электрод*, который мы и рассмотрим в первую очередь. Обычно в нем через раствор, в который погружена платиновая пластинка или проволока, покрытая слоем платиновой черни, продувают струю водорода. Схему электрода можно изобразить следующим образом:

$$H^+(h) \,|\, H_2(p_{H_2})\,(Pt), \qquad (XVI)$$

где p_{H_2} — парциальное давление газообразного иодорода; h — активность ионов H^+ в растворе.

Водород адсорбируется на поверхности платины и в таком состоянии легко распадается на атомы, которые могут переходить в раствор в виде ионов H^+, оставляя в платине электроны. Таким образом, обратимый электродный процесс в этой электродной системе можно представить уравнением:

$$H_2(p_{H_2}) \rightleftarrows 2H^+(h) + 2e. \qquad (IX.54)$$

Платиновая чернь служит катализатором этого процесса. Применяя уравнение (IX.46) к реакции (IX.54), для которой

$a_{Ox} = h$ и $a_{Red} = a_{H_2} = p_{H_2}$, получим:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi_{H^+} = \Delta\varphi^\circ_{H^+} + \vartheta \lg h - {}^1/_2\vartheta \lg p_{H_2}. \qquad (IX.55)$$

Активность водорода принята равной парциальному давлению, так как водород при давлении 1 атм можно считать совершенным газом. Константа $\Delta\varphi^\circ_{H^+}$ принимается условно равной нулю при всех температурах.

Из уравнения (IX.55) видно, что потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе, как потенциал электрода 1-го рода от активности соответствующих катионов. Кроме того, он зависит от парциального давления водорода, понижаясь на ${}^1/_2\vartheta$ при повышении его в 10 раз.

Антибатная зависимость $\Delta\varphi$ от p_{H_2} вполне понятна, так как повышение парциального давления водорода означает повышение его химического потенциала, т. е. повышение стремления переходить в атомы на поверхности платины и далее в раствор в виде положительно заряженных ионов, вследствие чего платина должна сильнее зарядиться отрицательно (понизить свой электрический потенциал относительно раствора).

Уравнение (IX.55) используют для определения активности ионов H^+ в растворах, а иногда — для определения парциального давления (или активности) водорода в смеси газов.

Другим примером газового электрода может служить *кислородный электрод*:

$$OH^-(a_{OH^-}) \,|\, (Pt)\, O_2(p_{O_2}). \qquad (XVII)$$

Электродная реакция

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-,$$

происходящая на поверхности платиновой черни при прохождении электрического тока из платины в раствор, здесь не вполне обратима. Поэтому точно измерить равновесный потенциал этого электрода трудно. Окисленная форма этой системы — кислород и вода, а восстановленная — ионы OH^-:

$$Ox = p_{O_2} a^2_{H_2O}; \quad Red = a^4_{OH^-}.$$

Отсюда, согласно (IX.46), если принять: $a_{H_2O} = \text{const} = 1$, получим:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi_{O_2,\,OH^-} = \Delta\varphi^\circ_{O_2,\,OH^-} - \vartheta \lg a_{OH^-} + {}^1/_4\vartheta \lg p_{O_2}. \qquad (IX.56)$$

Так как активности ионов H^+ и OH^- в водных растворах при $a_{H_2O} = \text{const}$ связаны по закону действия масс соотношением: $K_{H_2O} = h a_{OH^-} = \text{const}$ (см. гл. X), то уравнение (IX.56) можно записать в форме:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi_{O_2} = \Delta\varphi^\circ_{O_2,\,H^+} + \vartheta \lg h + {}^1/_4\vartheta \lg p_{O_2}. \qquad (IX.57)$$

Таким образом, потенциал кислородного электрода также изменяется с изменением активности ионов H^+ в растворе, как и потенциал водородного электрода (но хуже воспроизводим). Потенциал кислородного электрода симбатно зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе, причем повышение потенциала электрода на $^1/_2\vartheta$ достигается при повышении p_{O_2} (точнее, активности кислорода) в 100 раз. Следовательно, кислородный электрод менее чувствителен к изменению давления газа, чем водородный.

Иногда вместо кислородного электрода используют *воздушный электрод*, в котором через раствор вместо кислорода продувают воздух; парциальное давление кислорода в последнем почти в 5 раз меньше. Потенциал воздушного электрода в любом растворе менее положителен, чем кислородного, на значение

$$^1/_4\vartheta\,[\lg p_{O_2} - \lg (p_{O_2}/5)] = {}^1/_4\vartheta \lg 5 = 0{,}0102\text{В} \quad (25\,^\circ\text{C}).$$

Ввиду плохой обратимости кислородного (и воздушного) электрода воспроизводимость измеренного потенциала его вряд ли будет точнее, чем $\pm 0{,}01$—$0{,}005$ В, в то время как с водородным электродом можно получать при тщательной работе воспроизводимость в пределах $\pm 0{,}00001$ В ($\pm 0{,}01$ мВ).

Если составить гальванический элемент из водородного и кислородного электродов, в одном и том же водном растворе (например, NaOH):

$$(\text{Pt})\text{H}_2 \left| \begin{matrix}\text{Водный} \\ \text{раствор}\end{matrix} \right| \text{O}_2\,(\text{Pt}),$$

то э. д. с. этого кислородно-водородного элемента равна разности:

$$E = \Delta\varphi_{O_2,\,OH^-} - \Delta\varphi_{H^+,\,H_2}.$$

Воспользовавшись уравнениями (IX.55) и (IX.56) получим:

$$E = \Delta\varphi^{\circ}_{O_2,\,OH^-} + {}^1/_4\vartheta \lg \left(p_{O_2} p^2_{H_2}\right).$$

Отсюда видно, что э. д. с. кислородно-водородного элемента при $T = \text{const}$ зависит только от парциальных давлений кислорода и водорода и не зависит от состава раствора, оставаясь одинаковой и в растворе щелочи, и в растворе кислоты.

Однако отметим, что в уравнениях (IX.55) и (IX.56) мы считали активность воды в растворе (парциальное давление ее паров) постоянной. Для э. д. с. кислородно-водородного элемента от этого ограничения нужно отказаться из следующих соображений. При прохождении $2F$ от водородного электрода к кислородному внутри элемента происходит реакция образования 1 моль H_2O: $H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$. Приравнивая максимальную электрическую работу элемента уменьшению энергии Гиббса в этой реакции и пользуясь уравнением изотермы

реакции, получаем:

$$-\Delta G = 2FE = -\Delta G^\circ - RT \ln (p_{H_2O}/p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}).$$

Отсюда:

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + {}^1/_2\vartheta \lg \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}, \qquad \text{(IX. 58)}$$

Так как все парциальные давления в гальваническом элементе известны или легко могут быть определены, то измерение э. д. с. этого элемента позволяет экспериментально найти с помощью уравнения (IX. 58) нормальное химическое сродство реакции образования воды при температуре опыта.

Уравнение (IX. 58) показывает, что э. д. с. рассматриваемого элемента зависит от парциального давления паров воды над раствором (т. е. активности воды в растворе). Влияние изменения p_{H_2O} на э. д. с. в реальных условиях можно оценить по следующим данным.

В растворах, содержащих 8,7 моль HCl или 9,5 моль NaOH на 1 кг H_2O активность воды (или p_{H_2O}) при 20 °C вдвое меньше, чем в чистой воде или в очень разбавленных растворах при той же температуре. Если один из этих растворов применить в нашем гальваническом элементе, то его э. д. с. окажется на ${}^1/_2\vartheta \lg 2 = 0{,}0581 \cdot 0{,}3/2 = 0{,}0087$ В более положительной, чем при применении разбавленных растворов. Для растворов 3 *M* HCl или 3 *M* NaOH это превышение составит лишь 0,0015 В, а для 1 *M* — только 0,0005 В. Следовательно, при измерениях, производимых с точностью ±1 мВ, изменение слагаемого ${}^1/_2\vartheta \lg p_{H_2O}$ начинает играть роль только при концентрациях раствора выше 2—3 *M*. Так как э. д. с. кислородно-водородного элемента измеряется менее точно из-за плохой обратимости кислородного электрода, то практически изменение активности воды в растворе надо принимать во внимание лишь в случае чрезвычайно концентрированных растворов.

IX. 5.3. Амальгамные электроды

В некоторых случаях весьма полезными оказываются амальгамные электроды, т. е. такие, в которых активный металл (например, натрий) применяется не в чистом виде, а в виде его раствора в ртути. Амальгама металла является фазой переменного состава, следовательно, активность его в этой фазе переменна. Рассмотрим свойства таких электродов на примере натриевого амальгамного электрода:

$$Na^+ \mid Na(Hg).$$

Электродная реакция: $Na^+ + e \rightleftarrows Na(Hg)$, протекает между двумя жидкими фазами переменного состава. Согласно уравнению (IX. 46) электродный потенциал можно выразить сле-

дующим образом:

$$\Delta_p^{Na,\,Hg}\varphi = \Delta\varphi_{Na} = \Delta\varphi^\circ_{Na} + \vartheta \lg\left(a_{Na^+}/a_{Na}\right), \quad (IX.59)$$

где a_{Na^+} — активность ионов Na^+ в растворе; a_{Na} — активность металлического Na в амальгаме.

Потенциал амальгамного электрода, следовательно, совершенно так же изменяется с изменением активности ионов Na^+ в растворе, как и потенциал обычного (нернстовского) металлического электрода, но в отличие от последнего он зависит еще и от концентрации металла в амальгаме, становясь более отрицательным (понижаясь) с увеличением концентрации амальгамы.

Если составить гальванический элемент из двух амальгам, отличающихся концентрацией металла и находящихся в контакте с одним и тем же раствором соли этого металла, то получится гальванический элемент, называемый *концентрационным элементом амальгамного типа*:

$$M\,(Hg)\,(a')\,|\,M^{z+}\,|\,M\,(Hg)\,(a''). \quad (XVIII)$$

При прохождении через этот элемент z_+F слева направо (внутри элемента) в нем протекает реакция:

$$M\,(Hg)\,(a') \longrightarrow M\,(Hg)\,(a'').$$

Э. д. с. элемента равняется разности двух электродных потенциалов:

$$E = \Delta\varphi''_M - \Delta\varphi'_M = (\vartheta/z)\lg\left(a''/a'\right). \quad (IX.60)$$

Измеряя э. д. с. амальгамного концентрационного элемента, мы можем следовательно, сравнить активность металла M в двух амальгамах.

Особое значение амальгамные электроды имеют для щелочных металлов, так как электроды из них в чистом состоянии непригодны вследствие быстрого взаимодействия их с водой.

IX. 5.4. Электроды с осадками (электроды 2-го рода)

Представим себе металлический электрод из активного металла, погруженный в насыщенный раствор трудно растворимой соли этого металла, содержащий также легко растворимый электролит, который имеет общий анион с труднорастворимой солью. Примером может служить серебряный электрод в растворе, содержащем хлороводород и находящимся в равновесии с твердым хлоридом серебра; такой электрод называют *хлорсеребряным*:

$$Cl^-,\ \underline{AgCl}\,|\,Ag.$$

---

* Константа $\Delta\varphi^\circ_{Na}$ зависит от выбора стандартных состояний натрия в амальгаме и его нонов в растворе.

Электродная реакция, происходящая на поверхности этого электрода при прохождении тока из металла в раствор, заключается в переходе серебра в раствор в виде Ag^+, которые затем взанмодействуют с ионами Cl^- и дают твердый хлорид серебра:

$$\underline{Ag} \rightarrow Ag^+ + e; \quad Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl},$$

или суммарно: $\underline{Ag} + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl} + e$; здесь $a_{Ox} = a_{AgCl} = const = 1$, так как AgCl находится в виде фазы постоянного состава; $a_{Red} = a_{Cl^-}$ и $z = n = 1$.

Подставляя эти значения в уравнение (IX.46), мы получим для электродного потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\Delta\varphi_{Cl} = \Delta_p^{Ag}\varphi = \varphi^\circ_{AgCl} - \vartheta \lg a_{Cl^-}. \qquad (IX.61)$$

Из уравнения (IX.61) видно, что потенциал этого электрода с осадком зависит от активности аниона, входящего в состав осадка, так же как потенциал электрода 1-го рода от активности катиона [уравнение (IX.47)] с той разницей, что в правой части уравнения (IX.61) стоит знак минус.

Электроды с осадком, подобные хлорсеребряному, называют электродами 2-го рода. В общем виде зависимость потенциала любого подобного электрода

$$A^{z-}, \underline{M_{\nu_+}A_{\nu_-}} \mid M \qquad (XIX)$$

может быть представлена, как легко видеть, уравнением

$$\Delta_p^M\varphi = \Delta\varphi^\circ_A - (\vartheta/|z_-|) \lg a_-, \qquad (IX.62)$$

где $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ — труднорастворимая соль, присутствующая в системе в виде твердой фазы постоянного состава; a_- — активность аниона в растворе, в котором этот анион присутствует в виде какой-либо хорошо растворимой соли или сильной кислоты.

Потенциалы электродов 1- и 2-го родов можно выразить однпм и тем же общим уравнением:

$$\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_i^\circ + (\vartheta/z_i) \lg a_i, \qquad (IX.63)$$

в котором a_i — активность *электродноактивных* ионов (т. е. ионов, от которых зависит потенциал); z_i — алгебраическое значение электровалентности этих ионов ($z_i > 0$ для катионов и $z_i < 0$ для анионов).

Рассмотрим еще несколько электродов 2-го рода, имеющих практическое значение. Примером электрода 2-го рода, имеющим широкое применение, является *каломельный электрод*:

$$Cl^-, \underline{Hg_2Cl_2} \mid Hg.$$

Соли ртути(I) в водных растворах дают двузарядные ионы Hg_2^{2+}, поэтому электродная реакция, протекающая в каломельном электроде, содержащем в качестве труднорастворимой соли каломель, может быть записана так:

$$Hg_2Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-.$$

Электродный потенциал, очевидно, выразится таким же уравнением, что и для хлорсеребряного электрода [уравнение (IX.61)]:

$$\Delta\varphi_{Cl} = \varphi^{\circ}_{Hg_2Cl_2} - \vartheta \lg a_{Cl^-}. \qquad (IX.64)$$

Потенциалы обоих рассмотренных электродов одинаковым образом зависит от активности ионов Cl^-, являющихся электродноактивными. Оба эти электрода обратимы по отношению к ионам Cl^-.

Значения стандартных электродных потенциалов у обоих электродов различны при 25° С $\Delta\varphi^{\circ}_{AgCl} = 0{,}222$ и $\varphi^{\circ}_{Hg_2Cl_2} = 0{,}268$ В.

Можно также получить *бром-ионные* и *иод-ионные* электроды 2-го рода с серебром.

К электродам 2-го рода относятся также *металл-оксидные* электроды, из которых наиболее употребителен сурьмяный. Металлическая сурьма на воздухе всегда покрывается пленкой оксида Sb_2O_3. Погруженная в водный раствор металлическая сурьма дает электродную систему:

$$H^+, H_2O, \underline{Sb_2O_3} \mid Sb \qquad (XX)$$

Электродный процесс здесь можно изобразить уравнением:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O, \qquad (IX.65)$$

в соответствии с которым, если принять в растворе $a_{H_2O} = \text{const}$, получаем:

$$\Delta^{Sb}_{p}\varphi = \varphi^{\circ}_{Sb_2O_3} + \vartheta \lg h. \qquad (IX.66)$$

Таким образом, электродноактивными ионами для сурьмяного электрода оказываются ионы H^+, т. е. этот электрод ведет себя как водородный и потому находит применение для определения активности водородных ионов (pH). Одновременно он является и гидроксильным электродом, так как в водных растворах (не очень концентрированных): $ha_{OH^-} = \text{const}$, откуда:

$$\Delta^{Sb}_{p}\varphi = \varphi^{\circ\prime}_{Sb_2O_3,\,OH^-} - \vartheta \lg a_{OH^-}.$$

IX.5.5. Электроды с двумя осадками (электроды 3-го рода)

Изредка для химических исследований применяют электроды 3-го рода, содержащие два труднорастворимых осадка электролитов, один из которых (хуже растворимый) имеет катион, образующийся из металла электрода, как в электродах 2-го рода, а другой (лучше растворимый) имеет общий анион с первым осадком. В качестве примера электрода 3-го рода можно привести электрод:

$$Pb(NO_3)_2, \underline{PbCl_2}, \underline{AgCl} \mid Ag.$$

Для AgCl при 25 °С произведение растворимости ПР $= 10^{-10}$, а для $PbCl_2$ ПР $= 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ (о произведении растворимости см.

разд. IX.7). Электродная реакция может быть выражена уравнением:

$$2AgCl + Pb^{2+} + 2e \longrightarrow 2Ag + PbCl_2.$$

Потенциал электрода равен:

$$\Delta_p^{Ag}\varphi = \varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg a_{Pb^{2+}},$$

Электродноактивным ионом здесь является ион Pb^{2+}. Следовательно, электроды 3-го рода — катионные электроды, к которым также применимо уравнение (IX.63). Значение $\Delta\varphi^\circ$ у рассматриваемого электрода представляет собой $\Delta_p^{Ag}\varphi$, получаемое при $a_{Pb^{2+}} = 1$.

Ввиду того, что с электродами 3-го рода встречаться приходится очень редко, дальнейших сведений о них мы не приводим.

IX.5.6. Окислительно-восстановительные электроды

Хотя все электродные системы являются окислительно-восстановительными, название окислительный потенциал и окислительно-восстановительные электроды по преимуществу относят к таким системам, в которых металл электрода неактивен (обычно, платина или золото) и все вещества, участвующие в электродной реакции, находятся в растворе. Простейшим примером такой электродной системы является *ферри-ферро*-электрод

$$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt,$$

в котором протекает обратимая реакция: $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$. Здесь $a_{Ox} = a_{Fe^{3+}}$, $a_{Red} = a_{Fe^{2+}}$.

По уравнению (IX.46):

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi_{Fe^{3+},\,F^{2+}} = \Delta\varphi^\circ_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} + \vartheta \lg \left(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}\right);$$

отсюда видно, что окислительный потенциал системы зависит только от отношения активностей ионов Fe(III) и (II), а не от их абсолютного значения.

В системе *станни-станно*

$$Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt; \quad Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$$

окислительный потенциал также зависит от отношения активностей ионов, но изменение потенциала при изменении концентрации в этом случае вдвое меньше:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi_{Sn^{4+},\,Sn^{2+}} = \varphi^\circ_{Sn^{4+},\,Sn^{2+}} + {}^1/_2\vartheta \lg \left(a_{Sn^{4+}}/a_{Sn^{2+}}\right).$$

Повышение окислительного потенциала на ϑ в системе ферри-ферро происходит при увеличении отношения активностей в 10 раз, а в системе станни-станно — в 100 раз.

В электродных реакциях многих оксред-систем участвует более двух растворенных веществ. Например, в системе хинон —

гидрохинон

$$C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2,\ H^+ \mid Pt$$

происходит реакция

$$\underset{\text{Хинон}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows \underset{\text{Гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}$$

и согласно уравнению (IX.46):

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg \left[a_{C_6H_4O_2}/a_{C_6H_4(OH)_2}\right] + \vartheta \lg h.$$

Окислительный потенциал этой системы зависит не только от отношения хинон — гидрохинон, но и от h. Поэтому эта электродная система находит применение для измерения pH.

Существуют и еще более сложные системы, например:

$$MnO_4^-,\ Mn^{2+},\ H^+,\ H_2O \mid Pt$$

$$\underbrace{MnO_4 + 8H^+}_{\text{Ox}} + 5e \rightleftarrows \underbrace{Mn^{2+} + 4H_2O}_{\text{Red}}$$

Этот электрод обладает плохой обратимостью, как и большинство электродов, связанных с переходом атомов кислорода от многовалентных атомов в молекулы воды (или обратно). Окислительный потенциал электрода равен:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} = \Delta\varphi^\circ_{MnO_4,\,Mn^{2+}} + {}^1/_5\vartheta \lg \left(a_{MnO_4^-}/a_{Mn^{2+}}a^4_{H_2O}\right) + {}^8/_5\vartheta \lg h. \quad \text{(IX.67)}$$

Таким образом, окислительный потенциал марганцевой системы также зависит от h в растворе, но эта зависимость значительно резче, чем у всех ранее рассмотренных электродов. Так, согласно уравнению (IX.67) увеличение активности ионов H^+ в 10 раз повышает окислительный потенциал этого электрода на ${}^8/_5\vartheta$ (на 94,6 мВ при 25 °C), а потенциал водородного, кислородного, сурьмяного и хинон-гидрохинного электрода — только на ϑ (59,1 мВ при 25 °C).

Для любого оксред-электрода окислительный потенциал системы выражается уравнением (IX.46). Это уравнение характеризует окислительные свойства раствора, содержащего оксред-систему. Величина $\Delta\varphi^\circ$ является характеристикой данной системы. По значениям $\Delta\varphi^\circ$ можно сравнить окислительную способность различных систем. В пределах одной системы окислительная способность раствора может изменяться (в сравнительно узких пределах) при изменении отношения произведений активностей a_{Ox}/a_{Red}.

Рассмотрим эти изменения детальнее на примере простой системы, в которой окисленная и восстановленная формы представлены одним веществом каждая. Так как нас сейчас более интересует качественная, чем строго количественная сторона дела, то мы предположим, что отношение коэффициентов

активности окисленного и восстановленного вещества остается в дальнейшем постоянным. С хорошим приближением это будет выполняться, если в растворе присутствует и большой постоянный «солевой фон» или ионная сила раствора остается постоянной. Тогда в уравнении (IX.46) мы можем вместо активностей ионов написать их концентрации:

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi = \Delta\varphi^c + (\vartheta/n)\lg(c_o/c_r), \qquad (IX.68)$$

где $\Delta\varphi^c = \Delta\varphi^\circ + (\vartheta/n)\lg(\gamma_{c\,o}/\gamma_{c\,r})$: γ_c — коэффициенты активности

Обозначим сумму концентраций веществ в Ox- и Red-формах через $c = c_o + c_r$, а долю вещества (в %), находящегося в окисленной форме, от суммы веществ в обоих состояниях через α: $\alpha = (c_o/c)\cdot 100$; тогда $c_o = \alpha c/100$.

Подставляя c_o и c_r в уравнение (IX.68), получим

$$\Delta_p^{Pt}\varphi = \Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + (\vartheta/n)\lg[\alpha/(100-\alpha)]. \qquad (IX.69)$$

Графически это уравнение представлено на рис. IX.5, *а*; кривые *1—3* наглядно представляют ход постепенного окисления систем. Начальная ордината графика ($\alpha = 0$) соответствует полностью восстановленной системе; при этом $\Delta\varphi = -\infty$. Такое состояние ни для какой системы не может быть реально достигнуто. Достаточно ничтожному количеству вещества сохраниться в окисленной форме, чтобы потенциал приобрел конечное значение. Так, в присутствии 0,01 % Ox-формы: $\Delta\varphi = \Delta\varphi^c - 4\vartheta/n$; для 0,1 % $\Delta\varphi = \Delta\varphi^c - 3\vartheta/n$ и для 1 % — $\Delta\varphi = \Delta\varphi^c - 2\vartheta/n$. Если мы дальше будем постепенно окислять систему, то пойдя до $\alpha = 50$ %, получим $\Delta\varphi = \Delta\varphi^c$.

Таким образом, $\Delta\varphi^c$ — кажущийся стандартный окислительный потенциал системы, представляет собой окислительный потенциал полуокисленной системы. Следовательно, приготовив раствор, содержащий равные количества вещества в окисленной и в восстановленной формах, и измерив окислительный потенциал такого раствора, мы определим кажущийся стандартный потенциал $\Delta\varphi^c$ для этой системы (при данной ионной силе раствора).

Как видно из рис. IX.5, *а*, дальнейшая часть любой кривой, соответствующая все большему проценту окисления системы, расположена совершенно симметрично первой части относительно точки, для которой $\alpha = 50$ %, $\Delta\varphi = \Delta\varphi^c$.

Резкое изменение степени окисления — от 9 до 91 % соответствует сравнительно небольшому изменению окислительного потенциала:

в одноэлектронной системе — от $\approx(\Delta\varphi^c - \vartheta)$ до $\approx(\Delta\varphi^c + \vartheta)$ (на 0,116 В при 20 °С);

в двухэлектронной системе — от $\approx(\Delta\varphi^c - {}^1/_2\vartheta)$ до $\approx(\Delta\varphi^c + {}^1/_2\vartheta)$ (на 0,058 В при 20 °С).

Система в этой области степени окисленности, следовательно, проявляет буферные свойства в отношении окислительного

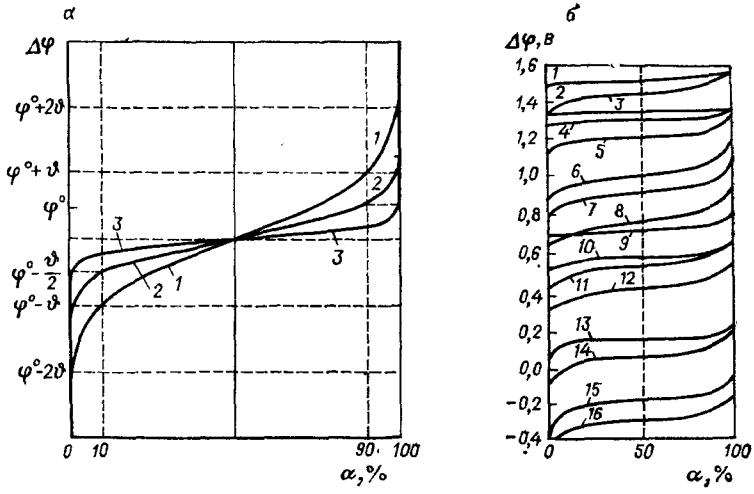


Рис. IX. 5. Зависимость окислительного потенциала от доли окисления α, %:
а—общий вид кривых; *1, 2, 3*—одио-, двух- и пятиэлектронные системы;
б—кривые для систем: *1*—$Mn^{2+}+4H_2O \rightleftarrows MnO_4^-+8H^++5e$; $[H^+]=1M$; *2*—$Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+}+e$; *3*—$Mn^{2+}+4H_2O \rightleftarrows MnO_4^-+8H^++5e$; $[H^+]=0{,}01M$; *4*—$Cr^{3+}+4H_2O \rightleftarrows HCrO_4^-+7H^++3e$; *5*—$Tl^+ \rightleftarrows Tl^{3+}+2e$; *6*—$Br^- \rightleftarrows \frac{1}{2}Br_2+e$; *7*—$VO^{2+}+H_2O \rightleftarrows VO_2^++2H^++e$; *8*—$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}+e$; *9*—$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2+2H^++2e$; $[H^+]=1M$; *10*—$H_3AsO_3+H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4+2H^++2e$; *11*—$I^- \rightleftarrows \frac{1}{2}I_2+e$; *12*—$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-}+e$; *13*—$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+}+2e$; *14*—$Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+}+e$; *15*—$V^{2+} \rightleftarrows V^{3+}+e$; *16*—$Cr^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+}+e$.

потенциала. При $\alpha < 10\%$ и $\alpha > 90\%$ окислительная буферность раствора сильно уменьшается. При очень малых и очень больших значениях окислительный потенциал становится неустойчивым.

На рис. IX. 5, *б* приведены кривые окисления для ряда реальных оксред-систем *. Подобного рода графики могут быть весьма полезны при решении, например, следующих вопросов: какие вещества и при каких условиях способны окислять или восстанавливать одно другое; до какой степени может дойти это окисление или восстановление; какие вещества при одних соотношениях могут окислять данное вещество, а при других восстанавливать и т. д.

Всякая система, кривая которой на рис. IX. 5, *б* расположена выше, может окислять систему, кривая которой лежит ниже, а

* Для тех систем, окислительный потенциал которых зависит не только от отношений активностей двух веществ, содержащих один и тот же химический элемент в различных валентных состояниях, но и от активности ионов H^+, на рис. IX. 5, *б* приведены кривые, дающие зависимость Δφ от α при постоянной концентрации ионов H^+.

системы, отвечающие нижележащим кривым, будут восстанавливать систему, кривая которой расположена выше.

Например, для системы ферри — ферро при 25 °С $\Delta\varphi^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = 0{,}771$ В, а для системы хинон — гидрохинон $\Delta\varphi^{\circ}_{C_6H_4O_2-C_6H_4(OH)_2} = 0{,}699$ В. Соответственно этому кривая для первой системы расположена выше, чем для второй (при $h = 1$). Поэтому раствор, содержащий равные концентрации хинона и гидрохинона (раствор хингидрона) при $h = 1$ будет окисляться раствором, содержащим равные концентрации ферри- и ферроионов.

Нетрудно определить, какое отношение активностей ферри- и ферро-ионов должно быть в растворе, содержащем сильную кислоту ($h = 1$), чтобы при добавлении к нему равных количеств хинона и гидрохинона не происходило ни окисления гидрохинона трехвалентным железом, ни восстановления хинона двухвалентным железом. Такое равновесие, очевидно, наступит в растворе, если обе оксред-системы будут иметь одинаковый окислительный потенциал:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} + \vartheta \lg\left(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}\right) =$$

$$= \Delta\varphi^{\circ}_{C_6H_4O_2-C_6H_4(OH)_2} + \tfrac{1}{2}\vartheta \lg\left[a_{C_6H_4O_2}h^2/a_{C_6H_4(OH)_2}\right].$$

При 25° С $\Delta\varphi^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = 0{,}771$ и $\varphi^{\circ}_{C_6H_4O_2-C_6H_4(OH)_2} = 0{,}699$ В; $\vartheta = 0{,}0591$; мы приняли $a_{C_6H_4O_2} = a_{C_6H_4(OH)_2}$ и $h = 1$; отсюда:

$$\lg\left(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}\right) = (0{,}699 - 0{,}771)/0{,}0591 = -1{,}22; \quad a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}} = 0{,}06.$$

Таким образом, при 25 °С в равновесии с хингидроном (т. е. с равными количествами хинона и гидрохинона) в растворе (при $h = 1$) будет находиться система ферри — ферро, в которой $\approx 6\,\%$ всего железа будет в форме трехвалентных ионов.

IX. 6. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В разд. IX. 3 рассмотрены гальванические элементы с переносом без разделения их э. д. с. на отдельные потенциалы. Такой подход является термодинамически строгим. Однако для практических целей иногда необходимо оценить значение диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела соприкасающихся жидкостей. Остановимся на простейшем случае, когда жидкостное соединение образуется при соприкосновении двух растворов одного и того же I—I-электролита с концентрациями c' и c''.

Рассмотрим, например, диффузионный потенциал, возникающий в элементе типа (X); э. д. с. такого элемента, в соответствии с уравнением (IX. 33а) равна:

$$E = 2t_- \vartheta \lg\left(a''_{\pm}/a'_{\pm}\right). \qquad \text{(IX. 70)}$$

Если э. д. с. элемента (X) представить как сумму скачков потенциалов, то

$$E = \Delta^{Ag}_{p_2}\varphi - \Delta^{Ag}_{p_1}\varphi + \Delta\varphi_д.$$

Первые два слагаемых в этом уравнении представляют разность потенциалов серебряного электрода в двух растворах. По уравнениям (IX.47) и (IX.70):

$$\Delta^{Ag}_{p_2}\varphi - \Delta^{Ag}_{p_1}\varphi = \vartheta \lg\left(a''_+/a'_+\right);$$

следовательно:

$$\Delta\varphi_д = 2t_-\vartheta \lg\left(a''_+/a'_+\right) - \vartheta \lg\left(a''_+/a'_+\right). \qquad (IX.71)$$

Поскольку мы не можем определить активности отдельных ионов, то в общем случае не можем точно рассчитать $\Delta\varphi_д$. Однако для бесконечно разбавленных растворов, в которых коэффициенты активности ионов электролита равны единице, такой расчет возможен:

$$\Delta\varphi_д = 2t_-\vartheta \lg\left(c''_+/c'_+\right) - \vartheta \lg\left(c''/c'\right) = (t_- - t_+)\vartheta \lg\left(c''_+/c'_+\right) \qquad (IX.72)$$

Более сложен случай жидкостного соединения, образующегося при соприкосновении двух растворов, содержащих различные электролиты. Гендерсон, исходя из представления о жидкостном соединении как непрерывном ряде смесей двух растворов и линейности изменения концентрации ионов в переходном слое, вывел уравнение — *уравнение Гендерсона* — для диффузионного потенциала, возникающего на границе двух разбавленных растворов различных электролитов:

$$\Delta\varphi_д = \frac{RT}{F}\frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 - V'_1) - (U'_2 - V'_2)} \ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2}, \qquad (IX.73)$$

где

$$U_{1(2)} \equiv \sum (c_+u_+)_{1(2)}; \quad V_{1(2)} = \sum (c_-u_-)_{1(2)};$$

$$U'_{1(2)} \equiv \sum (c_+z_+u_+)_{1(2)}; \quad V'_{1(2)} = \sum (c_-z_-u_-)_{1(2)};$$

c_+ и c_- — концентрации катионов и аннонов; u_+ и u_- — скорости движения ионов; z_+ и z_- — валентности ионов; индекс 1 относится к ионам в растворе 1, индекс 2 — в растворе 2.

Для жидкостного соединения, образованного растворами двух разных I—I-электролитов одинаковой концентрации, например: KCl|HCl, уравнение Гендерсона (IX.73) может быть приведено к следующему виду:

$$\Delta\varphi_д = \vartheta \lg\left[\left(u_{H^+} + u_{Cl^-}\right)/\left(u_{K^+} + u_{Cl^-}\right)\right] = \vartheta \lg\left(\lambda_{HCl}/\lambda_{KCl}\right), \qquad (IX.74)$$

где λ_{HCl} и λ_{KCl} — эквивалентные электрическне проводнмости соответствующих электролитов.

Следует иметь в виду, что без соблюдения предосторожностей при образовании жидкостного соединения воспроизводимость диффузионного потенциала для случая разных соприка-

сающихся электролитов лежит в пределах нескольких мВ. Особенно мала воспроизводимость $\Delta\varphi_д$, когда одним из электролитов является кислота, а другим — соль или основание. Это делает элементы с переносом мало пригодными для точных измерений.

При измерении э. д. с. элементов с переносом часто пытаются устранить диффузионные потенциалы, помещая между соприкасающимися электролитами концентрированный раствор хлорида калия, обладающий почти одинаковыми подвижностями аниоиа и катиона («солевой мост»). Применение концентрированного раствора KCl во многих случаях уменьшает диффузиоиный потенциал, но устранить полностью его обычно не удается.

IX.7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

С помощью электродов 2-го рода можно определить такую важиую величину, как произведение растворимости (ПР) труднорастворимого электролита. В иасыщенном растворе электролита $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ находящегося в равновесии с твердым электролитом (при $T = \text{const}$):

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 = \text{const}, \qquad \text{(IX.75)}$$

где a_+ и a_- — активности катиона и аниона труднорастворимого электролита; ν_+ и ν_- — число катионов и анионов, получающихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Активность молекул электролита a_2 постоянна из-за равновесия раствора с твердым электролитом. Константа уравнения (IX.75) называется *произведением растворимости электролита*:

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} \gamma_{c\pm}^{\nu_+ + \nu_-} = \text{ПР}. \qquad \text{(IX.76)}$$

В очень разбавленных растворах $\gamma_{c\pm} = 1$ и ПР равно произведеиию концентрации $c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}$, которые могут быть выражены в любых единицах. Чаще всего концентрации выражаются в единицах молярности M. Если в такой насыщенный раствор погружеи электрод из металла M, дающего катионы электролита M^{z+}, а в растворе — находится хорошо растворимый электролит, имеющий анион A^{z-}, общий с труднорастворимым электролитом, то мы будем иметь электрод 2-го рода, потенциал которого выражается уравнением (IX.62). В то же время потенциал этого электрода, как и всякого электрода из активного металла, подчиняется уравиению (IX.47). Таким образом:

$$\Delta_p^M\varphi = \Delta\varphi_M^\circ + (\vartheta/z_+) \lg a_+ = \Delta\varphi_A^\circ - (\vartheta/|z_-|) \lg a_- \qquad \text{(IX.77)}$$

Здесь $\Delta\varphi_M^\circ$ — стандартный потенциал металлического электрода 1-го рода — представляет собой то значеиие электродного потенциала, которое получается, когда активность катионов M в растворе равна единице (независимо от того, присутствует или отсутствует в системе твердый осадок):

$\Delta\varphi^\circ_M = \Delta^M_p\varphi$ при $a_+ = 1$; $\Delta\varphi^\circ_A$ — стандартный потенциал электрода 2-го рода — представляет собой то значение электродного потенциала, которое устанавливается (в присутствии осадка), когда активность анионов в растворе равна единице: $\Delta\varphi^\circ_A = \Delta^M_p\varphi$ при $a_- = 1$; поэтому обе величины φ° имеют разные значения.

Из уравнения (IX.77) получается:

$$\lg\left(a_+^{1/z_+}a_-^{1/|z_-|}\right) = \left(\Delta\varphi^\circ_A - \Delta\varphi^\circ_M\right)/\vartheta.$$

Отсюда получим, принимая во внимание уравнение (IX.76), а также соотношение $z_+\nu_+ = |z_-|\nu_- = n$ (число экв в молекуле):

$$\left(\Delta\varphi^\circ_A - \Delta\varphi^\circ_M\right)/\vartheta = {}^1/_n \lg\left(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}\right) = {}^1/_n \lg \text{ПР}. \qquad \text{(IX.78)}$$

Таким образом, уравнение (IX.78) позволяет вычислить ПР по разности $\Delta\varphi^\circ$. Одновременно оно подтверждает, что ПР = = const, так как в левой части этого уравнения содержатся только постоянные величины.

Для примера вычислим ПР каломели при 25 °С. Из таблиц стандартных потенциалов можно найти, что стандартный потенциал ртутного электрода 1-го рода $\Delta\varphi^\circ_{Hg} = 0{,}799$ В, а каломельного электрода 2-го рода $\Delta\varphi^\circ_{Hg_2Cl_2} = 0{,}268$ В. Число экв в молекуле каломели $n = 2$. Отсюда по уравнению (IX.78) для каломели получим:

$$\lg(\text{ПР}) = (0{,}268 - 0{,}799)/0{,}0591 \cdot 2 = -17{,}97 \quad \text{или} \quad \text{ПР}_{25^\circ} = 1{,}1 \cdot 10^{-18}.$$

Обычно значения ПР приводятся в логарифмическом выражении в виде так называемого *показателя произведения растворимости*, который обозначают символом рПР: $\text{рПР} = -\lg(\text{ПР})$. Для каломели при 25 °С: рПР = = 17,97.

IX.8. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

IX.8.1. Общие сведения о мембранах и мембранном потенциале

В разд. IX.5 были рассмотрены обратимые электроды, потенциалы которых определяются оксред-процессами, протекающими с участием электронов. Принципиально иной тип электродов представляют собой *ионоселективные электроды* (ИСЭ).

Последние — это электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между *мембраной* и раствором. При этом распределяются преимущественно ионы одинакового знака заряда. Поэтому мембрана имеет ионную проводимость. До середины 60-х гг. основными ИСЭ были стеклянные, а также электроды на основе твердых ионитов с фиксированными группами (смоляные, из минералов, глин и др.). В 60—70-х гг. созданы десятки новых ИСЭ на осиове жидких и твердых ионитов, моно-и поликристаллов, мембраноактивных комплексонов (МАК), элементоорганических соединений. Получили широкое применение электроды с четко выраженной селективностью к ионам K^+, Na^+, Tl^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, $\sum(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-,

NO_3^-, CN^-, SCN^-, BF_4^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}. К этому списку следует добавить жидкостные электроды для органических ионов, ферментные и субстратные электроды, газочувствительные.

Основная часть ИСЭ — мембрана, разделяющая два раствора:

Раствор 1 (p_1) | Мембрана (Мб) | Раствор 2 (p_2)

Мембрана ИСЭ должна быть проницаема для ионов одного знака заряда и преимущественно для данного сорта ионов в присутствии других ионов того же знака заряда. Разность потенциалов между двумя растворами, соприкасающимися с мембраной, равна алгебраической сумме двух фазовых граничных потенциалов (гальвани-потенциалов) и диффузионного потенциала внутри мембраны:

$$\Delta_{p_2}^{p_1}\varphi = \Delta_{p_1}^{Мб}\varphi - \Delta_{p_2}^{Мб}\varphi + \Delta\bar{\varphi}_д. \qquad (IX.79)$$

Если раствор 2 является стандартным ($p_2 = p_{ст}$), то, приняв $\Delta_{p_2}^{Мб}\varphi = -\Delta\varphi^\circ$, получим:

$$\Delta_{p_{ст}}^{p_1}\varphi = \Delta\varphi_2^\circ + \Delta_{p_1}^{Мб} + \Delta\bar{\varphi}_д. \qquad (IX.80)$$

Уравнение для потенциала $\Delta_{p_1}^{Мб}\varphi$ на границе исследуемый раствор — мембрана можно получить из термодинамического условия равновесия заряженных частиц, т. е. условия равенства электрохимических потенциалов $\tilde{\mu}_i$ ионов i-го рода, способных проникать в мембрану: $\tilde{\bar{\mu}}_i = \tilde{\mu}_i$, где прямая черта над μ_i и φ означает, что эта величина относится к фазе мембраны. Итак:

в мембране на границе cp_1 — $\tilde{\bar{\mu}}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i + z_i F\bar{\varphi}$;

в растворе — $\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F\varphi$,

поэтому:

$$z_i F(\bar{\varphi} - \varphi) = z_i F\Delta_{p_1}^{Мб}\varphi = \mu_i^\circ - \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln (a_i/\bar{a}_i)$$

или

$$\Delta_{p_1}^{Мб}\varphi = \Delta\varphi_1^\circ + (\vartheta/z_i) \lg (a_i/\bar{a}_i), \qquad (IX.81)$$

где $\Delta\varphi_1^\circ = (\mu_i^\circ - \bar{\mu}_i^\circ)/z_i F$; и по (IX.80):

$$\Delta_{p_{ст}}^{p_1}\varphi = \Delta\varphi^\circ + \Delta\bar{\varphi}_д + (\vartheta/z_i) \lg (a_i/\bar{a}_i), \qquad (IX.82)$$

где $\Delta\varphi^\circ = \Delta\varphi_1^\circ + \Delta\varphi_2^\circ$.

Диффузионный потенциал $\Delta\bar{\varphi}_д$ может возникнуть за счет различия в подвижностях ионов в мембране и наличия градиента электрохимических потенциалов внутри мембраны.

Уравнение для гальвани-потенциала ионообменной мембраны (стеклянной), соприкасающейся с раствором, который содержит

два *мембраноактивных иона* A^+ и B^+, способных проникать в мембрану и влиять на ее потенциал, было выведено впервые Никольским в разработанной им теории стеклянного электрода *. В основе этой теории лежит предположение, что между ионитовой мембраной и соприкасающимся с ней раствором протекает реакция обмена противоионами A^+ и B^+ (равновалентными), которую можно записать следующим образом:

$$B^+ + \overline{A}^+ \rightleftarrows \overline{B}^+ + A^+. \qquad \text{(IX. 83)}$$

Реакции (IX. 83) соответствует константа равновесия:

$$K_{A-B} = a_A \tilde{a}_B / \tilde{a}_A a_B. \qquad \text{(IX. 84)}$$

Величину K_{A-B}, которая определяет относительную способность ионов B^+ вытеснять из мембраны ионы A^+, называют *константой обмена ионов* A^+ и B^+. Можно принять, что активности ионов A^+ и B^+ в мембране равны их концентрациям, так как энергия взаимодействия каждого из этих ионов с мембраной должна слабо зависеть от степени замещения одних поглощенных ионов другими. Этому отвечает постоянство их коэффициентов активности в процессе ионного обмена. Тогда можно написать (знаки у A^+ и B^+ опущены):

$$\tilde{a}_A = \tilde{c}_A \quad \text{и} \quad \tilde{a}_B = \tilde{c}_B. \qquad \text{(IX. 85)}$$

Предполагается, что обменная емкость $\tilde{c}$ мембраны — величина постоянная:

$$\tilde{c} = \tilde{c}_A + \tilde{c}_B = \text{const}. \qquad \text{(IX. 86)}$$

Рассмотрим схему ИСЭ, мембрана которого соприкасается с исследуемым раствором:

$$\begin{array}{cccccc} & & \Delta_p^{\text{Мб}}\varphi & & \Delta_{p_{\text{ст}}}^{\text{Мб}}\varphi & \Delta_{p_{\text{ст}}}^{\text{Ag}}\varphi \\ \text{Исследуемый раствор (р)} & \Big| & \begin{array}{c}\Delta\varphi_{\text{д}}\\ \text{Мембрана}\\ \text{(Мб)}\\ A^+,\ B^+\end{array} & \Big| & \begin{array}{c}\text{Стандартный}\\ \text{раствор } (p_{\text{ст}})\\ A^+\ (a_A),\\ Cl\ (a_{Cl}),\\ \underline{AgCl}\end{array} & \Big| \ \text{Ag} \\ A^+\ (a_A),\ B^+\ (a_B) & & & & & \\ & & \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad} & & & \\ & & & \text{ИСЭ} & & \end{array} \qquad \text{(XXI)}$$

Мембрана разделяет два раствора (исследуемый и стандартный), содержащие ионы, способные проникать в мембрану и двигаться в ней. Стандартный раствор содержит только один вид мембраноактивных ионов — A^+. Его состав остается неизменным в каждом ИСЭ. Исследуемый раствор может содержать ионы A^+ и B^+, активности которых равны a_A и a_B. Разность потеициалов между металлическим серебром и исследуемым раствором $\Delta_p^{Ag}\varphi$, т. е. потенциал ИСЭ в данном

* *Никольский Б. П.* — ЖФХ, 1937, т. 10, с. 495

исследуемом растворе, складывается из четырех величин:

$$\Delta_{р}^{Ag}\varphi = \Delta_{р_{ст}}^{Ag}\varphi - \Delta_{р_{ст}}^{Мб}\varphi + \Delta\bar{\varphi}_{д} + \Delta_{р}^{Мб}\varphi = \text{const} + \Delta\bar{\varphi}_{д} + \Delta_{р}^{Мб}\varphi \qquad (IX.87)$$

Два первых слагаемых постоянны и не зависят от a_A и a_B в левом растворе. Последнее слагаемое — гальвани-потенциал мембраны по отношению к исследуемому раствору — дает наиболее важный вклад в потенциал ИСЭ; его можно найти следующим образом. Из соотношений (IX.84)—(IX.86) находим для обменного равновесия на границе раздела фаз мембрана — исследуемый раствор:

$$\bar{c}_B = \bar{c} - \bar{c}_A = (K_{A-B}a_B/a_A)\bar{c}_A;$$

откуда:

$$\bar{c}_A = \bar{c}_B a_A/(a_A + K_{A-B}a_B).$$

Подставив значение $\bar{a}_A = \bar{c}_A$ в уравнение (IX.81), получим для $z = 1$:

$$\Delta_{р}^{Мб}\varphi = \Delta\varphi^{\circ} + \vartheta \lg (a_A + K_{A-B}a_B) \qquad (IX.87а)$$

где $\Delta\varphi^{\circ} = \Delta\varphi_1^{\circ} - \vartheta \lg c = \text{const}$.

Уравнения (IX.87) и (IX.87а) дают значение потенциала E_1, который ИСЭ приобретает в исследуемом растворе:

$$E_1 = \Delta_{р}^{Ag}\varphi = E_1^{\circ} + \vartheta \lg (a_A + K_{A-B}a_B) + \Delta\bar{\varphi}_{д}, \qquad (IX.88)$$

где E_1° — сумма постоянных величин $\left(\Delta_{р_{ст}}^{Ag}\varphi - \Delta_{р_{ст}}^{Мб}\varphi + \Delta\varphi^{\circ}\right)$.

Если принять $\Delta\bar{\varphi}_{д} = 0$, то

$$E_1 = E_1^{\circ} + \vartheta \lg (a_A + K_{A-B}a_B)^{*} \qquad (IX.89)$$

Оценим вклад диффузионного потенциала мембраны в величину потенциала полуэлемента (XXI). Для этого воспользуемся выведенным *Тейлором* уравнением (на основании соображений, изложенных разд. IX.3 и IX.6) для диффузионного потенциала в однородной среде при наличии градиента концентраций ионов. Сначала представим себе, что оба раствора, с которыми граничит мембрана, содержат оба иона A^+ и B^+. Тогда по Тейлору:

$$\Delta\bar{\varphi}_{д} = -\vartheta \int_{1}^{2} \bar{t}_A d \lg \bar{a}_A - \vartheta \int_{1}^{2} \bar{t}_B d \lg \bar{a}_B,$$

где $\bar{t}_A$ и $\bar{t}_B$ — числа переноса ионов A^+ и B^+ в мембране; так как в ней подвижны только эти два иона, то: $\bar{t}_A + \bar{t}_B = 1$.

Пусть в левом растворе активности указанных ионов a'_A и a'_B, а в правом — a''_A и a''_B. Предполагается, что каждый из двух растворов находится в ионообменном равновесии с прилегающим к нему слоем мембраны в соответствии с уравнением (IX.84). Этим определяются пределы интегрирования в приве-

* Уравнение (IX.89) получило название *уравнения Никольского*.

денном уравнении для диффузионного потенциала. Эти пределы указаны условно: 1 и 2 соответствуют значениям переменной, по которой ведется интегрирование, в слоях мембраны, примыкающих к левому и правому растворам. Учитывая все это, получим:

$$\Delta\tilde{\varphi}_{д} = \vartheta \lg \left(a'_{A}/a''_{A}\right) + \vartheta \int_{3}^{1} \bar{t}_{B} d \lg \left(\bar{a}_{B}/\bar{a}_{A}\right). \qquad \text{(IX.90)}$$

Число переноса ионов B^+ в фазе мембраны, содержащей два сорта подвижных ионов (A^+ и B^+), согласно (VIII.6) равно:

$$\bar{t}_{B} = \frac{\bar{u}_{B}\bar{c}_{B}}{\bar{u}_{A}\bar{c}_{A} + \bar{u}_{B}\bar{c}_{B}} = \frac{\left(\bar{u}_{B}/\bar{u}_{A}\right)\left(\bar{c}_{B}/\bar{c}_{A}\right)}{1 + \left(\bar{u}_{B}/\bar{u}_{A}\right)\left(\bar{c}_{B}/\bar{c}_{A}\right)},$$

где $\bar{u}_i$ и $\bar{c}_i$ — подвижность и концентрация ионов i-го рода в мембране.

Мы не можем в общей форме выполнить интегрирование в уравнении (IX.90), так как неизвестна связь $\bar{t}_{B}$ с $\bar{c}_{B}$. Однако это становится возможным, если принять следующие допущения:

скорость движения ионов A^+ и B^+ в мембране не зависят от отношения $\bar{c}_{A}/\bar{c}_{B}$, т. е. $\bar{u}_i = \text{const}$;

активности ионов равны их концентрациям ($\bar{a}_i = \bar{c}_i$), т. е. коэффициенты их активностей постоянны;

сумма концентраций ионов в мембране, т. е. ее обменная емкость постоянна ($\bar{c}_{A} + \bar{c}_{B} = \bar{c} = \text{const}$).

Введем сокращенные обозначения $\bar{u}_{B}/\bar{u}_{A} = \bar{r}$ и $\bar{c}_{B}/\bar{c}_{A} = \bar{x}$, тогда из (IX.90) получим: $\bar{t}_{B} = \bar{r}\bar{x}/(\bar{r}\bar{x} + 1)$ и

$$\Delta\tilde{\varphi}_{д} = \vartheta \ln \frac{\bar{c}'_{A}}{\bar{c}''_{A}} + \int_{2}^{1} \frac{\bar{r}\bar{x}}{1 + \bar{r}\bar{x}} d \ln \bar{x}. \qquad \text{(IX.91)}$$

Так как согласно (IX.84) $\bar{a}_{B}/\bar{a}_{A} = K_{A-B}a_{B}/a_{A}$, то: $\bar{c}_{A} = \bar{c}a_{A}/(a_{A} + K_{A-B}a_{B})$. Решив интеграл и раскрыв сокращенные обозначения, получаем (в предположении $r = \text{const}$):

$$\Delta\tilde{\varphi}_{д} = \vartheta \ln \frac{a'_{A}\left(a''_{A} + K_{A-B}a''_{B}\right)}{a''_{A}\left(\bar{a}'_{A} + K_{A-B}a'_{B}\right)} + \vartheta \ln \frac{a''_{A}\left(a'_{A} + \bar{r}K_{A-B}a'_{B}\right)}{a'_{A}\left(a''_{A} + \bar{r}K_{A-B}a''_{B}\right)}$$

или

$$\Delta\tilde{\varphi}_{д} = \vartheta \lg \frac{\left(a''_{A} + K_{A-B}a''_{B}\right)\left(a'_{A} + K_{A/B}a'_{B}\right)}{\left(a'_{A} + K_{A-B}a'_{B}\right)\left(a''_{A} + K_{A/B}a''_{B}\right)}, \qquad \text{(IX.92)}$$

где $K_{A/B} = K_{A-B}\bar{u}_{B}/\bar{u}_{A}$ — коэффициенты влияния иона B^+ на A^+-функцию электрода.

Уравнение (IX.92) выражает диффузионный потенциал внутри мембраны через составы граничащих с ней растворов. Оно является приближенным, так как выведено на основании сделанных выше допущений. Это уравнение соответствует

представлению, что диффузионный потенциал в мембране возникает вследствие различия в скоростях движения в ней ионов. Действительно, при $\bar{u}_B = \bar{u}_A$, константы $K_{A/B}$ и K_{A-B} становятся идентичными, и правая часть уравнения (IX.92) становится равной нулю.

Вернемся к полуэлементу (XXI). В нем $a''_B = 0$, поскольку стандартный раствор не содержит ионов B^+. Уравнение (IX.92) принимает вид:

$$\Delta\bar{\varphi}_д = \vartheta \lg \frac{K_{A/B}a_B + a_A}{K_{A-B}a_B + a_A} \qquad (IX.93)$$

что позволяет оценить вклад диффузионного потенциала в потенциал ИСЭ (или ИСЭ полуэлемента), погруженного в исследуемый раствор, содержащий основной ион A^+ и мешающий B^+.

Подставив значение $\Delta\bar{\varphi}_д$ из уравнения (IX.93) в (IX.88), получим *уравнение потенциала* ИСЭ:

$$E_1 = E_1^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B}a_B). \qquad (IX.94)$$

Уравнение (IX.94) — иная форма уравнения Никольского (IX.89) — осиовное уравнение теории ИСЭ. Оно выражает закон, управляющий поведением ИСЭ в растворах переменного состава. Уравнение (IX.94) легко обобщить на произвольное число l видов ионов, способных проявлять электродную активность:

$$E_1 = E_1^\circ + \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} k_i a_i = E_1^\circ + \vartheta \lg \left(a_A + \sum_{i=2}^{l} K_{A/i}a_i \right) \qquad (IX.95)$$

Коэффициент k_i можно рассматривать как индивидуальную характеристику электродной активности i-го рода ионов (степень влияния i-го иона на потеициал ИСЭ), в то время как коэффициент $K_{A/i} = k_i/k_A$ характеризует относительное влияние i-го иона (или его относительную электродную активность) по сравнению с ионом A^+. В уравнении (IX.95) предполагается, что иои A^+ является первым ионом, для которого коэффициент влияния $K_{A/A} = k_A/k_A = 1$. С ним сравниваются все остальные ионы.

По форме уравнения (IX.94) и (IX.89) одинаковы. Однако константа $K_{A/B}$ имеет более сложный смысл, чем K_{A-B}, так как она содержит множитель $\bar{u}_B/\bar{u}_A$, учитывающий роль относительных подвижностей ионов. В первоначальной теории это не было учтено, т. е. предполагалось, что $\Delta\bar{\varphi}_д = 0$.

При выводе уравнений (IX.94) и (IX.95) принимали, что основной ион A^+ и мешающий B^+ однозарядные ($z_A = z_B = 1$). Если ионы равновалентные и несут заряды, большие 1, то в эти уравнения надо ввести делитель z. В случае уравнения (IX.95) имеем:

$$E_1 = E_1^\circ + (\vartheta/z) \lg \left(a_A + \sum_{i=2}^{l} K_{A/i}a_i \right).$$

Если $z_A \neq z_i$, то общее строгое решение задачи становится затруднительным и обычно применяют полуэмпирическое уравнение:

$$E_1 = E_1^\circ + (\vartheta/z_A) \lg\left(a_A + \sum_{i=2}^{i} K_{A/i} a_i^{z_A/z_i}\right), \qquad \text{(IX. 95а)}$$

во многих случаях соответствующее опыту в ограниченной области концентраций ионов. При условии $a_A \gg K_{A/i} a^{z_A/z_i}$ уравнение (IX. 95а) переходит в уравнение Нернста (IX. 47).

Выведенные выше уравнения для потенциала ИСЭ справедливы также и в том случае, когда электродноактивными являются анионы. Следует учесть, что $z = -1$.

Величина $K_{A/B}$ в уравнении (IX. 94) — основная характеристика свойств ИСЭ. Согласно изложенной выше теории она двояким образом зависит от этих свойств. С одной стороны, она связана с относительной подвижностью ионов в мембране: чем больше относительная подвижность мешающего иона B^+, тем больше его влияние на потенциал A^+-селективного электрода. С другой стороны, $K_{A/B}$ зависит от селективности поглощения мембраной иона при ионном обмене.

В идеальном случае, когда оказываются выполненными все условия, лежащие в основе ионообменной теории ИСЭ, величина $K_{A/B}$ представляет собой изотермическую константу, не зависящую от состава исследуемого раствора. В действительности ряд обстоятельств приводит к тому, что эта величина несколько (а иногда и довольно сильно) меняется при изменении состава раствора. Величину $K_{A/B}$ обычно называют *коэффициентом селективности* ИСЭ, хотя более правильно называть ее *коэффициентом влияния* иона B^+ на A^+-функцию электрода.

Зависимость поведения ИСЭ от коэффициентов влияния мешающих ионов иллюстрирует рис. IX. 6. На нем изображена серия кривых, выражающих зависимость $E_1^\circ - E_1$ от $-\lg a_A$ при $a_B = \text{const}$ для ряда ИСЭ. В области больших концентраций иона A^+ ($a_A \gg K_{A/B} a_B$) уравнение (IX. 94) принимает вид уравнения Нернста (IX. 47) для иона A^+:

$$E_1 = E_A = E_1^\circ + \vartheta \lg a_A. \qquad \text{(IX. 96)}$$

В этой области концентраций потенциал ИСЭ линейно зависит от $\lg a_A$. Угловой коэффициент равен ϑ; следовательно, электрод проявляет A^+-функцию. Когда концентрация ионов A^+ становится достаточно малой ($a_A \ll K_{A/B} a_B$), кривая переходит в горизонтальную прямую, а уравнение (IX. 94) принимает вид уравнения Нернста (IX. 47) для ионов B^+:

$$E_1 = E_B = E_1^\circ + \vartheta \lg K_{A/B} + \vartheta \lg a_B = E_B^\circ + \vartheta \lg a_B. \qquad \text{(IX. 97)}$$

Электрод проявляет здесь B^+-функцию. В промежуточной области функция $E_1^\circ - E_1$ от $\lg a_A$ имеет криволинейный вид. Протяженность переходной области от одной функции до другой

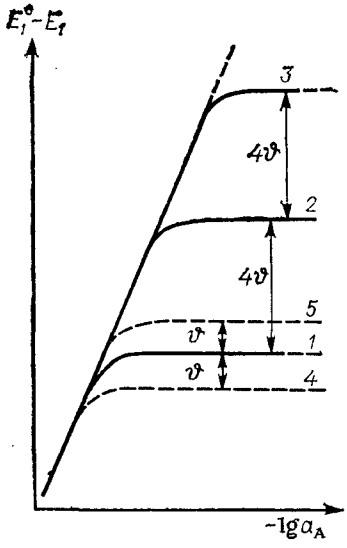


Рис IX.6. График уравнения (IX.94). Зависимость $E_1^\circ - E_1$ от $\lg a_A$ в присутствии ионов B+ при разных значениях $K_{A/B}$:

Кривая	$K_{A/B}$	c_B, M
1	10^{-2}	0,1
2	10^{-6}	0,1
3	10^{-10}	0,1
4	10^{-2}	1,0
5	10^{-2}	0,01

составляет практически около двух единиц по абсциссе и, соответственно, $\approx 2\vartheta$ (≈ 120 мВ) по ординате.

Граница области A+-функции ИСЭ в сторону уменьшения концентрации основного иона определяется коэффициентом влияния мешающего иона B+: чем больше этот коэффициент, тем больше влияние иона B+ на потенциал электрода и тем раньше, т. е. при меньших концентрациях иона A+, начинается переход кривой в горизонтальную прямую. Чем коэффициент влияния иона B+ меньше, тем больше протяженность действия ИСЭ как A+-селективного электрода.

Если $K_{A/B} > 1$, то электрод более селективен к иону B+, чем к иону A+. Если $K_{A/B} = 1$, то оба иона обладают одинаковой электродной активностью. Селективность каждого ИСЭ характеризуется набором коэффициентов влияния $K_{A/B}$ для ряда ионов, которые могут встретиться при работе с данным ИСЭ.

Если изменить значение a_B, которое для каждой кривой на рис. IX.6 остается постоянным, то горизонтальный участок соответствующей кривой сместится на $\vartheta \lg (a'_B/a''_B)$. При увеличении a_B в n раз этот участок сместится на $\vartheta \lg n$ мВ вниз, а при уменьшении — на столько же вверх (штриховые кривые на рис. IX.6).

Таким образом, один и тот же ИСЭ может оказаться селективным к разным ионам и в тем большей степени, чем больше их коэффициенты влияния на электродную функцию. Это значит, что электродная селективность по отношению к некоторому иону Y+ будет тем больше, чем больше избирательность обменного поглощения этого иона материалом мембраны и чем он более подвижен в мембране.

Для измерения потенциал ИСЭ в каком-либо растворе, т. е. потенциала полуэлемента (XXI) необходимо создать полный гальванический элемент. Чаще всего для этого пользуются элементом с переносом типа:

Ag, AgCl, KCl	Солевой мост, KCl (конц.)	Исследуемый раствор, AX, BX	Мембрана	Стандартный раствор AgCl / ACl	Ag.	(XXII)
Сравнительный полуэлемент						

Диффузионные потенциалы на границах водных растворов можно считать элиминированными. Потенциал сравнительного электрода $\Delta\varphi_{ср} = \text{const}$. Э. д. с. этого элемента: $E = E_1 - \varphi_{ср}$, где E_1 — потенциал ИСЭ в исследуемом растворе.

Введя сюда E_1 из (IX.94) и обозначив сумму постоянных величин через E°, получим:

$$E = E^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B} a_B). \qquad \text{(IX.98)}$$

Для разновалентных ионов в соответствии с (IX.95а) получится полуэмпирическое соотношение:

$$E = E^\circ + \frac{\vartheta}{z} \lg \left(a_A + \sum_{i=2}^{l} K_{A/i} a^{z_A/z_i} \right). \qquad \text{(IX.99)}$$

При работе с ИСЭ реально измеряют именно э. д. с., входящие в уравнения (IX.98) и (IX.99). Значение E отличается от значения E_1 на некоторую постоянную, и потому может служить мерой потенциала ИСЭ в данном растворе. Для определенности E обычно приводят к «водородному нулю», прибавляя к ней значение э. д. с. элемента:

M	Стандартный водородный электрод	Сравнительный электрод	M

Ввиду того, что уравнение (IX.98) очень широко применяют при работах с ИСЭ в разных областях науки и народного хозяйства, полезно на конкретном примере выяснить, в какой мере это теоретическое уравнение согласуется с экспериментальными данными. Сплошной линией на рис. IX.7 изображена зависимость E от $\text{pH} = -\lg h$ при $\text{pNa} = \text{const}$ для стеклянного электрода, рассчитанная по уравнению (IX.98). Экспериментальные значения E, измеренные в растворах с различной активностью иона H^+ и постоянной активностью мешающего иона Na^+ изображены точками. Рис. IX.7 хорошо иллюстрирует совпадение экспериментальных данных с теоретической кривой. Это подтверждает основные положения теории ИСЭ. Лишь в переходной области отклонения часто превышают 2—3 мВ, причиной чего может быть не учтенная простой теорией некоторая энергетическая неравноценность связей ионов с мембраной в различных точках мембраны. В некоторых случаях наблюдается полное совпадение теории с экспериментом (в пределах погрешности измерений $\pm 0{,}5$ мВ), например для стеклянных электродов с Na^+-функцией в присутствии мешающих ионов K^+ или Li^+.

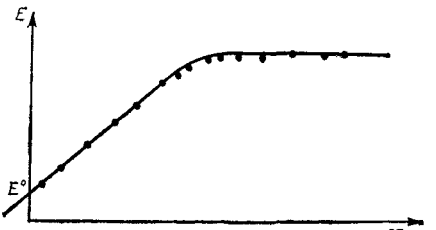


Рис. IX.7. Зависимость E от pH для стеклянного электрода (pNa = const).

Уравнение (IX.98) не вполне строго, так как диффузионный потенциал элемента (XXII) может оказаться недостаточно элиминированным с помощью солевого моста. Более строго связь э. д. с. с составом раствора можно установить для элемента без переноса типа:

$$\mathrm{Ag}\,\left|\begin{array}{l}\text{Исследуемый}\\ \text{раствор}\\ \underline{\mathrm{AgCl}},\ \mathrm{ACl},\ \mathrm{BCl}\end{array}\right|\,\text{Мембрана}\,\left|\begin{array}{l}\text{Стандартный}\\ \text{раствор}\\ \mathrm{ACl},\ (\underline{\mathrm{AgCl}})\end{array}\right|\,\mathrm{Ag} \qquad \text{(XXIII)}$$

В этом элементе потенциал левого электрода (хлорсеребряного) согласно (IX.61): $\Delta_p^{Ag}\varphi = \Delta\varphi^\circ_{AgCl} - \vartheta \lg a_{Cl^-}$, а потенциал ИСЭ, соприкасающегося с исследуемым раствором: $E_1 = E_1^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{A/B} a_B)$. Поэтому э. д. с. элемента (XXIII) равна:

$$E = E_1^\circ - \Delta\varphi^\circ_{AgCl} + \vartheta \lg (a_A a_{Cl^-} + K_{A/B} a_B a_{Cl^-})$$

или

$$E = E^\circ_{A/B} + 2\vartheta \lg (a_{\pm\,ACl} + K_{A/B} a_{\pm\,BCl}), \qquad \text{(IX.100)}$$

где сумма постоянных $E_1^\circ - \varphi^\circ_{AgCl}$ обозначена через $E^\circ_{A/B}$.

Уравнение (IX.100) позволяет с достаточной строгостью измерять активности (или концентрации) электролитов ACl или BCl.

Рассмотрим еще гальванический элемент без переноса, в котором мембрана разделяет два произвольных раствора, содержащих два электродноактивных равнозарядных иона, из которых ион A^+ будем считать основным, а ион B^+ — мешающим:

$$\mathrm{Ag}\,\left|\begin{array}{l}\text{Раствор 1 } (p_1)\\ \underline{\mathrm{AgCl}},\\ \mathrm{ACl}\ (a'_A),\\ \mathrm{BCl}\ (a'_B)\end{array}\right|\,\begin{array}{l}\text{Мембрана}\\ A^+,\ B^+\end{array}\,\left|\begin{array}{l}\text{Раствор 2 } (p_2)\\ \mathrm{ACl}\ (a''_A),\\ \mathrm{BCl}\ (a''_B),\\ \underline{\mathrm{AgCl}}\end{array}\right|\,\mathrm{Ag} \qquad \text{(XXIV)}$$

Э. д. с. этого элемента равна:

$$E = \Delta^{Ag}_{p_2}\varphi - \Delta^{Мб}_{p_2}\varphi + \Delta^{Мб}_{p_1}\varphi - \Delta^{Ag}_{p_1}\varphi + \Delta\tilde{\varphi}_д.$$

Используя уравнения (IX.61), (IX.87а) и (IX.92), получим:

$$E = \vartheta \lg \frac{a'_{ACl} + K_{A/B} a'_{BCl}}{a''_{ACl} + K_{A/B} a''_{BCl}} = 2\vartheta \lg \frac{a'_{\pm\,ACl} + K_{A/B} a'_{\pm\,BCl}}{a''_{\pm\,ACl} + K_{A/B} a''_{\pm\,BCl}}. \qquad \text{(IX.101)}$$

Для объяснения селективных свойств ионитовых мембран Шульц и Стефанова * рассмотрели вероятные механизмы переноса ионов в мембране: сольватационный, вакансионный, направленно диссоциационный. В случае первого механизма электричество через мембрану переносят свободные ионы. В этом случае

$$K_{A/B} = \exp\left[(\bar{\mu}^\circ_B - \bar{\mu}^\circ_A) - (\mu^\circ_B - \mu^\circ_A)/RT\right],$$

* *Стефанова О. К., Шульц М. М.* — Вестн. ЛГУ, 1971, № 4, с. 22; 1972, № 4, с. 80; 1976, № 4, с. 88.

т. е. электродная селективность не зависит от природы ионогенной группы, а определяется только энергией сольватации свободных противоионов средой ионита. Различие в энергиях сольватации для разных ионов может быть значительным для систем с жидкими ионитовыми мембранами.

Для вакансионного механизма переноса заряда в мембранах, в которых противоионы находятся в недиссоциированном состоянии, имеем:

$$K_{A/B} = \exp\left[\left(\bar{\mu}^{\circ}_{BR} - \bar{\mu}^{\circ}_{AR}\right) - \left(\mu^{\circ}_{B} - \mu^{\circ}_{A}\right)/RT\right].$$

Таким образом, при вакансионном механизме $K_{A/B}$ зависит от стандартных химических потенциалов соединений AR и BR и, следовательно, от энергии связи противоионов с R^- — ионогенными группами ионита.

Сущность направленного диссоциационного механизма заключается в том, что ионы, появляющиеся в результате диссоциации ионогенных групп, переходят в соседний слой не только по вакансиям, но и по междуузлиям, с последующим связыванием этих ионов в узлах.

IX. 8.2. Типы ионоселективных электродов *

Классификация ионоселективных электродов по типу мембраны предложена ИЮПАК (IUPAC — Международный Союз чистой и прикладной химии) в 1975 г.

I. Твердые мембраны.

1. *Гомогенные мембраны*: стеклянная, монокристаллическая, из сплава солей, спрессованная из порошков солей.
2. *Гетерогенные мембраны*: электродноактивное вещество введено в инертную матрицу.

II. Жидкие мембраны. В таких электродах водная фаза от неводной отделяется пористой диафрагмой.

1. Мембраноактивная частица — крупный анион например, алкилфосфорной кислоты $ROPO_2H$, тетра-*n*-хлорфенилборатный анион в органическом растворителе, несмешивающемся с водой; эти электроды обладают катионными функциями (Ca^{2+}, Ba^{2+}).
2. Мембраноактивная частица — крупный катион, например, катионы соли четвертичного аммониевого (фосфониевого, арсониевого) основания, комплексных солей переходных металлов; эти электроды обладают анионными функциями (ClO_4^-, BF_4^-, NO_3^-, Br^-, Cl^- и др.).
3. Электроды с мембраной на основе нейтральных лигандов (антибиотики, циклические и ациклические макромолекулы), например, K^+-электрод на основе валиномицина.

III. Особые электроды.

---

* См. подробней: *Лакшминаранайах Н.* Мембранные электроды. Пер. с англ./Под ред. А. А. Белюстина. Л.: Химия, 1979. 360 с.

1. *Газочувствительные электроды*, в которых используется газопроницаемая мембрана или воздушный зазор, а также индикаторный электрод.

2. *Ферментные электроды*, реагирующие на содержание ионов, образующихся в системе в результате протекания химической реакции. Если при этом химическое равновесие или стационарное состояние устанавливается быстро, то по потенциалу ИСЭ, чувствительного к образующимся ионам, можно судить о концентрации других участвующих в реакции веществ. Определяемым веществом может быть не только субстрат, но и сам фермент и его ингибиторы.

Для всех типов электродов мембранный потенциал определяется уравнением Никольского (IX.94), однако, коэффициент влияния имеет различный смысл.

Запишем уравнения для потенциала различных типов ИСЭ.

I. *Электроды с ионообменной мембраной с фиксированными зарядами* — стеклянный или на основе твердого ионита — см. уравнение (IX.94).

II. *Электроды на основе жидких ассоциированных ионитов*:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta(1-\tau)\lg\left(a_A + \frac{\bar{u}_B + \bar{u}_R}{\bar{u}_A + \bar{u}_R} K_{A-B} a_B\right) + \\ + \tau\vartheta \lg\left(a_A + \frac{\bar{u}_{BR}}{\bar{u}_{AR}} K_{AR-BR} a_B\right),$$

где R — символ аниона ионообменника; τ — параметр, равный

$$\tau = \frac{\bar{u}_R(\bar{u}_{BR}\bar{K}_{BR} - \bar{u}_{AR}K_{AR})}{(\bar{u}_A + \bar{u}_R)\bar{u}_{BR}\bar{K}_{BR} - (\bar{u}_B + \bar{u}_R)\bar{u}_{AR}K_{AR}};$$

$\bar{u}_A$, $\bar{u}_B$, $\bar{u}_{AR}$, $\bar{u}_{BR}$, $\bar{u}_R$ — подвижности соответствующих частиц в мембране; K_{AR-BR} — константа равновесия реакции обмена иона раствора на ион ассоциированной частицы в соответствии с уравнением: $B^+ + \overline{AR} \rightleftarrows \overline{BR} + A^+$; $\bar{K}_{AR}$ и $\bar{K}_{BR}$ — константы ассоциации; $\overline{A}^+ + R^- \rightarrow \overline{AR}$; $\overline{B} + \overline{R} \rightleftarrows \overline{BR}$.

Значение τ может изменяться от 0 до 1, что зависит от свойств растворителя и ионообменника. Селективность электрода с ассоциированной мембраной определяется отношением $(\bar{u}_{BR}/\bar{u}_{AR})K_{AR-BR}$ при $\tau = 1$ и значительной подвижности аниона R^-. При условии $\tau = 0$ и R^- — малоподвижен, т. е. $\bar{u}_R \ll \bar{u}_A$, $\bar{u}_B$, селективность определяется выражением: $K_{A/B} = K_{A-B}\bar{u}_B/\bar{u}_A$.

III. *Электроды с мембраной на основе мембраноактивных комплексонов.* В 60-х гг. были предложены для получения ИСЭ нейтральные комплексоны, способные связывать катионы щелочных (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) и щелочноземельных металлов (Ca^{2+}, Ba^{2+}), а также NH_4^+, NR_4^+. Эти катионы, попадая во внутреннюю полость молекул подобного соединения, удерживаются в ней прочными координационными силами с такими полярными группами, как амидные, эфирные, сложноэфирные. Такое комплексообразование часто является селективным для

тех или иных ионов (например, иона калия с валиномицином) в зависимости от числа и природы лигандных групп, а также от конформационных характеристик молекулы. Эти комплексоны (S) бывают макроциклическими (антибиотики, *полиэфиры Педерсена*) и ациклическими (*лиганды Симона*). При выводе уравнения для потенциала электродов с мембраной на основе нейтральных мембраноактивных комплексонов принимают, что через мембрану движутся только ионы одного знака заряда, например, катионы, и что можно пренебречь потоками свободных катионов по сравнению с потоками соответствующих комплексонатов (MS^+). Также принимается постоянство отношений коэффициентов активности и подвижностей переносчиков заряда. Для систем, содержащих катионы A^+ и B^+, с вышепринятыми допущениями, получают следующее выражение для электродного потенциала:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg (a_A + K_{AS/BS}\bar{u}_{BS}/\bar{u}_{AS}a_B) \qquad \text{(IX. 102)}$$

и

$$K_{A/B} = K_{AS/BS}\bar{u}_{BS}/\bar{u}_{AS},$$

где $\bar{u}_{AS}$ и $\bar{u}_{BS}$ — подвижности комплексных ионов AS^+ и BS^+, $K_{AS/BS}$ — константа равновесия реакции обмена: $B^+ + AS^+ \rightleftarrows BS^+ + A^+$.

IV. *Электроды с твердой моно- или поликристаллической мембранами.* Твердофазные электроды изготовляются из труднорастворимых кристаллических солей, например, LaF_3; AgA—Ag_2S (A^-—Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-); MS—Ag_2S (M—Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}).

Наиболее селективен монокристаллический лантанфторидный электрод. Потенциал этого электрода подчиняется уравнению Нернста (IX.47) в интервале концентраций F^--иона 10^0—10^{-6} M; селективность может быть охарактеризована возможностью определения активности ионов F^- при более чем 1000-кратных избытках других галоген-ионов, NO_3^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HCO_3^- и других анионов. Существенно мешают определению a_{F^-} только катионы, образующие комплексные соединения с фторидами (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Li^+, Th^{4+}) и анионы OH^-.

Сульфид серебра для электродов с твердой мембраной представляет собой универсальное вещество. С одной стороны, он явился основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой селективностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-}, с другой — оказался превосходной матрицей для поликристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов (халькогенидов) двузарядных металлов. В качестве приближенной меры коэффициента влияния твердых ИСЭ с мембраной из труднорастворимых солей принимают отношение произведений растворимости. Например, для иодидного электрода с мембраной, содержащей AgI, коэффициент влияния находящихся в растворе ионов A^- (Cl^-, Br^- и др.) равен:

$$K_{Y/A} = ПР_{AgI}/ПР_{AgA}. \qquad \text{(IX. 103)}$$

Кристаллические мембраны отличаются высокой селективностью, превышающей иногда селективность жидкостных электродов на несколько порядков. Так, посторонние ионы NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-} и многие другие, не дающие осадков с ионом серебра, практически не влияют на потенциал галогенидсеребряного мембранного электрода.

IX. 8.3. Стеклянные электроды

Стеклянные электроды — старейшие и наиболее распространенные ИСЭ. Начальная стадия их разработки связана с задачами измерения pH растворов. В 50-х гг. были разработаны и начали выпускаться в разных странах стеклянные электроды с металлическими фуикциями (Na^+, K^+, Ag^+ и др.).

В основе теории стеклянного электрода лежит представление, что стекло — это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором: $\overline{A}^+ + B^+ \rightleftarrows A^+ + \overline{B}^+$. Стекло рассматривается как твердый электролит. Поэтому стеклянный электрод должен подчиняться изложенной выше ионообменной теории мембранных электродов, которая первоначально и была разработана для этого электрода *.

Стекла, состоящие из оксидов кремния, натрия и кальция, обладают резко выраженным специфическим сродством к ионам H^+. Вследствие этого при соприкосновении с нейтральными или кислыми растворами (водными) солей натрия в поверхностном слое подобного рода стекол ионы Na^+ оказываются почти полностью замещенными на ионы H^+. Поэтому стеклянный электрод, содержащий мембрану из такого стекла, обладает преимущественно H^+-функцией. Потенциал стеклянного электрода, иными словами, э. д. с. элемента типа (XXII) со стеклянной мембраной должна подчиняться уравнению (IX. 98), которое принимает вид, если мешающие ионы Na^+:

$$E = E^\circ + \vartheta \lg (h + K_{H/Na} a_{Na}). \qquad \text{(IX. 104)}$$

Здесь коэффициент влияния ионов натрия очень мал, порядка 10^{-14}—10^{-12}, и поэтому уравнение (IX. 104) для всех растворов, кроме сильно щелочных, принимает форму:

$$E = E_H = E^\circ + \vartheta \lg h. \qquad \text{(IX. 105)}$$

В соответствии с этим стеклянный электрод широко применяют для измерения h в растворах (pH). Только в сильно щелочных растворах, в которых pH достигает значения 12 и выше, когда $h \ll K_{H/Na} a_{Na}$, электрод приобретает Na^+-функцию:

$$E = E_{Na} = E^\circ + \vartheta \lg K_{H/Na} + \vartheta \lg a_{Na^+}. \qquad \text{(IX. 106)}$$

---

* *Никольский Б. П., Белюстин А. А.* — ЖАХ, 1980, № 1, с. 2206.

Введение в состав стекла оксидов бария, цезия, лантана и замена оксидов натрия на оксид лития значительно расширяет интервал H^+-функции стеклянного электрода. В настоящее время имеется набор составов стекла, позволяющий проводить измерения pH со стеклянными электродами в интервале pH от —2 до 14 (и даже выше) и при температурах до 100—150 °С.

Введение в состав стекла оксидов алюминия и бора в сильной степени сокращает область H^+-функции стеклянного электрода ($K_{H/Na}$ — возрастает до значений 10^{-2}—10^0). Таким путем удалось создать ионоселективные стеклянные электроды для ионов Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Ag^+, Tl^+.

В аналитической химии и в других областях науки, а также в народном хозяйстве за последнее время нашли применение стеклянные электроды для измерения окислительных потенциалов растворов. Они позволяют контролировать ход процессов в микробиологической промышленности, в виноделии, при анализе сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, в анилинокрасочной промышленности и во многих других областях науки и техники.

В состав стекол, из которых изготавливаются такие электроды, входят оксиды железа или титана в разных степенях окисления. Они обуславливают электронный характер проводимости этих стекол. В подобных стеклах возможно равновесие между окисленной и восстановленной формами металла и электронами, подобно следующему: $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ или $FeSiO_3^+ + e \rightleftarrows FeSiO_3$. Такого рода процессы обеспечивают некоторую постоянную активность электронов в стекле. Поэтому электроды, мембрана которых изготовлена из такого специального стекла, ведут себя подобно электродам из инертных металлов. Их особенностью является нечувствительность к растворенным газам (кислороду, водороду), а также к веществам, отравляющим платиновый электрод.

IX. 8.4. Методы определения коэффициентов влияния ионов на потенциал ИСЭ

Впервые методы определения коэффициента влияния ионов на потенцил ИСЭ были разработаны * в 1937 г. на примере стеклянного электрода, чувствительного к ионам H^+. В основе различных методов лежит уравнение (IX. 98) для однозарядных ионов. Для систем, содержащих разнозарядные ионы, коэффициенты влияния определяют по полуэмпирическому уравнению (IX. 99).

Коэффициент $K_{A/B}$ может быть рассчитан по данным измерения э. д. с. элементов с мембраной, заключенной между двумя растворами электролитов, каждый из которых содержит или один электролит («чистые» растворы) или смесь двух электролитов (смешанные растворы). В соответствии с этим имеется две группы методов.

* *Никольский Б. П., Толмачева Т. А.* — ЖФХ, 1937, № 10, с. 504.

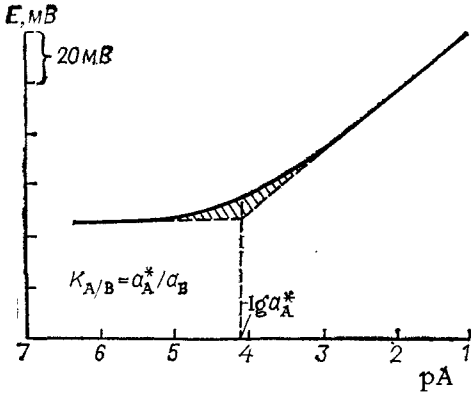


Рис. IX. 8. Определение коэффициента влияния при закрепленной концентрации влияющего иона.

I. *Методы определения коэффициента влияния на основе чистых растворов, один из которых содержит ионы* A+, *а другой — ионы* B+. Для определения применяют гальванический элемент типа (XXIV), в котором $a'_{BCl}=0$ и $a''_{ACl}=0$. Э. д. с. этого элемента следует уравнению (IX. 101), которое при принятых выше условиях принимает форму:

$$E=\vartheta \lg\left(a'_{ACl}/a''_{BCl}\right)-\vartheta \lg K_{A/B}$$

или

$$\lg K_{A/B}=\lg\left(a'_{ACl}/a''_{BCl}\right)-E/\vartheta. \qquad (IX.\,107)$$

Если оба раствора подобрать так, чтобы $a'_{ACl}=a''_{BCl}$, то:

$$\lg K_{A/B}=-E. \qquad (IX.\,108)$$

Этот метод называют методом *биионных потенциалов.*

II. *Метод определения с помощью смешанных растворов.* В методе при более строгих измерениях применяют элемент без переноса типа (XXIII), но можно применять и элемент типа (XXII) с переносом. Экспериментальный прием заключается в измерении э. д. с. элемента для серин исследуемых растворов, имеющих одинаковую активность электролита BCl и переменную (убывающую) активность основного электролита ACl. В соответствии с (IX. 100) кривая э. д. с. (рис. IX. 8) в правой части идет линейно с угловым коэффициентом ϑ, подчиняясь уравнению

$$E_A=E^\circ+\vartheta \lg a_{ACl}, \qquad (IX.\,109)$$

а при достаточно малых значениях a_{ACl}, когда $a_A \ll K_{A/B}a_B$, переходит в горизонтальную прямую, уравнение которой:

$$E_B=E^\circ+\vartheta \lg K_{A/B}+\vartheta \lg a_{BCl}, \qquad (IX.\,110)$$

где a_{BCl} = const по условиям опыта.

Если продолжить обе прямые до пересечения, то в точке пересечения $E_A=E_B$, и

$$\lg K_{A/B}=\lg a^*_{ACl}-\lg a_{BCl}, \qquad (IX.111)$$

где a^*_{ACl} — активность ACl в точке пересечения; a_{BCl} — постоянная активность BCl в растворе.

Так как далеко не всегда можно подобрать электроды для левой части схемы (XXIII), то часто пользуются элементом с переносом (XXII). Экспериментальная процедура не отличается от описанной выше. Расчет $K_{A/B}$ проводится на основании уравнения (IX.98), приводящему к равенствам типа (IX.109)—(IX.111), в которых вместо активностей электролитов ACl и BCl стоят активности ионов A^+ и B^+. Последние заменяют средними активностями электролитов или их концентрациями.

В разновидности II метода используют элемент типа (XXII), э. д. с. которого выражается уравнением (IX.98). Воспользуемся для рассмотрения стеклянным электродом, в котором $A^+ = H^+$ и $B^+ = Na^+$.

Для нахождения коэффициента влияния ионов Na^+ на H^+-функцию электрода поступают следующим образом. Сначала для обеспечения H^+-функции электрода в качестве исследуемого берут раствор с достаточно высокой концентрацией ионов H^+. Обычно используют буферные растворы с добавками хлорида натрия. Измеряют э. д. с. элемента. Затем измеряют э. д. с. в растворах NaOH, содержащих хлорид натрия, в такой концентрации, чтобы выполнялось условие $h \ll K_{H/Na} a_{Na}$. В том, что это условие выполнено, можно убедиться, изменяя концентрацию NaOH путем небольшого разбавления раствором NaCl, имеющим ту же концентрацию ионов натрия, что и разбавляемый раствор. Таким путем сохраняется постоянная концентрация и почти постоянная активность ионов Na^+ в растворе. Если указанное условие выполнено, то при таком разбавлении э. д. с. не должна изменяться. Измерив эту э. д. с., равную E_{Na}, мы можем вычислить коэффициент влияния по уравнениям (IX.105) и (IX.106): $E_H - E_{Na} = \vartheta \lg (h/a_{Na}) - \vartheta \lg K_{H/Na}$ или:

$$\lg K_{H/Na} = \lg (h/a_{Na}) + (E_{Na} - E_H)/\vartheta, \qquad \text{(IX.112)}$$

где h — активность ионов H^+ (средняя активность HCl) в первом (буферном) растворе; a_{Na} — активность ионов Na^+ (средняя активность хлорида натрия) во втором (щелочном) растворе.

В этом методе также можно пользоваться элементом без переноса (XXIII).

Главные источники погрешностей при определении коэффициентов влияния $K_{A/B}$:

зависимость коэффициентов активности ионов от состава растворов и неполное устранение диффузионных потенциалов на границе соприкосновеиия двух растворов с помощью солевого моста;

возможная энергетическая неравноценность ионов одного рода в мембране.

IX.8.5. Конструкции электродов

Конструкции электродов прежде всего определяются типом мембраны. В *твердых* электродах, как уже отмечалось, мембрана либо гомогенна (монокристалл, сплав солей, стеклянная

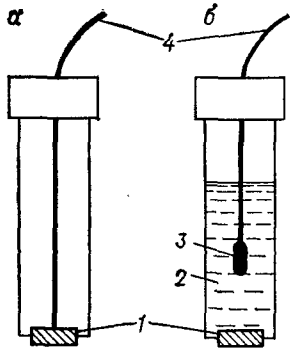


Рис. IX. 9. Электроды с твердой мембраной:
а — электрод с твердым внутреннм контактом; *б* — электрод со сравнительным электродом во внутреннем растворе электролита; *1* — ионоселективная мембрана; *2* — раствор электролнта; *3* — сравнительный электрод; *4* — проводник.

мембрана, мембрана, спрессованная из порошка соли), либо гетерогенна — кристаллическое вещество введено в инертную матрицу, придающую мембранам прочность. Твердую мембрану приклеивают к трубке из инертного материала (поливинилхлорид, полистирол, стекло и т. д.). Внутрь трубки заливают стандартный раствор с постоянной концентрацией иона, относительно которого обратим электрод, и вставляют внутренний вспомогательный электрод (рис. IX. 9).

В основе ИСЭ *жидкостного* типа лежат мембраны, электродноактивное вещество которых растворено в органическом растворителе, не смешивающемся с водой (рис. IX. 10, *а*). Можно пользоваться конструкцией без каких-либо перегородок в контакте жидкой мембраны с водным раствором (рис. IX. 10, *б*). В данной конструкции водная фаза наслаивается на органическую. Для практики такая конструкция непригодна и может быть использована для научных целей: из-за большого слоя органического раствора электрод имеет высокое сопротивление, а потенциал его устанавливается медленно.

В промышленном оформлении жидкостных электродов фирмы Orion принята конструкция (рис. IX. 10, *в*), в которой органической жидкостью заполнены миллипоры ($\varnothing \approx 0{,}1$ мкм) тонкого (0,076 мм) диска. Если диск изготовлен из материала, обладающего гидрофобными свойствами, то органическая жидкость легко проникает в поры из резервуара. Центральная камера электрода заполнена стандартным водным раствором электролита, в котором находится вспомогательный электрод.

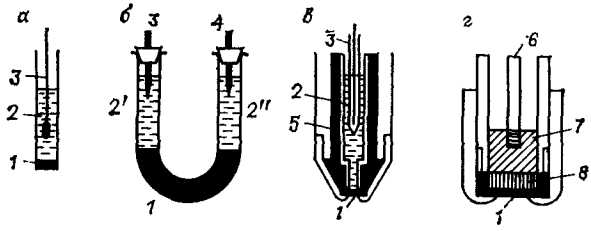


Рис. IX. 10. Типы жидкостных электродов:
а — электрод с пористой мембраной, пропитанной жидким ионообменником *1*, с внутренним раствором *2* и внутренним сравнительным электродом *3*; *б* — электрод с непосредственным контактом между органической и водной фазами с жидкой мембраной *1*, со сравнительным внешним *4* и внутренним *3* электродами, с внутренним *2'* и исследуемым *2''* растворами; *в* — электрод фирмы Orion с мембраной *1*, насыщенной жидким ионообменником, которым также заполняется пространство *5*, с внутренним раствором *2* и вспомогательным электродом *3*; *г* — селектрод с жидкой мембраной с чувствительной поверхностью *1* и контактом из нержавеющей стали *6*; *7* — гидрофобизированный графит; *8* — пористый графит.

Жидкостный мембранный электрод этой конструкции обладает всеми преимуществами электродов с твердыми мембранами и, кроме того, способен выдержать давление более 0,1 МПа (1 ат) без механического разрушения мембраны или вытеснения из нее органической жидкости. Для такого типа электродов равновесное значение потенциала устанавливается быстро; смещение его во времени невелико, и он хорошо воспроизводится. Электроды имеют длительный срок жизни при периодической перезарядке жидким ионитом.

Осложнения при работе с жидкостными электродами с диафрагмами из различных пористых материалов обусловлены главным образом постепенным растворением органического ионообменника во внешнем растворе. Кроме того, не просто достичь полного заполнения пор диафрагмы органическим раствором. Эти трудности удалось преодолеть, когда были разработаны так называемые пленочные электроды, в которых мембрана представляет собой полимерную пластифицированную пленку с введенным в нее раствором жидкого ионита или хелата в органическом растворителе, несмешивающемся с водой. Этот растворитель одновременно служит и пластификатором.

В пленочных электродах в качестве матрицы чаще всего используют поливинилхлорид, однако, применяют и другие материалы, в частности, ацетилцеллюлозу.

Большие преимущества имеют электроды с твердым внутренним контактом между мембраной и металлическим токоотводом. Эти электроды не имеют внутреннего жидкостного заполнения. Твердый металлизированный контакт впервые был применен к стеклянным электродам. Затем были разработаны также электроды с металлическим внутренним контактом, содержащие мембраны из сульфидов и галогенидов тяжелых металлов. Сюда относятся конструкции электродов, мембраны которых получаются прессованием соосажденных солей Ag_2S и сульфидов тяжелых металлов или Ag_2S и галогенидов серебра.

Основная трудность в создании твердых внутренних контактов мембраны с металлическим проводником без внутреннего заполнения ИСЭ заключается в следующем. В большинстве мембран носителем электрического тока являются ионы, а в металлах — электроны. Поэтому необходимо создать на границе соприкосновения мембраны с металлическим токоотводом такое устройство, которое обеспечит смену ионного носителя электричества тока на электронный. При этом должно быть обеспечено условие, чтобы между мембраной и токоотводом устанавливалась устойчивая и воспроизводимая разность электрических потенциалов. Функцию такого устройства выполняет обратимая окислительно-восстановительная реакция (электродная реакция) типа $M^{z+} + z_+e \rightleftarrows M$, где M^{z+} — ион, переносящий ток в мембране; M — продукт его восстановления, например, атомы

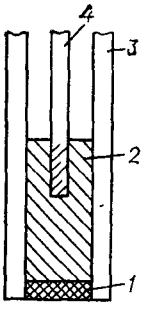


Рис. IX. 11. Селектрод с твердой мембраной:
1 — электродноактивный материал; *2* — пористый графит; *3* — тефлоновый корпус; *4* — контакт из нержавеющей стали.

металла или ионы в меньшей степени окисления. Важнейшими условиями протекания этой реакции являются:

буферность системы, т. е. устойчивость активности (или химических потенциалов) всех участников этой реакции при прохождении тока во время измерения э. д. с.;

обратимость реакции;

достаточная скорость реакции для того, чтобы равновесие системы не смещалось при прохождении тока в процессе измерения.

При этих условиях между мембраной и металлическим проводником (токоотводом) устанавливается постоянная разность потенциалов, которая войдет в константу E° (уравнение (IX.94)] или E° [уравнение (IX.98)].

Интересный и оригинальный вариант конструкции электродов с твердым контактом носит название *селектрода* (рис. IX.11). Он содержит цилиндрический стержень, спрессованный из пористого графита, гидрофобизированного тефлоном, который вставлен в тефлоновую трубку; последняя служит корпусом электрода. Порошкообразное электродноактивное вещество втирается в графитовую поверхность. Поверхность мембраны полируют вручную. Контакт с внешней цепью осуществляется электроизолированной проволокой из нержавеющей стали, которая ввинчивается в графитовый стержень. Селектроды содержат различные электродноактивные вещества и получены с функциями различных катионов и анионов.

IX.8.6. Определение активности (концентрации) ионов

Определение активности ионов — показателя активности pA — и концентрации с помощью ИСЭ сводится к измерению э. д. с. гальванического элемента типа (XXII), составленного из индикаторного электрода, селективного по отношению к определяемому иону A^{z_A} ($z_A > 0$ для катиона и $z_A < 0$ в случае аниона) и погруженного в исследуемый раствор, и из сравнительного электрода, потенциал которого известен. Иногда в элемент (XXII) включают солевой мост, если раствор в электроде сравнения имеет достаточно высокую концентрацию хлорида калия. Тогда этот раствор и служит солевым мостом *.

* Хотя солевой мост не гарантирует полное элиминирование диффузионного потенциала, его широко применяют, так как он все-таки значительно уменьшает диффузионный потенциал, доводя его значение до возможного минимума. Если нельзя применить солевой мост в виде хлорида калия, то пользуются концентрированными растворами нитрата аммония или трихлорацетата лития.

Если нет мешающего действия других ионов $\left(a_A \gg \sum_i K_{A/i} a_i\right)$, то из (IX.95а) получаем:

$$E = E^\circ + (\vartheta/z_A) \lg a_A. \qquad \text{(IX.113)}$$

По этому уравнению можно рассчитать активность ионов a_A, если известно значение константы E°, которая может несколько меняться во времени. Ее находят из калибровочной прямой электрода, т. е. из экспериментально точно установленной зависимости E от $-\lg a_A$ или от $-\lg c_A$. По этой же калибровочной прямой определяют экспериментальный угловой коэффициент, который может немного отличаться от теоретического ϑ из-за того, что не все необходимые условия строго соблюдены.

Для построения калибровочной прямой проводят ряд измерений э. д. с. элемента (XXII), применяя серию растворов с различной, точно известной активностью (или концентрацией) иона A^{z_A}. Так получают зависимость $E = E(-\lg a_A)$, если определяют активность ионов А [или $E = E(-\lg c_A)$, если измеряют концентрацию тех же ионов]. Значение E на этом графике, соответствующее абсциссе $\lg a_A = 0$ ($\lg c_A = 0$), равно E°_A (или E°_c).

Из уравнения (IX.113) получают уравнения (IX.114) и (IX.115), по которым рассчитывают активность или концентрацию ионов А:

$$\lg a_A = z_A (E - E^\circ)/\vartheta \qquad \text{(IX.114)}; \qquad \lg c_A = z_A \left(E - E^\circ_c\right)/\vartheta. \qquad \text{(IX.115)}$$

При более точных измерениях рационально применить несколько иную процедуру. Составляют гальванический элемент типа (XXII) с исследуемым раствором и измеряют его э. д. с. Для этого элемента подбирают такой ИСЭ, который вполне обратим к иону А и имеет достаточно низкие коэффициенты влияния для всех присутствующих в растворе ионов, чтобы выполнялось условие $a_A \gg \sum_{i=2}^{l} K_{A/i} a_i$. Затем исследуемый раствор в элементе заменяют стандартным раствором, для которого точно известна активность $a_{A\,ст}$ (или концентрация $c_{A\,ст}$), и измеряют э. д. с. $E_{ст}$. По уравнению (IX.99) при отсутствии влияния мешающих ионов:

$$E - E_{ст} = (\vartheta/z_A) \lg a_A - (\vartheta/z_A) \lg a_{A\,ст},$$

отсюда:

$$\lg a_A = \lg a_{A\,ст} + z_A (E - E_{ст})/\vartheta, \qquad \text{(IX.116)}$$

В тех случаях, когда нужно измерить концентрацию иона A^{z_A}, можно применить уравнение (IX.99) при условии $a_A \gg \sum_{i=2}^{l} K_{A/i} a_i$ в форме:

$$E = E^\circ + (\vartheta/z_A) \lg \gamma_{cA} + (\vartheta/z_A) \lg c_A = E^\circ_c + (\vartheta/z_A) \lg c_A,$$

где $\gamma_{c\,A}$ — коэффициент активности ионов А и $E^\circ_c = E^\circ + (\vartheta/z_A) \lg \gamma_{cA}$.

Стандартный раствор необходимо готовить так, чтобы его ионная сила, а также общий состав были, по-возможности, близки к ионной силе и составу исследуемого раствора. При этом условии γ_A можно считать почти одинаковым в обоих растворах. Тогда концентрацию ионов в исследуемом растворе можно найти по уравнению, аналогичному (IX. 116):

$$\lg c_A = \lg c_{A\,ст} + z_A(E - E_{ст})/\vartheta. \qquad \text{(IX 117)}$$

Существенно то, что относительная точность определения активности и концентрации во всем рабочем интервале функционирования электродов остается постоянной, так как зависимость между э. д. с. и активностью является логарифмической. Поэтому в очень разбавленных растворах определение активности и концентрации ионов осуществляется с той же относительной точностью, что и в более концентрированных растворах при условии одинаковой воспроизводимости потенциалов.

IX. 9. УСЛОВИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

До сих пор при обсуждении зависимости потенциалов обратимых электродов от состава раствора мы не касались вопросов кинетики и механизма процессов на границе электрод — раствор. Описание электродных процессов составляет предмет рассмотрения в курсе электрохимии, а потенциометрические измерения проводят в условиях протекания малых токов в измерительной цепи (и, следовательно, через границу электрод — раствор). Поэтому термодинамический подход к обсуждению основ потенциометрии является традиционным, тем более, что большинство надежных термодинамических данных, характеризующих химические реакции в растворах, получено методом э. д. с. Однако изучение конкретных электродов на самом деле очень редко удается провести без привлечения сведений о кинетике электродных процессов.

Напомним, что введение понятия об обратимом электроде основывалось на требованиях, относящихся к кинетике и механизму процессов на электроде: единственная реакция должна определять прохождение электрического тока через границу электрод — раствор при любом направлении его во внешней цепи, и скорость этой реакции должна быть достаточно большой, чтобы избежать трудностей при измерениях и обеспечить быстрое установление равновесного состояния как при включении электродов в измерительную цепь, так и при изменении состава раствора.

Если экспериментально удается подтвердить справедливость уравнений типа (IX. 46) и (IX. 48), то названные требования выполняются и электрод можно рассматривать как обратимый. Но и в этом случае важно представлять, в каком концентрационном интервале по частицам-участницам электродного про-

цесса следует ожидать сохранения обратимости. Уже с качественных позиций можно предвидеть осложнения, связанные с уменьшением концентрации электродноактивных частиц в гальваническом элементе: скорость электродных реакций будет уменьшаться, при этом роль возможных параллельных процессов с участием примесей, имеющихся и в растворе и на электроде, будет возрастать.

Еще более сложные вопросы возникают, если подтвердить экспериментально обратимость гальванического элемента не удастся даже при высоких концентрациях электродноактивных частиц. Здесь в первую очередь необходимо установить, каковы механизм электродных реакций и факторы, определяющие их скорость. Кроме того, следует считаться с чистотой раствора, физическим состоянием электрода, состоянием его поверхности, а также быть уверенным, что конструкция электрода обеспечивает оптимальные условия его работы.

Рассмотрим поэтому кратко некоторые сведения о кинетике процессов на электродах с тем, чтобы уточнить особенности электродов, обсуждавшихся в разд. IX.5—IX.8, и концентрационные границы их обратимости.

Равновесное состояние на границе электрод — раствор, как и другие гомогенные и гетерогенные равновесия, имеет динамический характер, поэтому его можно описывать не только электродным потенциалом, но и компенсирующими друг друга токами, поддерживающими определенное электрическое состояние электрода по отношению к раствору. Абсолютное значение силы такого тока при равновесном потенциале электрода, отнесенное к единице поверхности, называют *плотностью тока обмена* $j_0 = |\vec{j}| = |\overleftarrow{j}|$ (в А/см^2) или просто током обмена.

Динамический характер электродного равновесия подтверждается опытами с использованием радиоактивных индикаторов. Так, если в металлический цинк (электрод 1-го рода, металлический цинк в растворе соли цинка) введена радиоактивная метка ^{65}Zn, то через некоторое время эту метку можно обнаружить в растворе, хотя растворения цинка за этот промежуток времени установить не удается. Данные по накоплению ^{65}Zn в растворе можно использовать для определения скорости электродной реакции $Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$. Точно также, если в системе водородного электрода в раствор введено некоторое количество D_2O, то в газовой фазе обнаруживаются молекулы D_2 наряду с H_2. Но чаще всего сведения о механизме и кинетике электродных процессов получают в электрохимических опытах, связанных с нарушением равновесного состояния на границе электрод — раствор за счет использования внешнего источника напряжения.

Схема для проведения одного из вариантов электрохимического эксперимента — изучение стационарных поляризационных кривых — изображена на рис. IX.12. На этой схеме, кроме

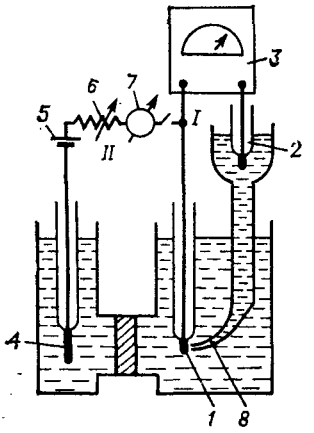


Рис. IX. 12. Схема для проведения поляризационных измерений:
1 — изучаемый электрод; *2* — сравнительный электрод; *3* — милливольтметр (потенциометр); *4* — вспомогательный электрод; *5* — источник напряжения; *6* — сопротивление; *7* — гальванометр; *8* — солевой мост.

обычной для потенциометрических измерений цепи *I*, состоящей из изучаемого электрода *1*, сравнительного электрода *2*, высокоомного милливольтметра (или потенциометра) *3*, имеется еще цепь *II*, позволяющая задавать поляризующий ток i через границу электрод — раствор. В цепь *II* включены вспомогательный электрод *4*, источник постоянного напряжения *5*, переменное сопротивление *6* и гальванометр *7*. Для сведения омического падения напряжения iR_p до минимума в слое раствора между изучаемым электродом и сравнительным электродом конец солевого моста *8* подведен непосредственно к электроду.

За счет поляризующего тока в цепи *II* потенциал электрода *1* начнет смещаться и в цепи *I* регистрируется новое значение E_1'. Полученные при разных значениях и полярностях i сдвиги э. д. с. $\Delta E = E_1' - E_1$ (E_1 — э. д. с. в условиях отсутствия, поляризующего тока) позволяют построить стационарные поляризационные кривые для изучаемого электрода и использовать их для нахождения кинетических характеристик и механизма электрохимического процесса.

На рис. IX. 13 приведены стационарные поляризационные кривые водородного и кислородного электродов в растворе 1 *М* кислоты при парциальном давлении газа 1 атм (растворимости O_2 и H_2 примерно равны и составляют $\approx 10^{-3}$ *М*). По виду эти кривые существенно различаются: поляризующие токи 10^{-6} А·см$^{-2}$ приводят для кислородного электрода к ΔE более 300 мВ; для водородного электрода соответствующая величина не превышает 1 мВ. Причем, если увеличить интенсивность перемешивания раствора, то ΔE для водородного электрода станут еще меньше, а на поляризационные характеристики кислородного электрода в выбранном интервале поляризующих токов интенсивность перемешивания практически не влияет. Такие же поляризационные зависимости как у водородного электрода наблюдаются в тех случаях, когда наиболее медленной стадией электродного процесса является перенос электрохимически активных частиц. Он определяется скоростью массопереноса (молекулярная диффузия, конвекция и миграция ионов под влиянием электрического поля в растворе) между толщей раствора и приэлектродным слоем.

У кислородного электрода величина ΔE связана с малой скоростью реакций присоединения (отдачи) электрона на гра-

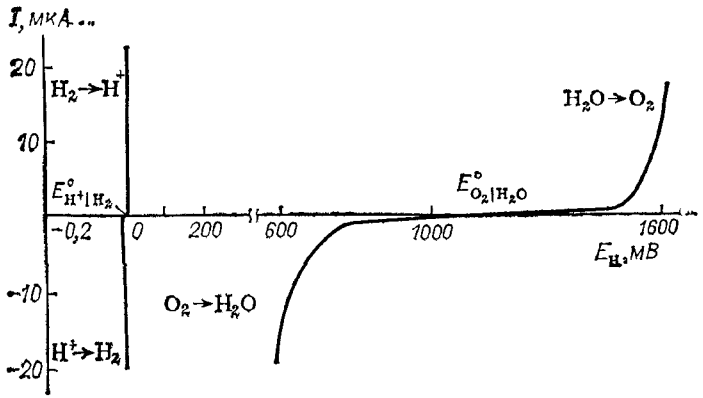


Рис. IX. 13. Стационарные поляризационные кривые для кислородного и водородного электродов на платине.

нице электрод — раствор, т. е. замедлена собственно электрохимическая стадия.

Для количественных оценок удобно воспользоваться самыми начальными участками стационарных поляризационных кривых ($\Delta E < 10$ мВ). Такие участки обычно линейны и для них справедливы соотношения:

при замедленности собственно электрохимической стадии —

$$\Delta E = (RT/zF\, j_0)\, j; \qquad \text{(IX. 118а)}$$

при замедленности стадии диффузии —

$$\Delta E = (RT/zF\, |j_{пр}|)\, j, \qquad \text{(IX. 118б)}$$

где $j_{пр}$ — предельный ток, пропорциональный скорости реакции, которую может обеспечить диффузионный перенос электрохимически активных частиц к (или от) поверхности электрода при заданном гидродинамическом режиме в растворе и большом избытке постороннего электролита, ионы которого не участвуют в электродных реакциях (последнее позволяет не учитывать миграцию ионов, реагирующих на электроде).

Первый сомножитель в правой части соотношений (IX. 118) имеет размерность сопротивления; он определяет то сопротивление, которое возникает за счет ограниченной скорости либо собственно электрохимической стадии, либо диффузии электродноактивных частиц. Полученные экспериментально значения поляризационных сопротивлений составили для кислородного электрода 10^7 Ом (это соответствует $j_0 \approx 10^{-9}$ А·см$^{-2}$), для водородного — 10^2 Ом.

Не обсуждая детально поляризационные кривые, постараемся оценить, к каким различиям в электродных характеристиках ведет разная скорость реакций на границе электрод — раствор.

Во-первых, для потенциометрических измерений с кислородным электродом, как это следует из рис. IX. 13 и формулы

(IX.118а), необходимо использовать приборы, у которых сила рабочего тока не превышает 10^{-11} А (pH-метры, иономеры). В противном случае добавочная величина ΔE искажает результаты измерений.

Во-вторых, время t установления равновесного потенциала кислородного электрода велико, что само по себе может служить препятствием к его использованию. При подсчете t необходимо учитывать, что электрический заряд электрода воздействует на ионы раствора, находящиеся в непосредственной близости от межфазной границы, в результате чего возникает обкладка так называемого двойного электрического слоя (ДЭС) экранирующая заряд электрода. ДЭС можно рассматривать как плоский конденсатор с расстоянием между обкладками порядка атомных размеров. Для жидкого ртутного электрода дифференциальная емкость ДЭС (C) составляет 20—40 мкФ·см$^{-2}$, для твердых металлических электродов это значение не столь определенно (различия в шероховатости, адсорбции и т. д.). Примем, что C равно нескольким десяткам мкФ·см$^{-2}$ и оценим время установления равновесного потенциала по формуле, определяющей время заряда (разряда) электрического конденсатора с емкостью C через сопротивление R : $t = kRC$.

При разумных требованиях к точности измерений k надо принять равным трем и t для кислородного электрода, имеющего $R = 10^7$ Ом, будет равно $3 \cdot 10^7 \times 50 \cdot 10^{-6} = 1500$ с. Таким образом, при смене состава раствора или при подключении электрода в измерительную цепь каждый раз будет требоваться примерно 30 мин для установления равновесного потенциала.

В-третьих, и это самое главное, при низкой скорости электродного процесса большое значение начинают приобретать электрохимически активные примеси в растворе. При высоком окислительном потенциале оксред-системы $O_2|H_2O$ многие восстановители, в том числе большинство органических веществ, приобретают электрохимическую активность на платине. Обычный уровень концентрации примесей в растворе, на который следует ориентироваться, составляет 10^{-7} M, а их максимальный вклад в кинетику электродного процесса (в данном случае это параллельно протекающее окисление органических веществ или других восстановленных форм на электроде) достигает $5 \cdot 10^{-9}$ А·см$^{-2}$. Это значение сравнимо с током обмена кислородного электрода на платине и понятно, что обратимый кислородный электрод можно реализовать, либо снизив до 10^{-9}—10^{-10} M, концентрацию электрохимически активных примесей, либо существенно увеличив скорость основной электродной реакции. Реальность обоих путей была доказана экспериментально: концентрацию примесей удавалось уменьшить путем длительного предварительного электролиза раствора. Некоторые материалы более активно, чем платина, катализируют электронный обмен в системе $O_2|H_2O$, и потому более пригодны для создания обратимого кислородного электрода.

Совсем по-другому выглядят количественные оценки для водородного электрода, у которого скорость электродного процесса лимитируется диффузией: рабочий ток измерительного прибора 10^{-7} А не вызывает заметной поляризации; равновесные значения потенциала должны устанавливаться практически мгновенно как при подключении электрода, так и при смене состава раствора *; парциальное давление водорода может быть уменьшено до 10,1 гПа (10^{-2} атм) без нарушения обратимости электрода.

В рассмотренном примере с кислородным электродом, как и для многих других электродных систем, нарушение двух обязательных требований к обратимому электроду имеет фактически одну причину: из-за малых токов обмена появляется возможность протекания параллельных реакций с участием примесей. Но так происходит не всегда. Если снять стационарные поляризационные кривые для цинкового электрода в растворах солей цинка при $pH < 3$, то легко убедиться, что скорости реакций на электроде не сильно отличаются от тех, что были установлены для водородного электрода. Однако в потенциометрических опытах подтвердить справедливость уравнения (IX.47) не удается.

Из-за низкого значения стандартного потенциала цинкового электрода ($E^\circ = -760$ мВ), катодное направление электродного процесса связано не только с восстановлением Zn^{2+}, но и с побочной реакцией восстановления H^+. Для получения обратимого цинкового электрода надо свести к минимуму побочный процесс.

Один из возможных путей для этого — увеличение pH растворов, но здесь возможности ограничены из-за гидролиза солей цинка. Другой путь — амальгамирование цинкового электрода и за счет этого снижение скорости катодного выделения водорода. Этот путь оказывается наиболее эффективным для получения обратимого цинкового электрода 1-го рода.

В соответствии с конкретизацией требований к обратимому электроду можно сделать несколько дополнений к сведениям, изложенным в разд. IX.6—IX.8. У электродов 1-го рода, кроме названных причин, ответственных за поляризацию (замедленность стадий переноса в растворе или собственно электрохимической стадии), может возникнуть еще одна — замедленное образование зародышей кристаллизации на металлах. Например, для реакции $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ значение ΔE вблизи равновесных потенциалов серебряного электрода определяется замедленностью стадии кристаллизации. При работе с металлическими электродами и в кинетических, и в потенциометрических опытах

* Реальный водородный электрод не обладает таким высоким быстродействием (равновесные потенциалы устанавливаются через 1—3 мин после смены раствора), но это определяется другими причинами: требуется время для насыщения раствора водородом, платиновая чернь имеет поры, в которых раствор заменяется медленно и т. д.

часто возникают осложнения, связанные с трудностью получения воспроизводимой по свойствам поверхности. Поэтому прибегают к обновлению поверхности металла, обычно с помощью электролиза из подходящего электролита.

Чем более активен металл, тем больше вероятность протекания на нем двух побочных процессов: катодного восстановления кислорода и выделения водорода. Как это отмечалось в связи с цинковым электродом, переход к амальгамам существенно расширяет возможность получения обратимых электродов 1-го рода. Здесь, однако, приходится иметь в виду, в первую очередь для амальгам щелочных металлов, что побочные процессы все же идут, хотя и с малой скоростью: электроды растворяются и состав раствора меняется.

Электроды 2-го рода, например, хлорсеребряный, могут быть изготовлены по-разному. В разд. IX.6.4 речь шла о серебряной проволоке, погруженной в насыщенный раствор хлорида серебра. В другом способе изготовления этого электрода на серебряную проволоку в определенном режиме электролитически наносится осадок хлорида серебра, не имеющий сквозных пор и потому изолирующий серебро от непосредственного контакта с раствором. Полученное термодинамически уравнение (IX.61) справедливо, независимо от способа изготовления хлорсеребряного электрода, но для электрода с электролитическим осадком хлорида серебра примеси в растворе меньше искажают обратимость, поэтому динамические характеристики лучше. Большое значение при этом приобретает характер проводимости соли, нанесенной на поверхность металла.

Беспористые гальванические осадки с высоким уровнем ионной проводимости (ионов серебра для галогенсеребряных электродов) по механизму электродного процесса перестают отличаться от соответствующих мембранных систем (см. разд. IX.8.2). В этой связи интересно отметить, что, несмотря на низкие значения стандартных потенциалов галогенсеребряных электродов 0,222 В — для AgCl|Ag; 0,071 В — для AgBr|Ag — 0,152 В для AgI|Ag, влияния побочного процесса восстановления кислорода (и некоторых других окислителей) для этих электродов учитывать не нужно.

Для оценки границ применения обратимых оксред-электродов важными являются следующие положения.

1. В соответствии с выводом уравнения (IX.46) для всех инертных материалов с электронным характером проводимости (платина, золото, графит и т. д.) в растворах оксред-систем должен устанавливаться один и тот же равновесный потенциал. Действительно, имеется группа систем, для которых выбор инертного материала не имеет решающего значения. Различия в свойствах электродных материалов проявляются лишь по отношению к конкурирующему влиянию примесей и, следовательно, на нижнем уровне концентраций оксред-компонентов. Этот уровень, в соответствии с ранее сделанными для кислородного

электрода оценками, составляет в растворах без специальной очистки 10^{-5}—10^{-6} М.

Но существует и другая большая группа оксред-систем, для которых расхождение в потенциалах разных инертных материалов достигает сотен милливольт. Их отличительная черта — низкая скорость реакций электронного обмена и в растворах, и на электродах; в качестве примера уже назывались системы $O_2|H_2O$, $MnO_4^-|Mn^{2+}$. В последних для реализации обратимого электродного процесса необходимо, чтобы металл выполнял функции катализатора электронного обмена. Благодаря особенностям электронной структуры, способности адсорбировать многие вещества платина в качестве катализатора выделяется среди металлов. С ее помощью удалось создать много обратимых оксред-электродов. Но не во всех случаях каталитическая активность этого металла оказывается достаточной, в этом мы убедились на примере кислородного электрода.

II. Получение обратимых оксред-электродов, анализ их действия в рамках выполнимости уравнений (IX.46) и (IX.48), как уже неоднократно отмечалось, предполагает достижение равновесного состояния в растворе и на электроде. Но для многих реакций взаимодействие между компонентами разных оксред-систем происходит медленно и в приемлемые промежутки времени равновесия не достигаются. Характерным и очень важным примером являются реакции с молекулярным кислородом. Если произвести расчеты равновесных концентраций в соответствии со стандартными потенциалами систем так, как это сделано в разд. IX.5, то окажется, что ни Br^-, ни I^-, ни Fe^{2+} и гидрохинон не могут присутствовать в контакте с кислородом воздуха.

На самом деле из-за кинетического торможения реакций окисления молекулярным кислородом растворы, содержащие названные ионы, остаются стабильными на воздухе и даже используются в аналитической практике. На платиновом электроде без специальной защиты растворов достигаются равновесные потенциалы в системах $Br_2|Br^-$, $I_2|I^-$, $Fe^{3+}|Fe^{2+}$, хинон-гидрохинон. Эти потенциалы характеризуют частные равновесия оксред-компонентов каждой из систем с электродом, но не отражают в термодинамическом отношении окислительно-восстановительное состояние раствора. Малая скорость электродного процесса для кислородного электрода на платине, которая является препятствием достижения обратимости этого электрода, в случае других оксред-систем является положительным фактором, необходимым условием функционирования соответствующих электродов.

Если бы ток обмена на платине в системе кислородного электрода оказался равным 10^{-7}—10^{-6} А·см$^{-2}$, т. е. на 2—3 порядка выше, чем на самом деле, обратимость электродного процесса для многих оксред-электродов была возможна только в ячейках, защищенных от попадания в них кислорода. Но и тот малый ток обмена, который характерен для кислородного элек-

трода на платине, в ряде случаев оказывается все же достаточным для нарушения обратимости процесса.

Особенно это относится к измерениям в системе с низкими значениями стандартных окислительных потенциалов, где в соответствии с рис. IX. 13 скорость восстановления O_2 оказывается уже большой ($E_н < 600$ мВ).

Ситуация, складывающаяся в растворе и на электроде, когда равновесие между компонентами оксред-систем не достигается, относится не только к реакциям взаимодействия с кислородом. Имеется много других примеров, когда для реализации частных равновесий между электродом и компонентами определенной оксред-системы большое внимание следует уделять выбору инертного материала электрода. В частности, установлено, что электронопроводящие стекла, стеклообразный углерод оказываются в некоторых измерениях предпочтительней платины, благодаря своей низкой каталитической активности в реакциях электронного обмена.

Кинетика мембранных электродов пока мало изучена. К этому есть объективные причины: мембранные электроды имеют значительные омические сопротивления; например, для стеклянных электродов они достигают 10^8—10^9 Ом. На этом фоне выделить поляризационное сопротивление на границе электрод — раствор чрезвычайно трудно. Однако имеются данные в пользу того, что скорость ионообменных реакций в большинстве случаев большая, она не должна быть лимитирующим фактором при установлении равновесия.

Для мембранных систем особое значение, как следует из уравнения (IX.94), приобретают данные, относящиеся к подвижности ионов в поверхностных слоях мембран, находящихся в контакте с растворами. Мембранный электрод имеет тем более широкие концентрационные границы обратимости по отношению к ионам определенного вида, чем прочнее эти ионы связываются мембраной по сравнению с другими ионами, находящимися в растворе, и чем больше их относительная подвижность в мембране.

Здесь следует отметить, что для твердых мембран названные требования находятся в противоречии и удовлетворить их трудно, поэтому большинство мембранных электродов имеют ограниченные области обратимости (низкую селективность). Например, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связываются поверхностными слоями стекла гораздо прочнее, чем однозарядные Na^+ и K^+, но при этом становятся практически неподвижными, и стеклянных электродов с удовлетворительной функцией двузарядных катионов получить не удается. Лишь для ионов H^+ высокая избирательность их поглощения стеклом не сопровождается потерей подвижности, причиной чего могут служить особые механизмы переноса протонов в твердых телах. В силу отмеченного обстоятельства стеклянные электроды с водородной функ-

цией имеют наибольшую селективность среди твердых мембранных электродов.

У жидких мембран на основе ионообменников и нейтральных переносчиков активные центры, нейтральные и заряженные комплексы сохраняют способность к перемещению, поэтому ограничения в селективности, связанные с подвижностью, в значительной мере отпадают. Электродное поведение таких мембран можно предсказать с помощью констант экстракции (констант ионного обмена).

Отметим еще одну особенность мембранных электродов. При переходе от функции одного иона к функции другого, например, при замене ионов Li^+ в поверхностных слоях стекла на ионы H^+ из раствора, необходимо учитывать две реакции: обмен ионов H^+ между раствором и стеклом $H^+_р \rightleftarrows H^+_{ст}$ и выход ионов Li^+ из стекла в обмен на поглощенное количество ионов водорода: $H^+_{ст} \longrightarrow Li^+_р$. Со второй реакцией связано продвижение фронта ионного обмена вглубь стекла; по сравнению с первой ее следует рассматривать как побочную, нарушающую обратимое поведение стекла в качестве электрода с водородной функцией. Чем глубже продвигается фронт ионного обмена, тем меньше скорость выхода лития из стекла, тем больше электрод удовлетворяет определению обратимого. Для достижения равновесных потенциалов при смене функции мембран требуются значительные интервалы времени (часы). Перед началом работы с мембранными электродами рекомендуется вымачивать их в чистом растворе потенциалоопределяющего иона, чтобы снять «память» об использовании их в других растворах, в которых конкурирующие ионы могли проникать в мембрану.

IX. 10. ИЗМЕРЕНИЕ СРЕДНЕГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ Э. Д. С.

Метод э. д. с. наиболее прост экспериментально и обеспечивает высокую точность определения среднего коэффициента активности. Определение производят с помощью гальванических элементов без жидкостного соединения, составленных из полуэлементов, обратимых к ионам электролита. Отсюда — и ограничения метода, поскольку обратимые полуэлементы имеются для немногих ионов. Развитие нонометрии заметно расширило ассортимент ИСЭ, что создает условия для расширения границ применимости метода. При использовании ИСЭ необходимо удостовериться в обратимости их и специфичности к определенному иону.

После выбора полуэлементов (электродов) составляется гальванический элемент без жидкостного соединения. Его э. д. с. зависит от окислительно-восстановительных или ионообменных реакций, протекающих в полуэлементах.

IX. 10.1. Соляная кислота

Средний коэффициент активности соляной кислоты можно найти с помощью гальванических элементов, составленных из водородного или стеклянного и хлорсеребряного, а также каломельного или хлорталлиевого электродов. Сочетание названных

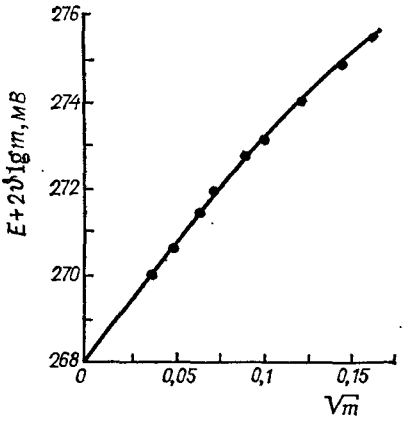


Рис. IX. 14. Графическое определение E°.

электродов приводит к шести гальваническим элементам, каждый из которых пригоден для определения искомой величины.

Остановимся на элементе:

$$H_2(Pt)\,|\,HCl,\ \underline{Hg_2Cl_2}\,|\,Hg. \quad (XXV)$$

В полуэлементах протекают оксред-реакции:

на левом происходит окисление — $\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + e$;

на правом — восстановление — $\frac{1}{2}\underline{Hg_2Cl_2} + e \rightleftarrows Hg + Cl^-$.

Реакция в гальваническом элементе — это реакция взаимодействия двух оксред-систем, протекающая по уравнению:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}\underline{Hg_2Cl_2} \rightleftarrows Hg + H^+ + Cl^-. \quad (IX.\,119)$$

Приращение энергии Гиббса, вызванное реакцией (IX. 119), найдем по уравнению изотермо-изобары, так как поддерживается T, $p = \text{const}$: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln(ha_{Cl^-})$. Активности ртути, водорода и каломели Hg_2Cl_2 постоянны и входят в ΔG°.

Воспользовавшись уравнением (IX. 4) и перейдя к десятичным логарифмам и средней активности HCl, получим уравнение э. д. с. элемента (XXV):

$$E = \tilde{E}^\circ - 2\vartheta\lg a_\pm = \tilde{E}^\circ - 2\vartheta\lg m\gamma_{m\pm}$$

или

$$E + 2\vartheta\lg m = \tilde{E}^\circ - 2\vartheta\lg\gamma_{m\pm}. \quad (IX.\,120)$$

Уравнение (IX. 120) используют для нахождения среднего коэффициента активности HCl. Предварительно надо определить стандартную э. д. с. $\tilde{E}^\circ$. Так как $\gamma_{m\pm} \to 1$ при $m \to 0$, то наиболее простой путь определения $\tilde{E}^\circ$ заключается в экстраполяции кривой зависимости $E + 2\vartheta\lg m$ от $\sqrt{m}$. Выбор $\sqrt{m}$ обусловлен тем, что по теории Дебая — Хюккеля в разбавленных растворах $\lg\gamma_{m\pm}$ является линейной функцией $\sqrt{m}$. Если экспериментальные данные для E в разбавленных растворах нанести на график как функцию $\sqrt{m}$ (рис. IX. 14) и продолжить полученную прямую до пересечения с ординатой $(\sqrt{m} = 0)$, то отрезок на ординате будет равен согласно уравнению (IX. 120) $\tilde{E}^\circ$, которое при $m = 0$ дает $E = \tilde{E}^\circ$. Когда значение E° найдено, то $\gamma_\pm$ для любой концентрации соляной кислоты легко рассчитать по уравнению (IX. 120), подставив в него измеренное значение E и концентрацию кислоты m.

К тем же результатам приводит использование гальванического элемента, составленного из ИСЭ с водородной функцией

например, стеклянного и хлорсеребряного электрода:

$$\begin{matrix}\text{Стеклянный}\\ \text{электрод } (H^+)\end{matrix}\Big|\,HCl,\ \underline{AgCl}\,\Big|\,Ag;$$

э. д. с. этого элемента равна:

$$E = \Delta\varphi_{AgCl,\ Ag} - \Delta\varphi_{H^+} = \tilde{E}^\circ + 2\vartheta \lg m + 2\vartheta \lg \gamma_{m\pm}, \qquad (IX.\ 121)$$

где $\tilde{E}^\circ = \Delta\varphi^\circ_{AgCl} - \Delta\varphi^\circ_{(H^+)}$.

Процедура экспериментального определения среднего коэффициента активности соляной кислоты с помощью гальванического элемента, включающего ИСЭ, не отличаются от рассмотренной выше.

IX. 10.2. Серная кислота

К сульфат-ионам обратимы электроды:

$$\underline{Hg_2SO_4}\,|\,Hg; \qquad \underline{PbSO_4}\,|\,Pb_xHg: \qquad \underline{PbSO_4}\,|\,\underline{PbO_2}(Pt).$$

Первый из них сходен с каломельным, а второй — с хлорсеребряным. Оксред-реакция в третьем полуэлементе: $PbO_2 + 2e \rightleftarrows PbO + O^{2-}$ дополняется реакциями:

$$O^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2O; \qquad \underline{PbO} + H_2SO_4 \rightleftarrows \underline{PbSO_4} + H_2O.$$

Общей реакции в полуэлементе отвечает уравнение:

$$\underline{PbO_2} + 2H^+ + H_2SO_4 + 2e \rightleftarrows \underline{PbSO_4} + 2H_2O.$$

В гальваническом элементе

$$H_2(Pt)\,|\,H_2SO_4,\ \underline{PbSO_4}\,|\,\underline{PbO_2}(Pt) \qquad (XXVI)$$

при прохождении $2F$ протекает реакция:

$$\underline{PbO_2} + H_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows \underline{PbSO_4} + 2H_2O.$$

Если $p_{H_2} = 1$ атм, то в разбавленных растворах, в которых можно принять полную диссоциацию H_2SO_4 на ионы:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(a^2_{H_2O}/a_{H_2SO_4}\right) = \Delta G^\circ + RT \ln \left(a^2_{H_2O}/4m^3\gamma^3_{m\pm}\right);$$

$$E = E^\circ + {}^3/_2\vartheta \lg m + {}^3/_2\vartheta \lg \gamma_{m\pm} + \vartheta \lg 2 - \vartheta \lg a_{H_2O}, \qquad (IX.\ 122)$$

где m — молярность серной кислоты.

Согласно (IX. 122) э. д. с. элемента (XXVI) зависит также от активности воды.

IX. 10.3. Гидроксиды щелочных металлов

Определение может быть произведено путем измерения э. д. с. концентрационной гальванической цепи:

$$H_2(Pt)\,|\,MOH\,(m_1)\,|\,M_xHg\,|\,MOH\,(m_2)\,|\,H_2(Pt). \qquad (XXVII)$$

В цепи использованы водородные и амальгамные электроды (полуэлементы). Применение последних вызвано высокой химической активностью щелочных металлов, которая заметно снижается в очень разбавленных амальгамах. Применение амальгамы, содержащей $\approx 0{,}1$ % щелочного металла, и непрерывное обновление поверхности, достигаемое благодаря тому, что амальгама непрерывно вытекает из тонкой трубки в раствор, позволяет получить воспроизводимые значения э. д. с. в растворах концентрации 0,05 M и выше.

Пусть ток протекает внутри цепи слева направо. В левом элементе происходит реакция восстановления водородом катиона щелочного металла:

$$\begin{aligned} {}^1/_2H_2 &\rightleftarrows H^+ + e \\ MOH + e &\rightleftarrows M + OH^- \\ H^+ + OH^- &\rightleftarrows H_2O \\ \hline {}^1/_2H_2 + MOH &\rightleftarrows M + H_2O \end{aligned}$$

В разультате суммарной реакции при прохождении 1 F в левом элементе будут исчезать $^1/_2$ моль водорода и 1 моль гидроксида MOH, а появятся 1 моль воды и 1 моль металла M в амальгаме.

В правом элементе протекает реакция противоположного характера:

$$\begin{aligned} M &\rightleftarrows M^+ + e \\ M^+ + H_2O &\rightleftarrows MOH + H^+ \\ H^+ + e &\rightleftarrows {}^1/_2H_2 \\ \hline M + H_2O &\rightleftarrows MOH + {}^1/_2H_2 \end{aligned}$$

Таким образом, действие всего элемента (XXVII) сводится к переносу 1 моль гидроксида из левого элемента (раствор 1) в правый (раствор 2) и к переносу 1 моль воды в обратном направлении. Приращение энергии Гиббса при прохождении 1 F дается уравнением изотермы-изобары:

$$\Delta G = 2RT \ln \left(a''_{\pm}/a'_{\pm}\right) - RT \ln \left(a''_{H_2O}/a'_{H_2O}\right).$$

Воспользовавшись уравнением (IX.4), получим уравнение э. д. с. цепи (XXVII):

$$E = 2\vartheta \lg (m_1/m_2) + 2\vartheta \lg \left(\gamma'_{m\,\pm}/\gamma''_{m\,\pm}\right) - \vartheta \lg \left(a'_{H_2O}/a''_{H_2O}\right). \qquad \text{(IX. 123)}$$

Отсюда видно, что $E > 0$, если $m_1 > m_2$, так как 2- и 3-е слагаемые играют меньшую роль, чем 1-е правой части уравнения (IX. 123). При этом условии принятое нами направление тока

(слева направо внутри цепи) отвечает самопроизвольному суммарному процессу в цепи.

В противоположном направлении ток может протекать лишь принудительно при приложении к полюсам цепи внешнего напряжения, превышающего э. д. с. цепи E.

Для определения коэффициентов активности гидроксидов щелочных металлов можно воспользоваться гальваническим элементом

Стеклянный электрод (H^+)	Раствор MOH	Стеклянный электрод (M^+)

состоящим из двух стеклянных электродов, один из которых в исследуемом растворе щелочи MOH имеет H^+-функцию, а другой — M^+-функцию; э. д. с. равна разности потенциалов этих электродов: $E = E_M - E_H$. Так как согласно (IX. 105) и (IX. 106) $E_M = E^\circ_M + \vartheta \lg a_M$ и $E_H = E^\circ_H + \vartheta \lg h$, то

$$E = E^\circ_M - E^\circ_H + \vartheta \lg \left(a_{M^+}/h\right).$$

В соответствии с уравнением (X. 14): $a^2_{H_2O} K_{H_2O} = h a_{OH^-}$, получим:

$$E = E^\circ + \vartheta \lg \left(a_{M^+} a_{OH^-}\right) - 2\vartheta \lg a_{H_2O} = E^\circ + 2\vartheta \lg m + 2\vartheta \lg \gamma_{m\pm} - \\ - 2\vartheta \lg a_{H_2O}, \qquad \text{(IX. 124)}$$

где $E^\circ = E^\circ_M - E^\circ_H - \vartheta \lg K_{H_2O}$.

Это уравнение позволяет найти средний коэффициент активности гидроксида щелочного металла M по э. д. с. Активность воды может быть найдена экспериментально или взята из таблиц для давления водяного пара над растворами соответствующих щелочей, так как $a_{H_2O} = p_{H_2O}/p^0_{H_2}$. Вклад слагаемого $-2\vartheta \lg a_{H_2O}$ в э. д. с. элемента играет заметную роль только в концентрированных растворах щелочей. Например, при 20 °C в растворах едкого натра он составляет: при концентрации $1{,}5\,M \approx 2$, при $6\,M \approx 7$, при $19\,M \approx 56$ мВ. Стандартную э. д. с. E° определяют методами экстраполяции (см. разд. IX. 1) на основании данных для разбавленных растворов, концентрации которых меньше $0{,}5\,M$, так как в этих растворах слагаемым $-2\vartheta \lg_{H_2O}$ можно пренебречь. Предполагается, что приняты меры к тому, чтобы в растворах отсутствовали карбонаты.

IX. 10.4. Галогениды щелочных металлов

Средние коэффициенты активности галогенидов щелочных металлов можно определить с помощью концентрационной гальванической цепи, включающей амальгамные электроды

$$Ag \mid \underline{AgA}, MA\,(m_1) \mid M_AHg \mid MA\,(m_2), \underline{AgA} \mid Ag.$$

При $m_1 > m_2$ суммарная реакция выглядит как перенос электролита MA из левого элемента в правый, поэтому:

$$E = 2\vartheta \lg (m_1/m_2) + 2\vartheta \lg (\gamma_{m\pm 1}/\gamma_{m\pm 2}). \qquad \text{(IX. 125)}$$

Экспериментальное определение $\gamma_{m\pm}$ солей MA упрощается, если применить элемент, содержащий стеклянный или другой ИСЭ с соответствующей металлической функцией, например:

$$\begin{array}{l}\text{Стеклянный} \\ \text{электрод } (M^+)\end{array} \Big| \text{MA, } \underline{\text{AgA}} \Big| \text{Ag},$$

э. д. с. которого зависит от средней активности соли:

$$E = \tilde{E}^\circ - 2\vartheta \lg m - 2\vartheta \lg \gamma_{m\pm}. \qquad \text{(IX. 126)}$$

IX. 11. ИЗМЕРЕНИЕ Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

IX. 11.1. Компенсационные схемы

При измерении э. д. с. гальванических элементов необходимо, чтобы химическая реакция в гальваническом элементе протекала обратимо, что возможно при небольшом значении силы протекающего тока. Этому требованию удовлетворяет компенсационный метод измерения э. д. с. (*метод Поггендорфа*), в котором при приближении к компенсации через гальванический элемент проходят токи с силой не более 10^{-6} А.

Применение низкоомного вольтметра для непосредственного измерения э. д. с. гальванического элемента невозможно по следующим причинам.

Во-первых, при присоединении вольтметра к электродам гальванического элемента через последний протекает электрический ток силой обычно больше 10^{-5} А. При этом в гальваническом элементе происходят такие необратимые изменения, которые приводят к уменьшению разности потенциалов на электродах в результате концентрационной и химической поляризации. Чем больше сила протекающего через элемент тока, тем сильнее поляризуется элемент и тем меньше разность потенциалов на его электродах; следовательно, тем больше $E_{\text{изм}}$ будет отличаться от истинного значения.

Во-вторых, вольтметром измеряется не все напряжение источника тока $E_{\text{изм}}$, а только часть его, равная падению напряжения на сопротивлении вольтметра. Другая часть $E_{\text{изм}}$ составляет падение напряжения на внутреннем сопротивлении элемента. Если сила тока в цепи равна I, внутреннее сопротивление гальванического элемента r и сопротивление вольтметра R (сопротивлением проводов можно пренебречь), то:

$$E_{\text{изм}} = I(r + R). \qquad \text{(IX. 127)}$$

Вольтметр дает только значение IR, которое тем больше отличается от $E_{\text{изм}}$, чем больше внутреннее сопротивление гальванического элемента r по сравнению с R.

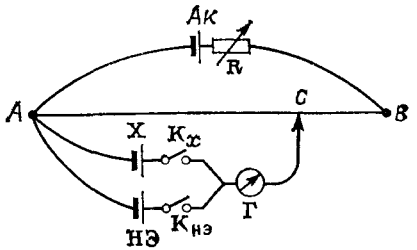


Рис. IX. 15. Компенсационная схема для измерения э. д. с. гальванического элемента:

Ак — источник тока (аккумулятор); АВ — проволочное сопротивление (реохорд); X — исследуемый гальванический элемент; НЭ — нормальный элемент; С — подвижный контакт: K_X и $K_{НЭ}$ — ключи; $Г_1$ — гальванометр; R — реостат.

Компенсационный метод измерения свободен от этих недостатков. Компенсационная схема для измерения э. д. с. гальванического элемента приведена на рис. IX. 15. В цепь *АВ*Ак — цепь источника тока, которыми обычно служат кислотный или щелочной аккумулятор или сухой гальванический элемент большей электрической емкости, — последовательно включается переменное сопротивление R, соизмеримое с сопротивление реохорда *АВ*. В простейшем случае он представляет собой проволоку с относительно большим удельным сопротивлением (нихром), туго натянутую вдоль градуированной линейной шкалы. Падение напряжения на единице длины шкалы стандартизируется с помощью нормального *элемента Вестона* (НЭ):

$$Cd(Hg)\,|\,CdSO_4\cdot{}^8/_3H_2O,\ CdSO_4,\ Hg_2SO_4\,|\,Hg$$

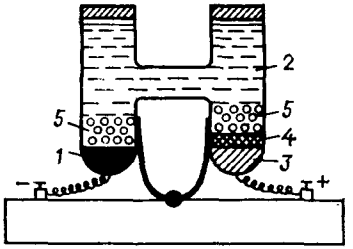
Схематическое изображение элемента Вестона дано на рис. IX. 16. Достоинство элемента состоит в том, что его э. д. с. имеет вполне определенное значение, постоянное во времени и мало и закономерно меняющееся с температурой. Зависимость э. д. с. насыщенного нормального элемента НЭ-65 класса 0,005 (ГОСТ 5.514—73) от температуры дается уравнением

$$E = E_{20} - 0{,}0000406\,(t-20) - 0{,}00000095\,(t-20)^2 + 0{,}0000001\,(t-20)^3\ \text{В}, \qquad \text{(IX. 128)}$$

где E и E_{20} — э. д. с. нормального элемента при t и $+20\,^\circ C$.

Значение э. д. с. насыщенного нормального элемента НЭ-65 класса 0,005 при 20 °С заключено в пределе 1,01850—1,01870 В. Действительное значение э. д. с. соответствующего экземпляра НЭ при 20 °С (E_{20}) приводится в паспорте к элементу; при рядовых измерениях э. д. с. можно принять: $E_{20} = 1{,}0186$ В. Внутреннее электрическое сопротивление НЭ превышает 1000 Ом. Рабочее положение НЭ вертикальное. При работе с НЭ следует помнить, что наибольшая допустимая сила тока через него 1 мкА.

При работе по схеме, показанной на рис. IX. 15, удобно применять проволочный реохорд длиной в 1100 мм. Регулируя величину сопротивления реостата R, можно добиться компенсации э. д. с. НЭ, равной 1018 мВ, при положении подвижного контакта *С* на 1018 деления линейки. При этом компенсирующее напряжение, равное 1018 мВ, распределяется на проволочном сопротивлении длиной в 1018 мм; следовательно, падение



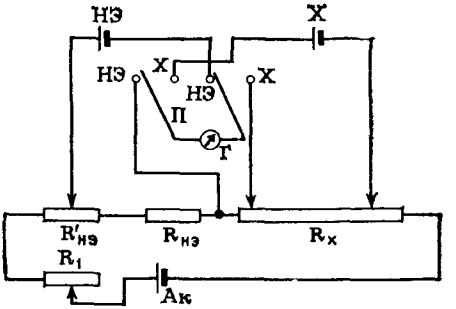


Рис. IX. 16. Нормальный элемент Вестона:
1 — амальгама кадмия; *2* — насыщенный водный раствор $CdSO_4$; *3* — ртуть; *4* — паста из твердой соли Hg_2SO_4; *5* — кристаллы $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$.

Рис. IX. 17. Схема компенсационной установки с потенциометром постоянного тока:
П — переключатель, включающий гальванометр Г в цепь нормального (НЭ) или исследуемого (X) элементов; $R_{НЭ}$, $R'_{НЭ}$ и R_X — сопротивления, на которые замыкаются нормальный и исследуемый гальванические элементы соответственно; R_1 — переменное сопротивление для регулировки силы тока в цепи аккумулятора Ак.

напряжения на 1 мм проволочного сопротивления AB составляет 1 мВ. В этом случае при компенсации э. д. с. исследуемого элемента его э. д. с. в мВ равна длине участка AC_X проволочного сопротивления AB, выраженной в мм.

Наиболее совершенны компенсационные приборы, позволяющие измерять э. д. с. с точностью до 0,01 и даже до 0,001 мВ; ими являются *потенциометры* (*компенсаторы*) постоянного тока. Высокая точность измерения в современных потенциометрах достигается совершенной установкой силы рабочего тока и тем, что компенсирующее устройство их состоит из большого набора очень точных сопротивлений.

Принципиальная схема компенсационной установки с потенциометрами постоянного тока приведена на рис. IX. 17. Она состоит из следующих основных частей: источник тока Ак; система переменных сопротивлений R_1 для регулировки силы рабочего тока; набор очень точных сопротивлений $R_{НЭ}$, $R'_{НЭ}$* и R_X, на которых создаются разности потенциалов, необходимые для компенсации соответственно э. д. с. нормального и исследуемого элементов; боковые цепи исследуемого и НЭ. Цепь исследуемого элемента включает, кроме элемента X и системы сопротивлений R_X, также гальванометр постоянного тока Г. Цепь НЭ в современных потенциометрах для удобства отделена от цепи исследуемого элемента. Она включает нормальный элемент НЭ, гальванометр Г и систему сопротивлений $R_{НЭ}$ и $R'_{НЭ}$. Так как нормальный элемент в потенциометре замкнут на вполне определенные сопротивления $R_{НЭ}$ и $R'_{НЭ}$, то компенсация его

* $R'_{НЭ}$ — *переменное сопротивление, позволяющее учитывать незначительные изменения э. д. с. НЭ с температурой.*

э. д. с. может быть достигнута только при условии, что в цепи аккумулятора сила тока имеет определенное значение (рабочий ток потенциометра). Состояние компенсации определяется по нуль-инструменту (гальванометру). Гальванометр в цепь нормального или исследуемого элементов включается с помощью переключателя П через клеммы НЭ и Х.

Система сопротивлений R_x в современных потенциометрах состоит из пяти или шести декад сопротивлений, каждая из которых имеет 9 или большее число равных сопротивлений. Сопротивление каждой последующей декады в 10 раз меньше предыдущей, и, следовательно, падение напряжения на сопротивлениях в каждой последующей декаде в 10 раз меньше, чем в предыдущей. Падение напряжения на каждом сопротивлении первой декады равно 0,1 В, на каждом сопротивлении последней декады — 0,00001 или 0,000001 В.

Сопротивления R_x в потенциометре соединяются двумя способами. Первый из них называется способом шунтирующих декад и заключается в следующем (рис. IX. 18, *а*). Одно из сопротивлений первой декады, например *BC*, шунтируется серией сопротивлений *EQ* второй так, что на каждом сопротивлении этой декады получается падение напряжения в десять раз меньшее, чем на сопротивлении первой декады. При движении переключателей *BC* и *F* общее сопротивление потенциометра не меняется, следовательно, не меняется сила рабочего тока, а компенсирующие сопротивления R_x в пределах первой (отрезок *AB*) и второй (отрезок *EF*) декад могут принимать любые значения.

Принцип способа двойных декад иллюстрирует рис. IX. 18, *б*. Каждая декада состоит из двух серий одинаковых сопротивлений *AC* и *DF*. При движении сдвоенного переключателя *BE*

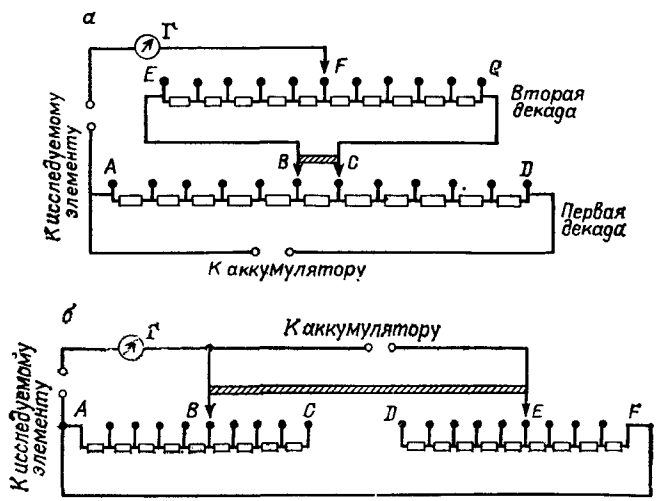


Рис. IX. 18. Схемы соединения сопротивлений по способу шунтирующих (*а*) и двойных (*б*) декад в потенциометре постоянного тока.

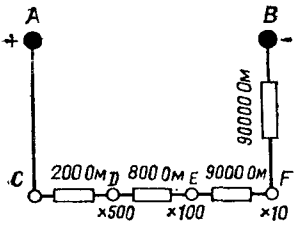


Рис. IX. 19. Схема делителя напряжения типа ДН-1.

общее сопротивление в цепи аккумулятора (между точками A и B, E и F) остается постоянным, и, следовательно, постоянна сила рабочего тока от источника Ак. Сопротивление R_x можно регулировать (изменять отрезок AB от 0 до максимального значения AC).

В настоящее время для точных измерений э. д. с. широко применяют высокоомные потенциометры постоянного тока ППТВ-1, Р-375, Р-307 и др. Пределы измерения потенциометров ППТВ-1 и Р-375 составляют 1,2 В, Р-307 — 1,9 В. Он может быть расширен с помощью делителя напряжения ДН-1 (рис. IX. 19) до 600 В. Последний представляет собой набор последовательно включенных сопротивлений с ответвлениями в соответствующих точках (A, C, D, E, F, B). Общее сопротивление делителя напряжения — 100 000 Ом; значения отдельных сопротивлений указаны на рис. IX. 19.

Исследуемый элемент подключается к клеммам A—B, при этом его э. д. с. распределяется на сопротивлениях делителя на такие части, которые пропорциональны сопротивлениям делителя. К клеммам C—D, или C—E, или C—F подключается потенциометр; измеряются разности потенциалов на соответствующем сопротивлении (CD или CE, или CF).

Значение разности потенциалов, измеренное потенциометром, помноженное на соответствующий коэффициент (значение коэффициента указано на приборе у клемм D, E и F), дает значение э. д. с. исследуемого элемента. Напряжение, которое служит для компенсации э. д. с. исследуемых элементов, регулируется в потенциометре ППТВ-1 с точностью до 0,00001 В, а в потенциометрах Р-307 и Р-375 — с точностью до 0,000001 В.

Так как сила рабочего тока названных потенциометров равна 10^{-4} А, то разность потенциалов в 1 В распределяется на сопротивлениях в 10 000 Ом. Сила рабочего тока прибора устанавливается в процессе компенсации э. д. с. НЭ.

Принципиальные схемы всех потенциометров одинаковы (рис. IX. 20). Особенность потенциометра Р-307 состоит в возможности подключения к нему двух исследуемых гальванических элементов X_1 и X_2 и последовательного измерения их э. д. с. Соответственно, переключатель П позволяет включить в цепь потенциометра или НЭ (положение переключателя «НЭ»), или элемент 1 (положение «X_1»), или элемент 2 (положение «X_2»).

Перед измерением э. д. с. к потенциометру следует присоединить ряд приборов: гальванометр чувствительностью $\leqslant 10^{-5}$ А/дел. к зажимам Г, НЭ (I или II класса точности) к зажимам НЭ, электрическое питание (аккумулятор или сухой гальванический элемент емкостью 10 А·ч или больше) с напря-

жением 1,3—2,2 В к зажимам ВБ (потенциометр Р-307 рассчитан на работу от внешней батареи напряжением от 1,95 до 3,5 В), и, наконец, исследуемый элемент к клеммам Х. Подключение гальванических элементов производится в соответствии со знаком, указанным на клемме.

Затем по формуле (IX. 128) рассчитывают э. д. с. НЭ при температуре опыта. Рукоятку сопротивления $R'_{НЭ}$ устанавливают на контакт, соответствующий числу десятых долей в значении э. д. с. НЭ при данной темепратуре. Так, если э. д. с. НЭ при данной температуре равна 1,01860 В, то на потенциометре ППТВ-1 рукоятку $R'_{НЭ}$ устанавливают на контактах с цифрой «6», а на потенциометрах Р-375 и Р-307 — контакт, обозначенный числом 60.

После установки силы рабочего тока переключатель П переводят в положение Х и приступают к измерению э. д. с. исследуемого элемента. Для этого последовательно вращают рукоятки декад I, II, III, IV и т. д. до тех пор, пока при нажатии кнопки «50000», а затем кнопки «0» гальванометр не покажет отсутствие тока в цепи исследуемого элемента, что соответствует компенсации э. д. с. исследуемого элемента разностью потенциалов, которая создалась на потенциометре между клеммами Х. При повороте рукоятки первой декады с деления «0» на первое деление на зажимах Х создается разность потенциалов, равная 0,1 В, при повороте рукоятки на второе деление — 0,2 В и т. д. При каждом повороте рукоятки второй декады на одно деление разность потенциалов на клеммах Х изменяется на 0,01 В и т. д.

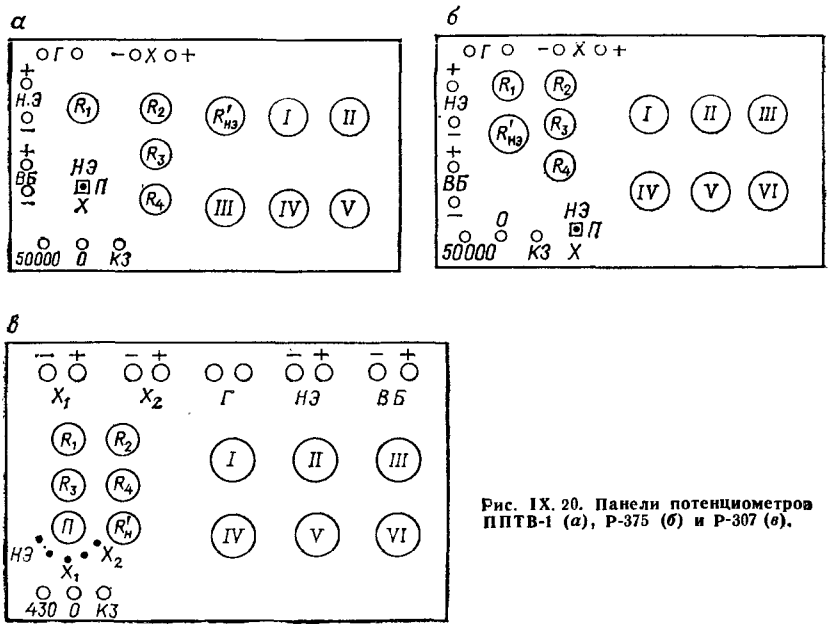


Рис. IX. 20. Панели потенциометров ППТВ-1 (*а*), Р-375 (*б*) и Р-307 (*в*).

Значение э. д. с. исследуемого элемента отсчитывают по положению рукояток декад в момент компенсации.

Во время измерений следует регулярно проверять силу рабочего тока потенциометра.

IX. 11.2. Нуль-инструменты в компенсационных схемах

Выбор нуль-ииструмента (гальванометра) определяется точностью измерения э. д. с. и общим сопротивлением цепи R, которое слагается из сопротивлений гальванического элемента r, сопротивления нуль-инструмента R_2 и сопротивления той части компенсатора, на которую замкнут исследуемый гальванический элемент в момент компенсации R'_X.

Например, если мы хотим измерить э. д. с. исследуемого элемента с точностью до 0,0001 В при сопротивлении цепи $R = 1000$ Ом, то необходимо взять такой нуль-инструмент, который бы четко реагировал на токи силой $\approx 10^{-7}$ А (например, типа М-198/1), так как:

$$\Delta I = \Delta E/R = \Delta E/(r + R_2 + R'_X) = 0{,}0001/1000 = 1 \cdot 10^{-7}\ \text{А}.$$

Здесь ΔI — изменение силы тока (в А) в цепи исследуемого элемента при изменении напряжения на ΔE B (в данном примере $\Delta E = 0{,}0001$ В).

Таким образом, пользуясь приведенной формулой, можно рассчитывать необходимую чувствительность нуль-инструмента по току *.

IX. 11.3. Электронные методы измерения разности потенциалов (э. д. с.)

Описаиная выше компенсационная схема Поггендорфа аналогична весам. В контур с током включены: измеряемая э. д. с. (разность потенциалов) — груз; подаваемая с реохорда или потенциометра известная разность потенциалов с обратным измеряемой э. д. с. знаком — гири; гальванометр в данной аналогии — это стрелки весов. Отсутствие тока в контуре, регистрируемое гальванометром, означает равновесие, т. е. равенство известной разности потенциалов и неизвестной э. д. с. Однако для появления сигнала о неравенстве, по зиаку которого экспериментатор выбирает направление перемещения движка реохорда, требуется минимальный ток, протекающий через гальваиометр; его значение определяется устройством гальванометра.

Современные приборы содержат усилители, позволяющие резко снизить силу тока через источник э. д. с. При огромном

* Чувствительность гальванометра по току в том случае, когда шкала равномерная, определяется отклонением по шкале (в мм) стрелки. Чувствительность гальванометра можно также хаарктеризовать снлой тока, при прохожденин которого стрелка гальванометра отклоняется по шкале на 1 деление (А/дел).

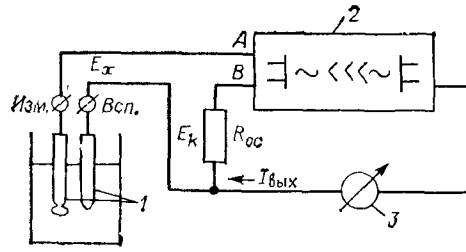


Рис. IX. 21. Элементарная схема pH-метра (иономера):

1 — электродная система; *2* — входная цепь и усилитель; *3* — индикаторное устройство (микроамперметр).

разнообразии вариантов большинство из них построены на основе блок-схемы усилителя с отрицательной обратной связью. В электронике обратной связью называют часть электронной схемы, передающую сигнал (напряжение или силу тока) с выхода на вход. Если эта часть построена так, что сигнал обратной связи уменьшает действие входного сигнала на усилитель, то обратная связь — отрицательная, если увеличивает — положительная.

Электронный прибор для измерения э. д. с. является, по существу, автоматизированным вариантом компенсационной схемы (рис. IX. 21). В контур включены исследуемый элемент (э. д. с. E_x), усилитель и сопротивление обратной связи $R_{ос}$, на котором выходной ток усилителя создает напряжение E_k, почти точно равное измеряемому E_x и обратное по знаку. Появление ничтожно малой разности потенциалов между точками A и B усилителя вызывает изменение выходного тока, приближающее эту разность к нулю. Поэтому сила тока через источник э. д. с. ничтожно мала или, другими словами, входное сопротивление $R_{вх}$ прибора, очень велико, так как оно определяется произведением входного сопротивления усилителя без обратной связи (обычно 10^6—10^8 Ом) на коэффициент усиления (10^4—10^5 Ом). $R_{вх}$ может быть порядка 10^{13} Ом, а сила тока через источник э. д. с. 10^{-13} — 10^{-14} А. Ясно, что $R_{ос}$ выполняет роль той части реохорда, которая компенсирует э. д. с., но тут «реохорд» питается изменяющимся пропорционально э. д. с. током. Компенсация происходит практически мгновенно при подключении э. д. с., шкала миллиамперметра оцифровывается в единицах напряжения или в пропорциональных ему единицах логарифма активности иона: pH, pNa.

Такие приборы могут измерять э. д. с. гальванических элементов со стеклянными электродами, поэтому их называют *pH-метрами* или, если предусмотрена настройка на различные электродные системы, *иономерами*.

Более современны приборы с цифровым отсчетом, в которых используются аналого-цифровые преобразователи. Известно очень много способов такого преобразования; мы кратко опишем один из простейших. Блок-схема прибора показана на рис. IX. 22. В приборе имеются переключатели, действующие по сигналам блока управления (БУ). В первом такте цикла измерения ключ K_1 замкнут, определенная доля выходного тока заряжает интегрирующую емкость $C_{ин}$ до некоторого потенциала.

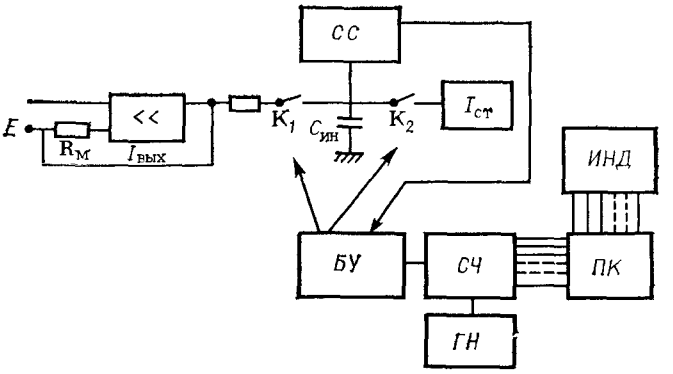


Рис. IX. 22. Блок-схема цифрового вольтметра.

Такт продолжается до того момента, когда счетчик (СЧ) отсчитает заданное число импульсов, подаваемых от стабильного генератора (ГН), т. е. фиксированное время. В этот момент ключ K_1 размыкается, а ключ K_2 замыкается, счетчик сбрасывается на нуль и начинает считать новую серию импульсов до того момента, когда схема сравнения (СС) даст сигнал, что источник стандартной силы тока ($I_{ст}$) разрядил емкость $C_{ин}$. БУ производит переключение, состояние счетчика через преобразователь кодов (ПК) передается на цифровой индикатор (ИНД) и начинается новый цикл. Циклы повторяются с частотой сети или кратной ей, благодаря этому снижается влияние сетевых помех.

Ясно, что заряд, накопленный конденсатором $C_{ин}$ в первом такте цикла равен интегралу силы выходного тока за точно отмеренный промежуток времени. Время, за которое во втором такте стандартный ток удалит заряд с $C_{ин}$ пропорционально заряду. Число импульсов от стабильного генератора, отсчитанное во втором такте, пропорционально времени и, следовательно, э. д. с. на входе прибора.

Важно отметить, что полученное таким (или иным) образом число может быть передано во внешнюю ЭВМ или, как в последнее время делается, встроенную в прибор, и пересчитано по программе в pH или концентрацию и, наконец, использовано для управления производственным процессом. Число импульсов представлено в приборе в двоичной системе счисления уровня напряжений 0 или 1 в серии каналов. Напряжения выбирают так, чтобы они были много больше уровня помех, тогда они не влияют на точность переработки и, вообще, на вычисления. Удобство использования, точность и помехоустойчивость полностью оправдывают заметное усложнение при замене аналоговой техники на цифровую.

Опишем для примера приемы работы на аналоговом иономере лабораторном И-115, на корпусе которого нанесены соответствующие обозначения.

Подготовка иономера к измерениям.

1. Соединить провод заземления с клеммой "⏚" расположенной на задней панели прибора.

2. Выбрать требуемый тип измерительного электрода. В качестве вспомогательного электрода при всех видах измерений используется хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М3. Закрепить электроды в держателе штатива и подключить соответственно к клеммам «Изм» и «Всп», расположенным на задней панели прибора.

3. Электроды тщательно промыть дистиллированной водой, остатки воды с электродов удалить фильтровальной бумагой. Погрузить электроды и термометр, закрепленный также в держателе штатива, в контрольный или исследуемый раствор на глубину $\approx$30 мм.

4. Установить переключатель вида термокомпенсации, расположенный на задней панели прибора, в положении «Руч» при ручной термокомпенсации. В настоящем руководстве описывается использование ручной термокомпенсации, целесообразной тогда, когда в процессе измерений температура остается неизменной.

5. Установить переключатель рода работ в положение «pA^{I}» при измерении pH, pNa, pK, pCl и т. д.; или в положение «pA^{II}» при измерении pS, pCa и т. д.; или в положение «мВ» при измерении э. д. с.

6. Установить переключатель полярности в положение «+мВ, ан» или «—мВ, кат» в зависимости от полярности электродов.

7. Установить переключатель режима работы в положение «Изм».

8. Установить переключатель размаха в положение «—1—19».

9. Включить прибор в сеть 220 В, 50 Гц. Нажать кнопку «Сеть», при этом должна загореться контрольная лампочка. Дать прибору прогреться в течение 15 минут и приступить к измерениям.

Проведение измерений.

Перед измерениями э. д. с. переключатель рода работ находится в положении «мВ», переключатель полярности — в положении «+мВ» или «—мВ», переключатель размаха — в положении «—1—19».

После погружения электродов в исследуемый раствор и получения неизменяющихся показаний прибора (не ранее, чем через 3 мин), снять эти показания по верхней шкале прибора, в —1 : 19 $\times$ 100 мВ. После определения значения э. д. с. элемента с точностью $\pm$20 мВ, пользуясь широкой шкалой измерения (положение «—1—19»), переходят к измерению э. д. с.

с точностью до ±1 мВ. Для этого переключатель «начало шкалы pA, мВ × 100» устанавливают на значение узкого интервала в 100 мВ, внутри которого находится искомое значение э. д. с. элемента. Переключатель размаха шкалы переводят в положение «0—1» и, пользуясь нижней шкалой показывающего прибора, находят искомое значение э. д. с. с точностью до ±1 мВ, суммируя показания по шкале показывающего прибора со значением начала выбранного диапазона измерений и умножая полученный результат на 100.

Например, при использовании широкой шкалы измерений найдено значение э. д. с., равное 330—200 мВ. Для более точного измерения последней выбирают третий узкий интервал. Искомое значение э. д. с. находим как (3 + показание по нижней шкале) × 100.

IX. 11.4. Измерение э. д. с., pH и pA с помощью иономера И-115

Шкала современных pH-метров и иономеров может быть проградуирована в единицах pH или в единицах pA, где $pH = -\lg h$, $pA = -\lg a_A$, а A — ионы Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и т. д. Для измерений применяются гальванические элементы с переносом, состоящие из индикаторного на ионы A электрода (измерительный электрод) и хлорсеребряного электрода с насыщенным хлоридом калия (сравнительный электрод):

Индикаторный на ионы A электрод	Раствор, содержащий ионы A	Насыщенный раствор KCl, AgCl	Ag

Его э. д. с. согласно уравнению (IX. 121) линейно зависит с точностью до значения диффузионного потенциала от pH или pA раствора:

$$E = E^\circ \pm (\vartheta/z)\,pA.$$

Определение pA состоит из трех последовательных операций:

1. Настройка иономера на работу с данным типом гальванического элемента, периодически производимая специалистом с использованием инструкции к прибору.

2. Корректировка настройки иономера по двум контрольным растворам с известными значениями pA, производимая студентом непосредственно перед применением иономера для измерения pA.

3. Измерение pA исследуемого раствора.

Для примера рассмотрим применение иономера для определения pH водных растворов. В этом случае используют гальванический элемент с переносом, состоящий из стеклянного электрода с H^+-функцией (например, типа ЭСЛ-43-07 или ЭСЛ-63-07), погруженного в раствор, и хлорсеребряного электрода типа ЭВЛ-1М3 в качестве сравнительного.

Настройка прибора состоит в настройке иономера на работу с данным гальваническим элементом, которая периодически выполняется квалифицированным сотрудником.

Корректировка состоит в настройке иономера по двум буферным растворам; производится студентом непосредственно перед измерением pH раствора. Для этого из набора стандартных буферных растворов для pH-метрии выбирают два буферных раствора с близкими значениями pH к определяемому.

После включения и прогрева прибора электроды элемента ополаскивают дистиллированной водой, избыток влаги удаляют фильтровальной бумагой, а затем электрод с термометром погружают в первый буферный раствор (раствор с меньшим значением pH). Органы оперативного управления прибора должны находиться в следующих положениях:

переключатель рода работ — в положении «pA¹»;
переключатель размаха шкалы — в положении «0—1»;
переключатель «иачало шкалы pA» — в положении, отвечающем целочисленному значению pH первого буферного раствора;
переключатель режима работы — в положении «Изм».

Ручки термокомпенсатора установить в положения, соответствующие значению температуры буферного раствора.

После того, как стрелка показывающего прибора перестанет перемещаться (обычно не более 3-х мин после погружения электродов в раствор) с помощью регулятора «Буфер» добиваются того, чтобы стрелка показывающего прибора остановилась на делениях нижней шкалы, отвечающих десятым и сотым долям в значениях pH первого буферного раствора.

Начиная с этого момента, в процессе дальнейших операций измерения pH регулятор «Буфер» вращать воспрещается, иначе собьется иастройка иономера!

Затем электроды гальванического элемента и термометр после ополаскивания их водой погружают во второй буферный раствор. Переключатель «Начало шкалы pH» переводят в положение, отвечающее целочисленному значению pH второго буферного раствора. Через несколько мин определяют положение стрелки на шкале показывающего прибора. Если прибор настроен удовлетворительно, то значение положения стрелки по отношению к нижней шкале с точностью до $\pm 0{,}1$ должно отвечать десятым долям в значении pH второго раствора. Если эти условия не соблюдаются, то прибор не пригоден для измерений pH и требуется его настройка по п. 1. После настройки прибора по двум буферным растворам он готов к измерениям pH.

Измерение pH раствора. Переключатель размаха шкалы перевести в положение «—1—19». Электроды элемента и термометр ополаскивают водой, сушат и погружают в исследуемый раствор. Через несколько минут (после того, как стрелка перестанет перемещаться по шкале) определяют по верхней шкале значение pH раствора с точностью $\pm 0{,}1$ pH

Для получения более точного отсчета pH переключатель «Начало шкалы pA» перевести в значение интервала в одну единицу pH, внутри которого лежит искомое значение pH; переключатель размаха шкалы перевести в положение «0—1» и по нижней шкале показывающего прибора найти искомое значение pH.

После измерения pH переключатель режима работы перевести в положение «0».

IX. 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Изготовление электродов. Подготовка их к работе

Хлорсеребряные электроды. Гладкий платиновый проволочный электрод, скрученный спиралью, серебрят в растворе цианида серебра в течение 3—4 ч током в 0,1—0,2 мА. Анодом служит серебряная проволока. Затем электрод промывают в течение нескольких часов в медленной струе дистиллированной воды. Промытый электрод набивают оксидом серебра, получаемой осаждением раствора нитрата серебра едким натром. Осадок тщательно промывают дистиллированной водой. Пасту оксида серебра намазывают так, чтобы она не только заполнила целиком всю платиновую посеребренную спираль, но и находилась поверх ее. Электрод прокаливают в течение 1 ч при 450 °C, затем набивают повторно (из-за усадки при прокаливании) оксидом серебра и снова прокаливают 4 ч при той же температуре.

После прокаливания электроды хлорируют, помещая их в качестве анодов в раствор 0,75—0,8 н. HCl при плотности тока 0,6 мА на один электрод, пока электроды не приобретут коричневого цвета. Следует избегать перехлорирования (перехлорированные электроды светлеют). Хлорированные электроды вымачивают в растворе 0,1—0,2 н. HCl и проверяют на воспроизводимость. Для этого в том же растворе соляной кислоты измеряют разность потенциалов между электродами. Пригодными для работы считаются электроды, показывающие в одном и том же растворе разность потенциалов не более 0,5 мВ. Если используют электроды, уже бывшие в употреблении, то перед серебрением их очищают сначала кипячением в растворе аммиака (концентрированный раствор разводят водой в отношении 1 : 3) в течение 5 мин для удаления хлорида серебра, а затем кипячением в растворе азотной кислоты (1 : 3) для удаления металлического серебра и, наконец, промыванием дистиллированной водой.

Водородные электроды. Пластинчатый платиновый электрод платинируют при напряжении 4 В в 1—3 % растворе хлорной платины, содержащей небольшое количество ацетата свинца. Платинируемый электрод включают как катод, анодом служит платиновая пластинка или проволока. Новые электроды платинируют 5 мин, а бывшие в употреблении $\approx$ 1 мин. После плати-

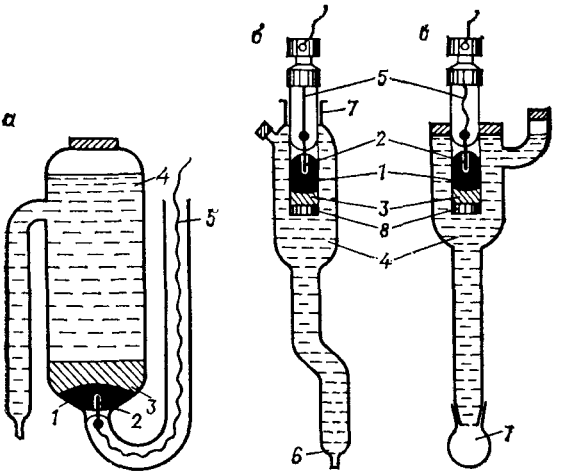


Рис. IX. 23. Каломельные электроды:
а — простой; *б* — с микроотверстием; *в* — со шлифом;
1 — металлическая ртуть; *2* — платиновый контакт; *3* — паста Hg_2Cl_2; *4* — насыщенный раствор KCl; *5* — медный проводник; *6* — асбестовая нить; *7* — шлиф; *8* — пористая мембраиа.

нирования электрод промывают и электролитически насыщают в течение 15 мин водородом из раствора 20 % H_2SO_4 при 4 В (катод — платинированный электрод, анод — платиновая гладкая проволока или пластинка). По насыщении водородом электрод тщательно промывают дистиллированной водой и вымачивают в исследуемом растворе.

Каломельные электроды (рис. IX. 23). В зависимости от конкретных условий, в которых применяют электрод, форма его может быть различной. Так как для практического применения удобнее всего использовать насыщенный каломельный электрод, то мы опишем способ изготовления именно его. Для этого необходимо иметь тщательно очищенную ртуть, химически чистые хлорид калия и каломель.

На дно сосуда (рис. IX. 23, *а*) помещается небольшое количество ртути *1* так, чтобы заполнить углубление, а сверху — слой каломели *3*, предварительно перетертой с насыщенным хлоридом калия и каплей ртути. Удобнее всего нанести этот слой, засасывая смесь, образовавшуюся при перетирании, через носик электрода, тогда слой получается ровный и плотный. После этого засасывают в сосуд насыщенный раствор хлорида калия *4*, слегка подогретый, с тем чтобы при комнатной температуре в сосуде образовались кристаллы KCl. Контакт со ртутью осуществляется при помощи платиновой проволоки *2*, впаянной в стеклянную трубочку, причем важно, чтобы проволока не касалась каломели. Приготовленный таким образом электрод требует осторожного обращения, предотвращающего перемешивания слоев. Потенциал такого электрода устойчив во времени.

В промышленной практике широкое применение имеют каломельные электроды со шлифами или с микроотверстиями (рис. IX.23, *б*, *в*).

Оксредметрические электроды. Служат для измерения окислительного потенциала. Изготавливаются из индифферентных металлов, не вступающих в химическое взаимодействие с компонентами раствора оксред-системы. Обычно применяют платину, золото, иридий в виде пластинки, проволоки или сетки. Через проволоку из того же металла их впаивают в стеклянную трубку. К этой проволоке приваривают медную проволоку, служащую для подсоединения электрода к измерительной схеме. Перед измерениями электрод либо поляризуют попеременно катодным и анодным током, либо обрабатывают электрод горячими растворами азотной кислоты или хромовой смесью, а затем 10 %-й щелочью.

Получили применение также тонкослойные платиновые электроды, представляющие собой стеклянную трубку, покрытую в нижней части тонким слоем платины. Для измерения окислительного потенциала используют и стеклянные полупроводниковые электроды с электронной функцией.

Работа 2. Исследование элемента Даниэля — Якоби

Элемент Даниэля — Якоби (рис. IX.24) относится к числу обратимых химических гальванических элементов с переносом и состоит из электродов 1-го рода — цинкового и медного:

$$Cu \mid Zn \mid ZnSO_4 \vdots CuSO_4 \mid Cu.$$

На электродах происходят реакции:

восстановление меди — $Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$;

окисление цинка — $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$.

Суммарная реакция, протекающая в элементе, описывается уравнением:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu.$$

Э. д. с. элемента равна алгебраической сумме потенциалов медного $\left(\Delta^{Cu}_{Cu^{2+}}\varphi\right)$ и цинкового $\left(\Delta^{Zn}_{Zn^{2+}}\varphi\right)$ электродов и диффузионного потенциала $\varphi_д$ на границе двух растворов:

$$E = E^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg\left(a_{Cu^{2+}}/a_{Zn^{2+}}\right) + \Delta\varphi_д \qquad (IX.129)$$

Для целей приближенного исследования, выполняемого в настоящей работе, делаются следующие допущения:

поскольку в качестве солевого моста применяют насыщенный хлорид калия, диффузионный потенциал считается элиминированным;

значения коэффициентов активности ионов меди и цинка принимаются равными единице.

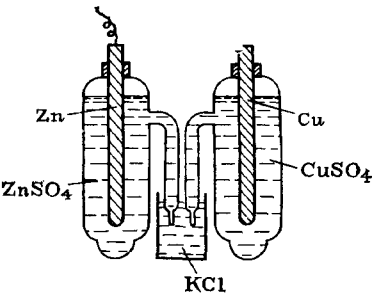


Рис. IX. 24. Гальванический элемент Даниэля — Якоби.

Тогда приближенная формула для расчета э. д. с. имеет вид:

$$E = E^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg \left({}^{c_{Cu^{2+}}}/_{c_{Zn^{2+}}}\right). \quad \text{(IX. 130)}$$

Первая задача настоящей работы — исследование влияния концентрации растворов $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ на э. д. с. элемента.

Прежде чем приступить к измерениям, следует тщательно вымыть сосуды для электродов и сполоснуть их сначала дистиллированной водой, а затем раствором, который будет залит в сосуды. Так как на значении потенциала электрода сказывается и состояние поверхности электрода, то перед измерением необходимо освежить поверхность обоих электродов, а именно: электролитически покрыть медью медный электрод и амальгамировать цинковый электрод.

Для амальгамирования предварительно зачищенный наждачной бумагой цинковый электрод погружают в раствор нитрата ртути(I) (1 %), подкисленный азотной кислотой, а потом в металлическую ртуть. Оставшиеся на поверхности электрода капли ртути осторожно растирают фильтровальной бумагой (следить, чтобы ртуть не попала на кожу!), добиваясь получения равномерной блестящей амальгамированной поверхности. Все эти операции производят в специально отведенном месте на подносе так, чтобы капли ртути не могли попасть на пол и одежду.

Медный электрод сначала зачищают наждачной бумагой до блеска (не употреблять ту бумагу, которой зачищали цинковый электрод!), затем помещают в электролитическую ванну с медным купоросом (состав ванны: 200 и 50 г/дм^2 $CuSO_4$ и H_2SO_4). В качестве второго электрода обычно берут медную проволоку или пластину. Электролиз ведут до тех пор, пока погруженная в раствор часть электрода не покроется матовым розовым слоем меди. Подготовленные таким образом электроды рекомендуется сразу же погрузить в соответствующие сосуды, заполненные растворами цинка и меди. Электродные сосуды соединяют между собой через сосуд, заполненный насыщенным раствором хлорида калия и включают ячейку в компенсационную схему, приведенную на рис. IX. 15.

Вначале измеряют э. д. с. элемента с растворами 1 *M* $CuSO_4$ и $ZnSO_4$. Затем, поочередно разбавляя растворы, производят остальные измерения. Для разбавления растворов от 1 до 0,1 *M* следует воспользоваться пипеткой на 5 см^3 и мерной колбой на 50 см^3, предварительно проверив относительную калибровку пипетки и колбы.

Э. д. с. нужно измерить при следующих молярных концентрациях растворов:

$CuSO_4$	1,0	0,1	1,0	0,1
$ZnSO_4$	1,0	1,0	0,1	0,1

Как видно из уравнения (IX. 130), десятикратное разбавление растворов сульфатов меди и цинка по-разному изменяет значение э. д. с. Уменьшение концентрации $CuSO_4$ должно уменьшить, а уменьшение концентрации $ZnSO_4$ — увеличить э. д. с. по сравнению с той, которая была получена с 1 *М* растворами. Тогда, когда оба раствора разбавлены одинаково, значение э. д. с. должно приближенно совпасть со значением первого измерения для обоих 1 *М* растворов.

Для сопоставления результатов экспериментального определения э. д. с. с теми значениями, которые предсказывает теория, вычислим э. д. с. для всех вариантов концентраций. По-прежнему считаем, что диффузионный потенциал элиминирован. Кроме того, условно примем, что активности ионов равны средней активности соответствующих солей. Тогда уравнение (IX. 129) примет вид:

$$E = \tilde{E}^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_{CuSO_4}/c_{ZnSO_4}) + {}^1/_2\vartheta \lg (\gamma_{c\,\pm\,CuSO_4}/\gamma_{c\,\pm\,ZnSO_4}) \qquad \text{(IX. 131)}$$

Приводимые в справочниках [Справочник химика, т. 3. Л., «Химия», 1964.] значения средних коэффициентов активности обычно даются в моляльной шкале ($\gamma_{m\pm}$). Для нахождения этих величин в молярной шкале ($\gamma_{c\pm}$) воспользуемся уравнением (VII. 36):

$$\ln \gamma_{c\pm} = \ln \gamma_{m\pm} - \ln (\rho/\rho_0 + cM_2/1000\rho_0).$$

Экспериментальные и расчетные данные следует представить в виде таблицы:

c_{CuSO_4}	$\gamma_{m\,\pm\,CuSO_4}$	$\gamma_{c\,\pm\,CuSO_4}$	c_{ZnSO_4}	$\gamma_{m\,\pm\,ZnSO_4}$	$\gamma_{c\,\pm\,ZnSO_4}$	$E_{теор}$	$E_{эксп}$

Вторая часть работы состоит в определении электродных потенциалов медного и цинкового электродов. Для этой цели пользуются теми же электродами, что и в первой части работы, а в качестве стандартного электрода сравнения применяют насыщенный каломельный электрод.

Измерение потенциалов медного и цинкового электродов необходимо провести как для соответствующих 1 *М*, так и для 0,1 *М* растворов. Соединительным раствором между электродами и в этом случае является насыщенный хлорид калия. Таким образом, гальванические элементы составляют по следующим схемам:

$$Hg\,|\,Hg_2Cl_2,\ KCl\,\|\,CuSO_4\,|\,Cu; \qquad Zn\,|\,ZnSO_4\,\|\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg.$$

Определив значение э. д. с. для двух концентраций растворов (E_1 и E_2), вычисляют электродные потенциалы медного и цинкового электродов по формулам:

$$\Delta^{Cu}_{Cu^{2+}}\varphi = E_1 + \Delta^{Hg}_{Hg_2Cl_2}\varphi; \qquad \Delta^{Zn}_{Zn^{2+}}\varphi = -E_2 + \Delta^{Hg}_{Hg_2Cl_2}\varphi$$

Работа 3. Определение произведения растворимости методом э. д. с.

Произведение растворимости (ПР) можно рассчитать по нормальным электродным потенциалам [см. уравнение (IX.78)]. Здесь мы рассмотрим экспериментальный метод определения ПР какой-либо труднорастворимой соли, например, хлорида серебра.

Для этой цели можно воспользоваться гальваническим элементом типа:

$$\underset{II}{Ag\,|\,\underline{AgCl},\ KCl\ (0{,}1M \text{ или } 0{,}01M)}\ \vdots\ \underset{I}{KNO_3,\ AgNO_3\,|\,Ag}.$$

Рассматривая э. д. с. этого элемента как разность электродных потенциалов двух серебряных электродов, получаем согласно (IX.47)*:

$$E = \Delta^{I}_{Ag}\varphi - \Delta^{II}_{Ag}\varphi = \vartheta \lg\left(a'_{Ag^+}/a''_{Ag^+}\right),$$

где I и II — фазы растворов у правого и левого серебряных электродов; a'_{Ag^+} и a''_{Ag^+} — активности ионов серебра в растворах I и II.

Произведение растворимости AgCl по уравнению (IX.76) равно:

$$ПР = a''_{Ag^+}a''_{Cl^-}.$$

Отсюда:

$$E = \vartheta \lg\left(a''_{Cl^-}a'_{Ag^+}/ПР\right).$$

Заменим активности произведениями концентраций на коэффициенты активности, принимая во внимание, что с бо́льшей точностью $c''_{Cl^-} = c''_{KCl}$, так как концентрация AgCl в растворе II несравнима с c_{KCl} (в сотни миллионов раз меньше).

Кроме того примем, что: $\gamma''_{cCl^-} = \gamma_{c\pm KCl}$ и $\gamma'_{cAg^+} = \gamma'_{c\pm AgNO_3}$; $a'_{Ag^+} = c'_{AgNO_3}\gamma_{c\pm AgNO_3}$ и $a''_{Cl^-} = c''_{KCl}\gamma''_{c\pm KCl}$.

Тогда

$$E = -\vartheta \lg ПР + \vartheta \lg\left(c''_{KCl}\gamma''_{c\pm KCl}c'_{AgNO_3}\gamma'_{c\pm AgNO_3}\right)$$

или

$$\lg ПР = -E/\vartheta + \lg\left(c''_{KCl}\gamma''_{c\pm KCl}c'_{AgNO_3}\gamma'_{c\pm AgNO_3}\right) \qquad (IX.132)$$

---

* Потенциалом $\Delta\varphi_д$ можно пренебречь, так как числа переноса катиона и аниона в растворе KNO_3, взятом в качестве солевого моста, близки.

Для выполнения работы необходимо составить гальванический элемент из серебряного и хлорсеребряного электродов. Элемент включают в компенсационную схему и измеряют э. д. с., причем в процессе компенсации следует избегать длительного замыкания цепи во избежание поляризации элемента.

Расчет ПР производят по формуле (IX. 132). Значения $\gamma_{c\pm KCl}$, $\gamma_{c\pm AgNO_3}$ берут из справочника.

Работа 4. Определение термодинамических функций химических реакций методом э. д. с.

Реакция восстановления хинона в гидрохинон. Проходит в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта хингидрона:

$$\underset{\text{Хинон}}{C_6H_4O_2} + {}^1/_2H_2 \rightleftarrows {}^1/_2\underset{\text{Хингидрон}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2}; \qquad \text{(IX. 133)}$$

$${}^1/_2\underset{\text{Хингидрон}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2} + {}^1/_2H_2 \rightleftarrows {}^1/_2\underset{\text{Гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}. \qquad \text{(IX. 134)}$$

Суммарное уравнение:

$$C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2 \qquad \text{(IX. 135)}$$

Изменение энергии Гиббса реакции (IX. 135) ΔG равно сумме изменений свободных энергий реакции (IX. 133) и (IX. 134): $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$; величины ΔG_1 и ΔG_2 могут быть найдены путем измерения э. д. с. элементов, в которых можно реализовать эти реакции:

$$(Pt)H_2 \,|\, H^+(h) \,\vdots\, H^+(h),\ X,\ ХГ \,|\, Pt; \qquad \text{(XXVIII)}$$

$$(Pt)H_2 \,|\, H^+(h) \,\vdots\, H^+(h),\ Г,\ ХГ \,|\, Pt, \qquad \text{(XXIX)}$$

где X — хинон, ХГ — хингидрон, Г — гидрохинон.

Ионы H^+ могут быть введены в раствор с любой сильной кислотой, например, серной, не взаимодействующей с хиноном, гидрохиноном и хингидроном. Кислоту следует брать достаточно высокой концентрации (0,1 н. и выше), тогда присутствие в растворе малорастворимых хинона и гидрохинона не будет заметно изменять активность нонов H^+ в правых частях элементов (XXVIII) и (XXIX).

Если реакция протекает в гальваническом элементе обратимо, при постоянных температуре, давлении и соотношении реагирующих веществ, то изменение энергии Гиббса реакции, как известно, равно максимальной электрической работе, которую может совершить элемент. Таким образом, расчет ΔG_1, ΔG_2 и ΔG для реакций может быть произведен на основании результатов измерения э. д. с. элементов (XXVIII) и (XXIX):

$$\Delta G_1 = -FE_{XXVIII}; \quad \Delta G_2 = -FE_{XXIX}; \quad \Delta G = -F(E_{XXVIII} + E_{XXIX}).$$

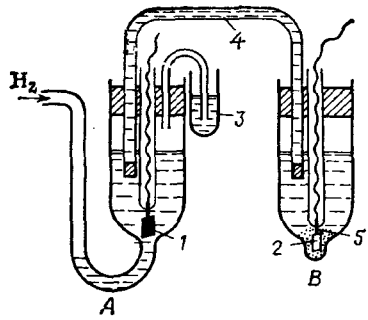


Рис. IX. 25. Гальванический элемент, включающий водородный и хингидронный электроды:
1 — водородный электрод; *2* — гладкий платиновый электрод; *3* — гидравлический затвор; *4* — солевой мост; *5* — смесь кристаллических хингидрона и гидрохинона (или хинона).

Согласно (IX. 19): $\Delta S = F(\partial E/\partial T)_p$. Измеряя $E_{(XXVIII)}$ и $E_{(XXIX)}$ при разных температурах и полагая, что:

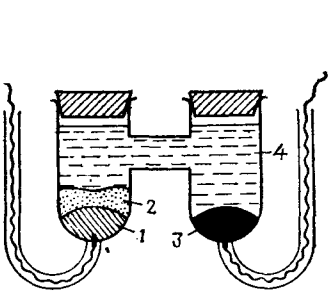
$$(\partial E/\partial T)_p = (E_{T_2} - E_{T_1})/(T_2 - T_1),$$

находим ΔS_1, ΔS_2 и ΔS.

Тепловой эффект реакции ΔH рассчитывают в соответствии с уравнением: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. Точность расчета термодинамических функций методом э. д. с. определяется точностью измерения температуры, э. д. с. и абсолютного значения температурного коэффициента гальванического элемента.

Для выполнения работы необходимо иметь сосуды для водородного и платинового электродов, гладкий платиновый электрод, водородный электрод, прибор для электролитического получения водорода, установку для измерения э. д. с., включающую потенциометр, НЭ, гальванометр и необходимое число проводов для соединения частей электрической схемы. Кроме того, нужен термостат с терморегулятором, позволяющим поддерживать температуру с точностью $\pm 0{,}05$ °С.

Прежде всего собирают гальванический элемент, изображенный на рис. IX. 25. Для этого тщательно вымытые и высушенные сосуды А и В закрепляют в специальном штативе, который служит одновременно и для крепления элемента в термостате. Оба сосуда заполняют раствором 0,1 н. H_2SO_4, так как это показано на рис. IX. 25. Сосуд А закрывают пробкой, в которой закреплены водородный электрод *1* и трубка, ведущая к гидравлическому затвору *3*. В сосуд В насыпают ≈ 1 г хингидрона и 1 г гидрохинона или хинона (по указанию преподавателя) и вставляют закрепленный в пробке гладкий платиновый электрод *2* так, чтобы платиновая пластинка находилась в толще осадка *5*. Сосуды А и В соединяют между собой солевым мостом *4*, наполненным 0,1 н. H_2SO_4. В последнюю очередь производят заполнение гидравлического затвора (H_2O или 0,1 н. H_2SO_4). Собранный гальванический элемент помещают затем на штативе внутрь термостата. Через раствор в сосуде А пропускают водород со скоростью 1 пузырек за 1—2 с так, чтобы платина находилась непосредственно в токе водорода. Э. д. с. измеряют после насыщения платины водородом и достижения температурного равновесия (через каждые 10—15 мин до тех пор, пока четыре последующие измерения не покажут значения э. д. с., совпадающие в пределах 1 мВ). Температуры измерения э. д. с. 20, 30 и 40 °С.



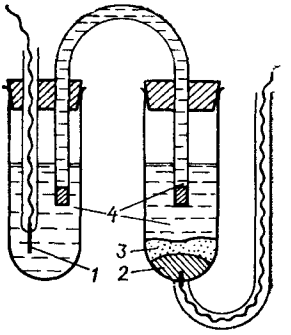


Рис. IX. 26. Элемент Кларка:

1 — амальгама цинка; *2* — паста Hg_2SO_4; *3* — ртуть; *4* — насыщенный раствор $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Рис. IX. 27. Элемент, включающий бромсеребряный и бромртутный электроды:
1 — бромсеребряный электрод; *2* — ртуть; *3* — Hg_2Br_2; *4* — 0,1 *M* раствор KBr.

Поскольку ΔG_1 и ΔG_2, а следовательно и $E_{(XXVIII)}$ и $E_{(XXIX)}$, зависят от парциального давления водорода, полученные значения э. д. с. пересчитывают по отношению к нормальному водородному электроду введением поправки на отклонение давления водорода в условиях опыта от 1 атм. Поправку рассчитывают по формуле

$$\Delta E = \theta \lg [(P - p)/760],$$

где P — барометрическое давление, мм рт. ст.; p — давлене паров над раствором 0,1 и. H_2SO_4 при температуре опыта, мм рт. ст.

По исправленным значениям э. д. с. вычисляют ΔG, ΔS и ΔH.

Реакция, протекающая в элементе Кларка (рис. IX. 26):

$$(Hg)_x Zn\ (10\ \%) \mid ZnSO_4 \cdot 7H_2O,\ ZnSO_4\ (\text{нас.}),\ \underline{Hg_2SO_4} \mid Hg \qquad (XXX)$$

Элемент Кларка состоит из электрода, представляющего собой амальгаму цинка в насыщенном растворе $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, и ртутного электрода, покрытого пастой из сульфата ртути (I), в том же растворе. Элемент Кларка можно изготовить следующим образом. Н-Образный сосуд, тщательно вымытый и высушенный, закрепляют в специальном штативе, который служит одновременно для крепления элемента в термостате. Одно колено заполняют ртутью, другое — 10 %-ной амальгамой цинка так, чтобы платиновые контакты были покрыты полностью. Амальгаму цинка готовят сплавлением ртути и цинка в вытяжном шкафу.

На амальгаму цинка наносят слой кристаллов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, на ртуть — слой пасты толщиной 3—5 мм, которая приготавливается растиранием в ступке кристаллов Hg_2SO_4 и капельки ртути в небольшом количестве насыщенного раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ртуть добавляется для переведения присутствующих в Hg_2SO_4 примесей окисных солей ртути в закисные). Затем оба колена Н-образного сосуда заполняют насыщенным раствором

сульфата цинка. Все операции следует производить осторожно во избежание перемешивания пасты с амальгамой. Заполненный сосуд закрывают пробками и осторожно на штативе помещают в термостат.

По достижении температурного равновесия измеряют э. д. с. через каждые 10—15 мин до тех пор, пока четыре последующих измерения не покажут значения э. д. с., совпадающие в пределах 1 мВ. Э. д. с. следует измерять при 20, 30 и 40 °С. По результатам измерений э д. с. вычисляют ΔG, ΔS и ΔH.

Реакция, протекающая в гальваническом элементе (рис. IX. 27).

$$Hg\,|\,\underline{Hg_2Br_2},\ KBr\ \ \underline{AgBr}\,|\,Ag \qquad \text{(XXXI)}$$

Гальванический элемент изготавливают следующим образом. Бромсеребряные электроды получают электролитическим осаждением серебра на платиновой проволоке с последующим электролитическим бромированием серебра. Их можно изготовить также термическим восстановлением оксида серебра и последующим электролитическим бромированием восстановленного пористого серебра. Методика изготовления бромсеребряных электродов аналогична описанной в работе 1 методике изготовления хлорсеребряных электродов. Готовые бромсеребряные электроды помещают в сосуд с раствором 0,1 н. KBr.

Полуэлемент KBr, $Hg_2Br_2|Hg$ изготавливают по методике, аналогичной той, которая применяется для изготовления каломельных электродов (см. работу 1). Оба полуэлемента соединяются между собой солевым мостом, заполненным раствором 0,1 н. KBr. Собранный таким образом гальванический элемент закрепляют в специальном штативе и помещают в термостат. Дальнейший порядок работы тот же, что и при работе с элементом Кларка.

Работа 5. Определение среднего коэффициента активности электролита

Соляная кислота. Средний коэффициент активности $\gamma_{\pm\,HCl}$ определяют с помощью гальванических элементов, включающих хлорсеребряный и водородный электроды и хлорсеребряный электрод и стеклянный электрод с H^+-функцией, т. е. элементов:

$$(Pt)H_2\,|\,HCl,\ AgCl\,|\,Ag;\ \text{(XXXI)};\qquad \underset{\text{электрод}}{\text{Стеклянный}}\,\Big|\,HCl,\ AgCl\,\Big|\,Ag.\ \text{(XXXII)}$$

Для выполнения работы с использованием элемента (XXXII) (рис. IX. 28) необходимы термостат с терморегулятором, потенциометр, внешняя батарея, НЭ и гальванометр, а также водородные и хлорсеребряные электроды, сосуд для измерения и сатуратор.

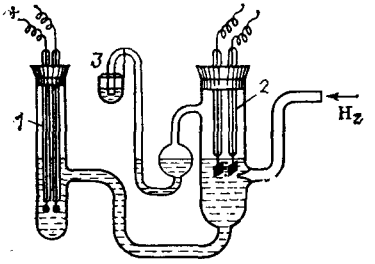


Рис. IX. 28. Гальванический элемент типа (XXXI):
1 — хлорсеребряные электроды; *2* — водородные электроды; *3* — гидравлический затвор.

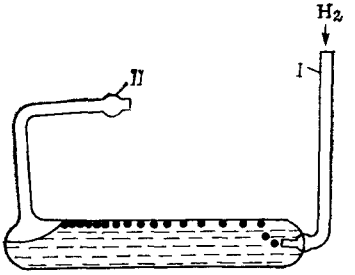


Рис. IX. 29. Сатуратор:
Трубки *I* и *II* соединены с промывной склянкой и сосудом.

Сатуратор (рис. IX. 29) и сосуд для измерения *2* промывают хромовой смесью, затем дистиллированной водой, высушивают и заполняют раствором хлоридоводорода. Сатуратор соединяют трубками с сосудом для измерений и электролизером *. В сосуд для измерения вставляют электроды, обеспечивая при этом герметичность. Сосуд и сатуратор вносят в термостат и пускают ток водорода со скоростью 1—2 пузырька в 1 с. Спустя 2—4 ч термостат нагревают до 25 °С и через 1 ч приступают к измерениям э. д. с. со всеми четырьмя электродами, включаемыми попарно, т. е. с каждым хлорсеребряным электродом включают каждый водородный. Измерения повторяют через 15—20 мин до тех пор, пока два последовательных определения не покажут значение э. д. с., совпадающее в пределах 0,1 мВ. В полученные значения э. д. с. вносят поправку на отклонение давления водорода от 1 атм. Поправку рассчитывают по формуле: $\Delta E = \vartheta \lg[(P-p)/760]$, где P — барометрическое давление, мм рт. ст.; p — давление паров воды над раствором хлоридоводорода, мм рт. ст.

Для нахождения среднего коэффициента активности соляной кислоты с помощью элемента (XXXII) необходимо собрать элемент и произвести измерения его э. д. с. в пяти растворах HCl, концентрации которых указывает преподаватель. Для измерения э. д. с. собирают компенсационную схему с иономером.

Для определения E° элемента строят график зависимости $(E + \vartheta \lg m)$ от $\sqrt{m}$ и продолжают кривую этой зависимости до пересечения с осью ординат. Отрезок по оси ординат равен E°. Определив таким образом значение E° и измерив E для любой концентрации по формуре (IX. 120), вычисляют для этой концентрации коэффициент активности соляной кислоты.

---

* Сатуратор применяют для поддержания состава исследуемого раствора при продувании водорода.

Хлорид натрия. Для определения $\gamma_{m\pm}$ хлорида натрия составить гальванический элемент:

Натриевый стеклянный электрод (Na^+) | NaCl, $\underline{AgCl}$ | Ag.

Измерение э. д. с., обработка экспериментальных данных и определение среднего коэффициента активности не отличаются от определений для соляной кислоты с помощью гальванического элемента (XXXII).

Работа 6. Изготовление ИСЭ и подготовка их к работе

Для изготовления *стеклянных электродов* трубку горлового (корпусного) стекла * диаметром 7—12 мм разрезают на части длиной 10—15 см. Один из концов трубки слегка оттягивают на конус, так чтобы конец трубки имел диаметр $\approx$5 мм с толщиной стенок $\approx$0,5—1 мм. Затем в пламени горелки слегка разогревают суженный таким образом конец трубки и одновременно расплавляют конец палочки электродного стекла **. Расплавленную каплю электродного стекла переносят на разогретый конец трубки, слегка проваривают место спая и расплавленную каплю раздувают в шарик диаметром 8—10 мм с толщиной стенок 0,1—0,3 мм. Шарик должен состоять только из электродного стекла и не содержать пузырей. Стеклянный электрод шарикового типа изображен на рис. IX. 30.

Перед употреблением стеклянный электрод заполняют раствором, в который погружают вспомогательный электрод. В случае использования для этой цели хлорсеребряного электрода стеклянные электроды с H^+-функцией заполняют раствором 0,1 н. HCl, а электроды с M^{z+}-функцией — 0,1 или 1,0 н. раствором хлорида соответствующего металла. Заполненный стеклянный электрод следует герметично закрыть пробкой.

Для проверки электрода на отсутствие микротрещин заполненный раствором электрод погружают в раствор 0,1 н. HCl, в который также опускают медный проводник. К последнему и к внутреннему вспомогательному электроду присоединяют последовательно гальванометр чувствительности 10^{-6} А/дел. и источник тока, например, аккумулятор на 1,25 или 2 В. При наличии

---

* Коэффициент линейного расширения горлового (корпусного) стекла должен быть равен или близок к коэффициенту линейного расширения электродного стекла. Для электродных стекол с коэффициентом линейного расширения порядка $(80—100)\cdot10^{-7}\ °C^{-1}$ в качестве корпусного стекла можно использовать стекла БД-1, ЗС-4 и 23 или 29 завода «Дружная горка».

** Если электродное стекло тугоплавкое и температура пламени обычной горелки недостаточна, то применяют горелку с кислородным дутьем.

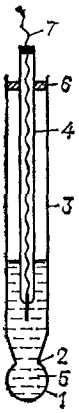


Рис. IX. 30. Стеклянный электрод:
1 — шарик из электродного стекла; *2* — место спая шарика с горловиной (корпусом); *3* — горловина (корпус) стеклянного электрода; *4* — электрод сравнительный; *5* — внутренний раствор; *6* — пробка; *7* — экранированный провод для подключения стеклянного электрода к измерительному прибору.

микротрещины в электроде стрелка гальванометра отклоняется. Электроды, имеющие микротрещины, отбраковывают.

Перед применением стеклянные электроды с H^+-функцией выдерживают в течение 1—3 сут в растворе 0,1 н. HCl. В раствор погружают рабочую часть электрода — шарик из электродного стекла. Электроды с M^{z+}-функцией можно применять без предварительного вымачивания.

Измерение сопротивления стеклянных электродов производят с помощью мега- или тераомметров с пределом измерений не менее 10^9 Ом, например, на приборах типа МОМ-3, МОМ-4 или Е6-3. Электрод погружают в раствор 0,1 н. HCl, в который опущен также проводник, соединенный с одной из входных клемм прибора. К другой клемме присоединяют проводник от внутреннего сравнительного электрода стеклянного электрода.

Простейший вариант электрода *с жидкой мембраной* готовят следующим образом. Тефлоновый корпус моют, высушивают фильтровальной бумагой, натягивают на нижний конец целлофан и прижимают его, завинчивая колпачок-гайку. На целлофан пипеткой наливают слой органического раствора (0,5 мл) и поверх него осторожно заливают внутренний водный раствор, не допуская перемешивания жидких фаз. Приготовленный таким образом электрод оставляют на воздухе в вертикальном положении на 1—1,5 ч, после чего электрод готов к употреблению.

Жидкую мембрану готовят растворением электродноактивных веществ в таком органическом растворителе, который не смешивается с водой и имеет плотность больше плотности водного раствора. Для этой цели можно использовать хлорбензол, нитробензол. Органический растворитель может быть «утяжелен» добавками растворителя с большей плотностью, например, четыреххлористого углерода.

Концентрация ионообменника обычно составляет 0,01—0,1 *М*, комплексона валиномицина достаточно около 0,001 *М*, гексилового эфира *п*-трифторацетилбензойной кислоты добавляют к ионообменнику в 4—10-кратном избытке, что составляет 0,2—1 *М*. Для приготовления одного электрода требуется 0,5 $см^3$ органического раствора. Для пяти электродов готовят 3 $см^3$ мембранного раствора. Для этого в бюксе взвешивают растворитель (хлорбензола требуется 3,3 г) и добавляют рассчитанное количество электродноактивного вещества, перемешивая магнитной мешалкой до полного растворения.

Для получения электрода с *пленочными мембранами* к порошкообразному поливинилхлориду добавляют пластификатор,

перемешивают магнитной мешалкой, затем приливают летучий растворитель и вносят навеску электродноактивного вещества, продолжая перемешивание до полной гомогенизации. Иногда требуется небольшое нагревание (до 50 °С). В качестве пластификатора применяют эфиры фталевой, фосфорной, адипиновой и других кислот, а в качестве легколетучего растворителя — циклогексанон или тетрагидрофуран. Гомогенную смесь выливают в чашку Петри и оставляют в вытяжном шкафу для испарения летучего растворителя. Циклогексанон испаряется в течение 3—5 сут, тетрагидрофуран — за 1 сут.

Из полученной эластичной пленки вырезают диски и приклеивают их к поливинилхлоридным трубкам. Клей готовят растворением порошка поливинилхлорида в циклогексаноне или тетрагидрофуране до консистенции жидкой сметаны. После высыхания клея (1 сут) электроды заполняют внутренним раствором и погружают в раствор того же состава — обычно 0,1 *М*. После 3—5 сут вымачивания электроды готовы к работе.

Для работы удобны пленочные мембраны толщиной 1 мм. Чтобы получить такую мембрану в чашке Петри диаметром 10 см требуется 2 г поливинилхлорида и 6 г пластификатора. Концентрации электродноактивных веществ рассчитывают на 1000 г пластификатора.

Работа 7. Исследование стеклянных электродов

Для практического применения стеклянного электрода с целью измерения pH или pM необходимо знать его электродные характеристики: область H^+- или M^+-функций; коэффициенты $\Delta E/\Delta pH$ или $\Delta E/\Delta pM$, которые в пределах сохранения электродной функции равны или близки ϑ; E° — значение э. д. с. гальванического элемента, включающего стеклянный электрод, в растворе с $pH = 0$ (или $pM = 0$).

В работе предлагается изучить зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора в интервале значений от 0 до 14 и на основании полученных данных определить его характеристики. Для этой цели следует изучить зависимость э. д. с. стеклянно-каломельного элемента от pH. Его э. д. с. определяется уравнением (IX.105): $E = E^\circ + \vartheta \lg h$.

Прежде всего следует приготовить водные растворы универсальной буферной смеси, содержащей 0,04 *М* растворы кислот: CH_3COOH, H_3PO_4 и H_3BO_3, а также 0,5 *М* HCl и 1 *М* или 3 *М* NaCl (LiCl, KCl); раствор щелочи концентрации 1 *М* или 3 *М*. Щелочь должна содержать одноименный с добавленным в буферный раствор хлоридом щелочной ион. Концентрация щелочного иона в растворе щелочи и в растворе универсальной буферной смеси должна быть одинакова. Рабочие растворы получают путем титрования универсальной буферной смеси раствором щелочи. Их pH меняется от 0,5 до 14. Концентрация щелочного иона в процессе титрования не меняется.

Затем составляют гальванические элементы: стеклянно-каломельный (XXXIII) и водородно-каломельный (XXXIV):

$$\text{Стеклянный электрод} \left| \text{Раствор универсальной буферной смеси} \right| \text{KCl, } \underline{Hg_2Cl_2} \left| \text{Hg} \right. \qquad \text{(XXXIII)}$$

$$(Pt)H_2 \left| \text{Раствор универсальной буферной смеси} \right| \text{KCl, } \underline{Hg_2Cl_2} \left| \text{Hg} \right. \qquad \text{(XXXIV)}$$

С помощью элемента (XXXIII) исследуют свойства стеклянного электрода; гальванический элемент (XXXIV) используют для определения pH.

Если электродное поведение стеклянного и других ИСЭ исследуют в более узком интервале значений pH, то в качестве индикаторного электрода на ионы H^+ вместо водородного электрода может быть использован стеклянный электрод с H^+-функцией. pH измеряют с помощью элемента:

$$\text{Стеклянный электрод } (H^+) \left| \text{Раствор универсальной буферной смеси} \right| \text{KCl, } \underline{Hg_2Cl_2} \left| \text{Hg} \right. \qquad \text{(XXXV)}$$

Предварительно следует убедиться, что стеклянный электрод сохраняет H^+-функцию в нужной области pH.

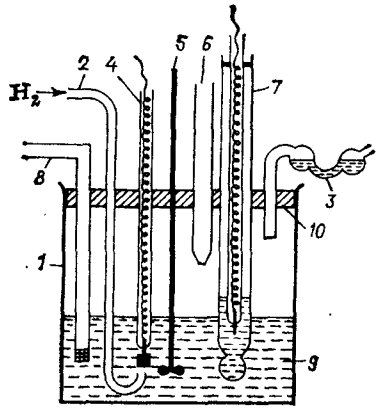
Электроды элементов (XXXIII) и (XXXIV) погружают в одну общую ячейку, наполненную раствором универсальной буферной смеси (рис. IX.31). Э. д. с. измеряют с точностью ± 1—2 мВ. При определении э. д. с. элемента (XXXIV) применяют pH-метр или иономер.

Порядок измерений следующий. Исходный раствор универсальной буферной смеси насыщают водородом и измеряют э. д. с. обоих элементов. $E_{(XXXIII)}$ и $E_{(XXXIV)}$, а также э. д. с. E стеклянно-водородного элемента. Должно быть $E = E_{(XXXIII)} - E_{(XXXIV)}$.

Измерения повторяют через 5—10 мин. Если значения э. д. с. во времени не меняются, то переходят к измерениям при другом pH. Для этого к раствору универсальной буферной смеси добавляют из бюретки, укрепленной над ячейкой, такое количество щелочи, чтобы pH раствора изменялось приблизительно на единицу. Это соответствует изменению э. д. с. на 50—60 мВ. Снова измеряют э. д. с. элементов через те же промежутки времени, добиваясь постоянства показаний, потом переходят к следующему раствору и т. д. Последнее измерение производят в растворе pH = 14.

По экспериментальным данным строят график (рис. IX.32), на оси абсцисс которого откладывают значения pH раствора или э. д. с. элемента (XXXIV), а на оси ординат — э. д. с. элемента (XXXIII). График позволяет найти следующие характеристики:

1. Область H^+-функции стеклянного электрода, выраженную в единицах pH. Областью H^+-функции кривой E — pH считается тот ее участок (ab), в пределах которого наблюдается линейная зависимость $E_{(XXXIII)}$ от pH и отступления от нее составляют не



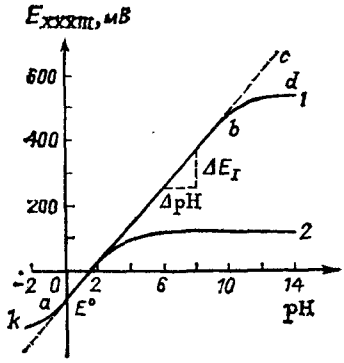


Рис. IX. 31. Ячейка для гальванических элементов типа (XXXIV):
1 — стеклянный сосуд; *2* — трубка для подвода водорода; *3* — гидравлический затвор; *4* — водородный электрод; *5* — мешалка; *6* — бюретка; *7* — стеклянный электрод; *8* — солевой мост; *9* — раствор универсальной буферной смеси; *10* — пробка.

Рис. IX. 32. Кривые E — pH для стеклянных электродов с H^+ (*1*) и M^+ (*2*) функциями.

более 0,2 pH, т. е. точки удалены от прямой не более, чем на 12 мВ (при комнатной температуре);

2. Область M^+-функции стеклянного электрода, выраженную в единицах pH, — участок *bc*, на котором E_{XXXIII} не зависит от pH раствора;

3. Область отступлений от H^+-функции в кислых растворах — участок *ka*;

4. Значение $E°$;

5. Значение $\Delta E_{XXXIII}/\Delta pH$ в пределах H^+-функции стеклянного электрода.

Работа 8. Исследование стеклянного электрода с металлической функцией

Работа состоит в исследовании поведения стеклянного электрода, для которого кривая E — pH идет по типу *2* (см. рис. IX. 32) в растворах MCl переменной концентрации, т. е. в установлении того, насколько строго выполняется для данного электрода предполагаемая M^+-функция. Кроме того, необходимо изучить специфичность электрода к M^+-иону в присутствии другого («постороннего») катиона. Это делается путем исследования поведения стеклянного электрода в смешанных растворах.

Для выполнения работы необходимо приготовить две серии растворов. Первая — это моляльные растворы MCl следующих концентраций: 2,0; 1,0; 0,5; 0,1; 0,01 и 0,001 *m*. Вторая серия — это смешанные растворы MCl (тех же концентраций) и M'Cl постоянной моляльности 0,01 *m*.

Исходный 2,0 *m* раствор MCl приготавливают растворением соответствующего количества сухой соли в воде. Остальные рас-

творы удобно готовить разбавлением концентрированных растворов 0,01 m раствором M′Cl.

Для выполнения исследования необходимо собрать гальванический элемент, включающий стеклянные электроды, свойства которых исследуются, электроды сравнения (каломельный или хлорсеребряный) и сосуд для гальванической ячейки. Ячейка включается в компенсационную схему с потенциометром, pH-метром, переключателем.

Перейдем теперь к описанию методики эксперимента и обработки экспериментальных результатов по каждой работе.

Прежде всего необходимо установить, насколько точно отвечает изменение потенциала этого электрода изменеиию активности иона M^+ в растворе. Для этого применяется гальванический элемент без переноса

$$\begin{matrix}\text{Стеклянный}\\ \text{электрод } (M^+)\end{matrix}\Big|\,MCl,\ \underline{AgCl}\,\Big|\,Ag \qquad \text{(XXXVI)}$$

В ячейку поочередно наливают растворы MCl разной концентрации (начиная с разбавленных) и измеряют э. д. с. E (желательно иметь в ячейке сразу два электрода с M^+-функцией) с интервалом в 5 мин до постоянного значения э. д. с.

Для двух растворов с активностями $a'_{\pm}$ и $a''_{\pm}$ разность э. д. с. равна:

$$\Delta E = E'' - E' = 2\vartheta \lg \left(m'\gamma'_{m\pm}/m''\gamma'_{m\pm}\right).$$

Обозначим эту разность как $\Delta E_{\text{расч}}$ и сопоставим с экспериментально определяемыми значениями $\Delta E_{\text{эксп}}$. Условимся, что всегда $m' = 0{,}1$. Так, при $m'' = 2{,}0$

$$\Delta E_{\text{эксп}} = E_{2,0} - E_{0,1}; \qquad \Delta E_{\text{расч}} = 2\vartheta \lg \left[0{,}1\gamma_{m\pm}(0{,}1)/2{,}0\gamma_{m\pm}(2{,}0)\right].$$

Необходимые для вычисления $\Delta E_{\text{расч}}$ значения $\gamma_{\pm m}$ берут из справочника. Результаты расчетов и эксперимента сводят в таблицу:

$m_{MCl}\gamma_{m\pm}$	Электрод 1				Электрод 2			
	$\Delta E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta E_{\text{эксп}}$	$\Delta E_{\text{эксп}}/\Delta E_{\text{расч}}\cdot 100\ \%$	$\Delta E_{\text{расч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta E_{\text{эксп}}$	$\Delta E_{\text{эксп}}/\Delta E_{\text{расч}}\cdot 100\ \%$

По данным таблицы строят график зависимости $\Delta E_{\text{эксп}} = f(\Delta E_{\text{расч}})$.

При условии точного выполнения электродом M^+-функции график представляет собой прямую с углом наклона 45°. Иногда в связи с недостаточной полнотой M^+-функции прямая идет под меньшим углом к абсциссе.

Далее необходимо установить, в какой степени влияет на выполнение электродом M^+-функции присутствие постороннего

катиона M'^+, т. е. определить *специфичность* стеклянного электрода. Для этого нужно провести серию измерений E в смешанных растворах, содержащих одновременно оба катиона. Растворы, как уже говорилось, составлены так, что концентрация M^+-иона меняется от 2,0 до 0,005 m, а концентрация M'^+-иона постоянна и равна 0,01 m. Таким образом, отношение концентраций ионов M^+ и M'^+ меняется в пределах от 200 : 1 до 1 : 2.

Здесь, как и ранее, следует сопоставить экспериментально найденные разности $\Delta E_{\text{эксп}}$ с вычисленными $\Delta E_{\text{расч}}$.

При вычислении $\Delta E_{\text{расч}}$ необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, концентрация Cl^--иона в смешанных растворах (m_{Cl^-}) равна суммарной концентрации хлоридов: $m_{Cl^-} = m_{MCl} + m_{M'Cl}$. Во-вторых, $\gamma_{m\pm}$ в этом случае, представляет собой значения коэффициентов активности электролитов MCl в присутствии электролита M'Cl. Такие данные имеются лишь для ограниченного числа смесей электролитов. Поэтому здесь приходится пользоваться эмпирическим *правилом Логунова — Сторонкина*, согласно которому:

отношение коэффициентов активности в двух смешанных растворах $\gamma''_{m\pm\,MCl(M'Cl)}/\gamma'_{MCl(M'Cl)\,m\pm}$ равно отношению коэффициентов активности в чистых растворах $\gamma''_{m\pm\,MCl}/\gamma'_{m\pm\,MCl}$ при условии, что ионные силы чистых и смешанных растворов одинаковы.

Для нахождения $\gamma_{m\pm\,MCl(M'Cl)}$ в растворах с различной ионной силой строят по табличным данным, взятым из справочника, график зависимости $\gamma_{MCl\,m\pm}$ от $I = m$. Затем по кривой находят значения $\gamma_{m\pm}$ для каждого смешанного раствора, т. е. для ионных сил, равных 2,01; 1,01; 0,51 и т. д. Для большей точности определения (интерполяции) рекомендуется участок кривой $\gamma_{m\pm}(m)$ в пределах от 0 до 0,1 построить дополнительно в бо́льшем масштабе.

Значения $\Delta E_{\text{расч}}$ находят по уравнению:

$$\Delta E_{\text{расч}} = 2\vartheta \lg \frac{m^*_{MCl}\left(m^*_{MCl} + m^*_{M'Cl}\right)}{m_{MCl}\left(m_{MCl} + m_{M'Cl}\right)} + 2\vartheta \lg \frac{\gamma^*_{MCl\,m\pm}}{\gamma_{MCl\,m\pm}}.$$

При этом, как и в предыдущих расчетах, вычисление ведут по отношению к тому раствору, где концентрация иона M^+ равна 0,1m, а ионная сила $I^* = 0{,}11$ (эта концентрация и соответствующее значение $\gamma_{m\pm}$ обозначено звездочкой).

По отношению к экспериментальному значению э. д. с., соответствующему указанному раствору, вычисляют и значения $\Delta E_{\text{эксп}}$.

В том случае, когда присутствие постороннего катиона не оказывает влияния на потенциал стеклянного электрода, т. е. когда электрод обладает высокой специфичностью по отношению к M^+-иону, то, как и в предыдущем случае, значения $\Delta E_{\text{расч}}$ и $\Delta E_{\text{эксп}}$ должны быть одинаковы. При малой специфичности,

начиная с некоторого соотношения концентраций ионов M^+ и M'^+ значение $\Delta E_{эксп}$ будут меньше, чем $\Delta E_{расч}$, и на графике вместо прямой получается кривая.

Из графика находят протяженность области M^+-функции и соотношение концентраций, при котором начинаются отступления от прямой *.

В итоге выполненного исследования можно рассчитать коэффициент влияния ионов M^+ $K_{M/M'}$ по методу описанному в разд. IX.8.4. Если в растворе MCl (при $m_{MCl} = 1{,}0$) электрод обладает M^+-функцией, а в растворе M'Cl (при $m_{M'C} = 1{,}0$) M'^+-функцией, то

$$\lg K_{M/M'} = (E_{M'} - E_M)\,\vartheta - \lg a_{M'^+} - \lg a_{M^+}.$$

Для получения необходимых для такого расчета данных следует выдержать электрод 2—3 сут в растворе M'Cl (1,0 m), а затем измерить э. д. с. $E_{M'}$. Значение э. д. с. E_M элемента с раствором MCl (1,0 m) берут из данных, полученных в предыдущей работе.

Работа 9. Определение pNa с помощью стеклянного электрода с натриевой функцией

Для выполнения работы следует воспользоваться данными, полученными в работе 8 при измерении э. д. с. элемента (XXXVI) в растворах NaCl переменной концентрации. По ним необходимо построить калибровочную прямую в виде зависимости $E = f(pNa)$, принимая, что $a_{\pm\,NaCl} = a_{Na^+}$. Значения $\gamma_{m\pm\,NaCl}$ следует взять из справочника.

Тангенс угла наклона прямой должен быть в этом случае равен 116 мВ на единицу pNa. Затем, получив у лаборанта раствор NaCl, активность которого нужно определить, наливают раствор в сосуд гальванической ячейки, в которой находится натриевый стеклянный и вспомогательный электроды и измеряют э. д. с. Отложив найденное значение э. д. с., определяют по графику соответствующее значение pNa.

Работа 10. Исследование ионоселективных мембранных электродов на основе растворимых органических ионообменников

Работа состоит в изготовлении электродов с жидкими или пленочными мембранами, содержащими одну из солей тетрадециламмония (анионообменника) ТДАА, где $A = ClO_4^-$, NO_3^-, Br^-, ацетат, бензоат, или тетрафенилбората (катионообменника) ТФБМ, где $M^+ = K^+$, Na^+, NH_4^+, исследовании их электродной

* Отступления в 5 мВ и более.

фуикции в растворах соответствующего электролита и определении коэффициентов влияния методами биионных потенциалов и смешанных растворов.

Порядок работы

1. Изготовить 5 электродов с мембранами одного из составов по указанию преподавателя:

а. 0,05*m* ТДАА в хлорбензоле;

б. 0,05*m* ТДАА в дибутилфталате — пленочный вариант, диаметр чашки Петри 5 см;

в. 0,01*m* ТФБМ в хлорбензоле;

г. 0,01*m* ТФБМ в дибутилфталате — пленочный вариант, диаметр чашки Петри 5 см.

2. Исходя из 0,1*m* раствора приготовить объемным разбавлением стандартные растворы для калибровки электродов следующих концентраций: 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} и $10^{-5}m$.

3. По указанию преподавателя собрать гальванический элемент без переноса или с переносом по следующим схемам:

Внешний сравнительный электрод	Раствор переменного состава	Мембрана ТДАА (ТФБМ)	0,1 *m* МА, 10^{-3} *m* MCl (0,1 *m* MCl)	AgCl	Ag

Ионоселективный электрод

Ag	AgCl, KCl (нас.)	Солевой мост KCl (нас.) (1 *m* NH_4NO_3)	Раствор переменного состава	Мембрана ТДАА (ТФБМ)	0,1 *m* МА. 10^{-3} *m* MCl (0,1 *m* MCl)	AgCl	Ag

Ионоселективный электрод

Записать выражение для э. д. с. в зависимости от активности отдельного вида ионов или от средней активности электролита для своей системы.

Внешний вспомогательный электрод для элемента без переноса выбирают так, чтобы он был обратим к ионам противоположного по отношению к изучаемым ионам знака заряда в молекуле электролита. Так, если исследуемый электрод обратим к ионам NO_3^- и изучается в растворах нитрата натрия, то электродом сравнения может служить Na^+-стеклянный электрод. Для электрода с катионной функцией, например K^+, удобно исследовать поведение электродов в растворах KCl и в качестве внешнего сравнительного электрода взять хлорсеребряный (Ag|AgCl) или мембранный хлоридселективный электрод.

В случае элемента с переносом следует учитывать «совместимость» ионного состава солевого моста и исследуемого раствора во избежание образования нерастворимых соединений в месте контакта жидкостей. Так, рекомендуется заменять KCl на NH_4NO_3 при контакте с растворами перхлоратов, поскольку растворимость перхлората калия мала.

Обычно в качестве внутреннего сравнительного электрода применяют галогенидсеребряные электроды. В этом случае внутренний раствор ИСЭ должен содержать ионы соответствующего галогена. Внутренним вспомогательным электродом может быть и насыщенный хлорсеребряный или каломельный электроды.

4. Прокалибровать электроды в растворах одного электролита. Для изучения анионных функций рекомендуется использовать натриевые соли, для катионных — хлориды.

5. Построить график зависимости э. д. с. от логарифма активности отдельного вида ионов или средней активности электролита. Считать активности отдельных ионов равными среднеионным активностям электролитов.

6. Определить бинонные потенциалы в 0,1m растворах электролитов, содержащих мешающие ионы: для A^- — NaCl, NaBr, $NaNO_3$, $NaClO_4$, NaOAc, NaBenz; для M^+ — NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, LiCl, HCl. Рассчитать коэффициенты влияния исследованных мешающих ионов на электродную функцию.

Работа 11. Исследование ионоселективных мембранных электродов на основе нейтральных мембраноактивных комплексонов

В работе предлагается изготовить калиевые пленочные электроды на основе валиномицина, определить концентрационный интервал выполнения K^+-функции в зависимости от степени влияния липофильности анионов и определить коэффициенты влияния методами бинонных потенциалов и смешанных растворов.

Порядок работы

1. Изготовить 5 калиевых электродов с пленочными мембранами, содержащими $1{,}5 \cdot 10^{-3}m$ валиномицина. Пластификатор и летучий растворитель берется по указанию преподавателя.

2. Для калибровки электродов приготовить две серии стандартных растворов KCl и KSCN следующих концентраций; 0,5; 0,1; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2}; 10^{-3}; 10^{-4} и $10^{-5}m$.

3. Собрать гальванический элемент с переносом или без переноса по указанию преподавателя (см. предыдущую работу) и прокалибровать электроды. Построить график зависимости $E = f(-\lg a_{K^+})$.

4. Определить селективность электродов к ионам калия по отношению к ионам Li^+, Na^+, NH_4^+ и H^+ методами бинонных потенциалов и смешанных растворов, используя растворы хлоридов. Рассчитать коэффициенты влияния и сравнить их с характеристиками соответствующих электродов со стеклянными и с пленочными мембранами на основе катионообменника.

Работа 12. Исследование ионоселективных электродов с мембранами, содержащими ионообменник и специфический нейтральный лиганд

Цель работы — выяснение влияния нейтральных комплексообразователей на электродные свойства мембран, содержащих ионообменник.

Порядок работы

1. Подготовить две серии электродов (по 3 шт.), мембраны которых содержат:

только ионообменник или только лиганд;

и ионообменник, и лиганд.

Варианты составов мембран:

а. 0,01 *m* ТДААс в смешанном растворителе (2 см^3 хлорбензола + 1 см^3 четыреххлористого углерода);

б. пленочная мембрана: 0,01 *m* ТДААс в дибутилфталате, гомогенизатор — тетрагидрофуран; диаметр чашки Петри 5 см;

в. 0,01 *m* ТДААс и 0,1 *m* гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты в смешанном растворителе (2 см^3 хлорбензола + 1 см^3 четыреххлористого углерода);

г. пленочная мембрана: 0,01 *m* ТДААс и 0,1 *m* гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты в дибутилфталате, гомогенизатор — тетрагидрофуран; диаметр чашки Петри 5 см;

д. пленочная мембрана: 0,1*m* лиганда в дибутилфталате, гомогенизатор — циклогексанон; диаметр чашки Петри 5 см;

е. пленочная мембрана: 0,1*m* лиганда и 0,08*m* ТФВNa, гомогенизатор — циклогексанон; диаметр чашки Петри 5 см.

2. Прокалибровать электроды в растворах соответствующих солей (ацетат или хлорид натрия, концентрации 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} и 10^{-4} *m*). Построить график зависимости E — pA (pM), определить значение углового коэффициента.

3. Методом смешанных растворов и биионных потенциалов определить коэффициенты влияния ионов на электроды.

4. Сравнить характеристики электродов двух исследуемых серий и сделать выводы о роли обменника и лиганда в мембране.

Работа 13. Определение pA(A — K^+, Ca^{2+}, NO_3^-, Cl^-) с помощью ИСЭ

Применяемые в данной работе ионоселективные электроды (ИСЭ) имеют пленочные (K^+, Ca^{2+}, NO_3^-) и поликристаллические (Cl^-) мембраны. Полимерной матрицей для всех пленочных электродов служит поливинилхлорид.

Порядок работы

1. Включить иономер (И-115) и дать ему прогреться 10—15 мин.

2. Ополоснуть ИСЭ снаружи дистиллированной водой и выдержать в ней 3—5 мин, затем удалить излишнюю воду с электрода фильтровальной бумагой. Погрузить ИСЭ в первый стандартный раствор (0,001m). Составить элемент с переносом из ИСЭ и хлорсеребряного (вспомогательного) электрода по схеме

$$Ag\,|\,\underline{AgCl},\ KCl\ (нас.)\ \vdots\ \text{Исследуемый раствор}\ |\ ИСЭ$$

Конец солевого моста, опускаемый в исследуемый раствор, предварительно ополоснуть дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой. Подключить электроды к иономеру (ИСЭ — в гнездо «Изм», хлорсеребряный электрод — в гнездо «Всп»).

3. Иономер поставить в режим мВ; +мВ, ан (при работе с электродами Cl^-, NO_3^-) или —мВ, кат (при работе с электродами Ca^{2+}, K^+), интервал «—1—19». Определив грубо значение э. д. с. E для первого стандартного раствора, переключить иономер на диапазон 0—1, ручку «начало шкалы» вывести на значение E, определенное в интервале «—1—19». В данном режиме измерить точное значение E.

4. Измерить значение E для второго (0,01m) и третьего (0,1m) стандартных растворов.

5. Построить график зависимости полученных экспериментально значений э. д. с. от отрицательного логарифма активности данного иона (pK, Ca, pNO_3, pCl), взяв справочные значения коэффициентов активности. Определить экспериментальное значение углового коэффициента калибровочной кривой E—pA.

6. Получить раствор с неизвестной концентрацией исследуемого иона и, измерив э. д. с. элемента с этим раствором, определить по графику значение pA для данного раствора.

7. Проверить полученное значение pA и, получив у преподавателя значение коэффицента активности, рассчитать концентрацию (молярность) исследуемого раствора.

Глава X

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Раствор электролита представляет собой сложную систему из частиц определенного и переменного состава, образующихся из исходных веществ и находящихся друг с другом в динамическом равновесии, что может быть описано законом действия масс. Реальный состав раствора складывается в результате химических взаимодействий. Кроме сольватации, определяющими в этом отношении являются протолитические реакции, оксред-реакции и комплексообразование.

X. 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

X. 1.1. Протолитическая теория кислот и оснований

Протон характеризуется небольшой массой и размером, отсутствием электронной оболочки. Именно эти свойства отражаются в его способности чрезвычайно охотно вступать в растворе в химическое взаимодействие с образованием кислот и оснований.

К 20-м гг. было твердо установлено, что кислотно-основные свойства обусловлены как участием иона H^+, так и взаимодействием с растворителем и проявляются не только в водных растворах. Отмечалось, что некоторые растворители обладают *амфотерными* свойствами, что приводит к их ионизации. Налицо были необходимые предпосылки для теории, которая позволила бы дать такие определения кислоты и основания, которые «...логически связывали понятия кислоты и основания друг с другом, освещали причину исключительного положения этих веществ и, наконец, позволили бы определять кислоты и основания, свойства которых проявляются универсально в различных растворителях» (*Бренстед*).

Независимо Бренстед и Лаури предложили протолитическую теорию кислот и оснований, дальнейшая разработка которой преимущественно принадлежит Бренстеду. Теория позволяет рассматривать диссоциацию кислот и оснований с единой точки зрения как диссоциацию кислотную.

По Бренстеду диссоциация кислоты — это процесс отщепления иона водорода (протона) с образованием сопряженного с данной кислотой основания. Отсюда и определение кислоты как *донора* протона, а основания — *акцептора* его. Отщепление или присоединение протона возможно только при наличии второй сопряженной пары кислота — основание:

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 \rightleftarrows \text{Основание}_1 + \text{Кислота}_2. \qquad \text{(X. 1)}$$

Вторую кислотно-основную систему составляет растворитель. Возможность и направление протолитического процесса определяется сродством к протону как растворенной кислоты, так и растворителя. Эти факторы обуславливают силу кислоты в данном растворителе. Таким образом, взаимодействие кислоты (основания) с растворителем приводит к переходу иона H^+ от одной сопряженной пары кислота — основание к другой. Процессы, которые сопровождаются переходом протона, получили название *протолитических*.

Если вещество HA содержит протондонорную группу, а растворитель HL обладает основными свойствами, то в таком *протофильном* растворителе вещество HA ведет себя как кислота:

$$HA + HL \rightleftarrows A^- + H_2L^+. \qquad \text{(X. 2)}$$

где A — основание, сопряженное с кислотой HA; H_2L^+ — *ион лиония*; образующийся в водных растворах ион H_3O^+ носит название иона *оксония, гидроксония* или *гидрония*.

Кислотой может быть молекула, как HCl, H_2SO_4 или CH_3COOH, анион — HSO_4^-, катион — NH_4^+, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $R-NH_3^+$, комплексное соединение, например, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. Сопряженными основаниями служат анионы Cl^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, катионы — $FeOH(H_2O)_5^{2+}$, молекулы — NH_3 и $R-NH_2$.

Применим к равновесию процесса (X.2) закон действия масс:

$$\tilde{K}_a = a_A a_{H_2L^+} / a_{HA} a_{HL}.$$

Константа $\tilde{K}_a$, выраженная через активности a участвующих в протолитической реакции веществ, — это *истинная* или *термодинамическая константа* протолитической диссоциации кислоты HA. Так как для разбавленных растворов активность растворителя можно принять постоянной, а активность $a_{H_2L^+}$ обычно обозначают как активность ионов водорода h, то для кислотной диссоциации имеем:

$$\tilde{K}_a = h a_A / a_{HA}. \qquad (X.3)$$

Протолитическое взаимодействие основания B с растворителем, обладающим свойствами кислоты, в соответствии с (X.1) выразим уравнением:

$$B + HL \rightleftarrows BH^+ + L^-. \qquad (X.4)$$

Например, для раствора аммиака в воде

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Истинная константа равновесия $\tilde{K}_b$ реакции (X.4) равна (при $a_{HL} = \text{const}$)

$$\tilde{K}_b = a_{BH^+} a_{L^-} / a_B. \qquad (X.5)$$

С амфотерным растворителем, который обладает способностью и присоединять, и отщеплять протон, кислота BH^+ и сопряженное с ней основание B могут взаимодействовать и иным способом:

$$BH^+ + HL \rightleftarrows B + H_2L^+. \qquad (X.6)$$

В соответствии с (X.6) второе протолитическое равновесие для водного раствора аммиака запишем уравнением:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+.$$

Истинная константа $\tilde{K}_a$ диссоциации кислоты BH^+ по (X.6) — $a_{HL} = \text{const}$ — равна:

$$\tilde{K}_a = h a_B / a_{BH^+}. \qquad (X.7)$$

Обе константы, $\tilde{K}_a$ и $\tilde{K}_b$, связаны между собой простым соотношением, которое получим, если перемножим уравнения

(X.5) и (X.7):

$$\tilde{K}_a \tilde{K}_b = h a_{L^-} = \tilde{K}_{HL}, \qquad (X.8)$$

где $\tilde{K}_{HL}$ — ионное произведение растворителя.

Для водных растворов произведение констант $\tilde{K}_a \tilde{K}_b$ равно ионному произведению воды:

$$\tilde{K}_a \tilde{K}_b = h a_{OH^-} = K_w. \qquad (X.8a)$$

Протолитическую диссоциацию в разбавленных растворах иногда характеризуют с помощью *концентрационной константы диссоциации* K_c:

$$K_c = [H^+][A^-]/[HA], \qquad (X.9)$$

где в квадратных скобках даны концентрации веществ.

Широкое применение получила *кажущаяся константа протолитической диссоциации* K_a. Она отличается от концентрационной тем, что вместо концентрации ионов водорода $[H^+]$ введена условная величина активности ионов водорода h, определяемая потенциометрическим методом с помощью электродов с водородной функцией. Таким образом:

$$K_a = h[A^-]/[HA]. \qquad (X.10)$$

Истинная константа протолитической диссоциации связана с кажущейся и концентрационной соотношением:

$$\tilde{K}_a = K_a \gamma_{c\,A^-}/\gamma_{c\,HA} = K_c \gamma_{c\,H^+} \gamma_{c\,A^-}/\gamma_{c\,HA}, \qquad (X.11)$$

где γ_{cHA}, γ_{cH^+}, γ_{cA^-} — коэффициенты активности кислоты HA и продуктов ее диссоциации H^+ и A^-.

Константа протолитической диссоциации — основная характеристика растворов кислот и оснований. Ее значение определяет силу кислоты (основания) в данном растворителе. Константы диссоциации позволяют построить сравнительную шкалу протондонорных и протонакцепторных свойств кислот и оснований в разных растворителях, а также характеризовать кислотно-основные свойства растворителей. Константы протолитической диссоциации, дающие количественное описание протолитических реакций, играют важную роль в физической химии растворов, в аналитической химии, координационной химии и др.

С помощью констант протолитической диссоциации можно получить наглядную картину распределения кислоты между продуктами ее протолитической диссоциации. На рис. X.1 показана диаграмма распределения для ализарина С, представляющего собой трехосновную кислоту. На оси ординат отложена доля продукта протолитической диссоциации ализарина $x_i \cdot 100$, %:

$$x_i = \text{Концентрация продукта/Общая концентрация.} \qquad (X.12)$$

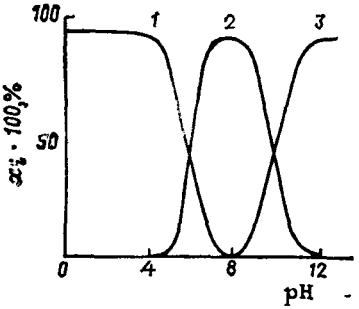
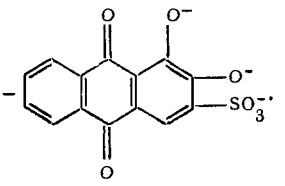


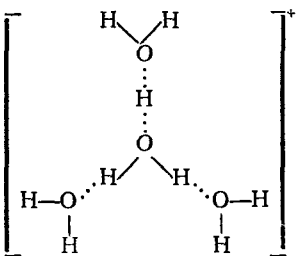
Рис. X.1. Диаграмма распределения ализарина С:

1 — H_2R^-; *2* — HR^{2-}; *3* — R^{3-} —



В *теории Бренстеда* принимается, что результатом протолитической реакции является образование в водных растворах и воде иона H_3O^+. Его существование с большой достоверностью показано исследованиями методами рентгеноструктурного анализа, протонного магнитного резонанса и ИК-спектроскопии твердых моногидратов сильных минеральных кислот — азотной, хлорной, серной и соляной. Получить свидетельство о существовании иона H_3O^+ в воде значительно труднее вследствие того, что характеристические свойства H_3O^+ и H_2O сходны. К тому же, ион оксония образует гидраты, что затрудняет его идентификацию. Проявлению характеристических свойств также препятствует очень малая средняя продолжительность жизни H_3O^+, равная $2 \cdot 10^{-13}$ с.

Однако данные по рефракции и распределению дейтерия между водородсодержащими ионами и водой подтверждают существование ионов H_3O^+ в воде. В полярных растворителях происходит сольватация его. Определение числа гидратации различными экспериментальными методами дает значение от 2-х до 5-ти. Заслуживает внимания представление о том, что протон преимущественно находится в форме тетрагидрата, который можно рассматривать как гидрат иона оксония $H_3O(H_2O)_3^+$, образующийся посредством водородных связей с тремя молекулами воды:



Протолитическая теория кислот и оснований — не единственная. Другие теории исходят из более общих определений кислот и оснований. *Электронная теория Льюиса* рассматривает кислоту как акцептор, а основание — как донор пары электронов

для образования ковалентной связи. Следовательно, свойством, определяющим кислоту, является наличие у молекулы или иона вакантной орбитали, которая может быть занята парой электронов, поставляемой основанием. Ион H^+ обладает свойствами кислоты. Образование координационного соединения является одним из случаев кислотно-основного взаимодействия.

Концепция Льюиса включает протолитическую теорию Бренстеда, рассматривая ее как частный случай процессов, протекающих с участием иона H^+ и дополняет ее объяснением механизма протолитического взаимодействия.

Определение кислоты, данное *Усановичем*, как вещества, способного отдавать электроположительные и присоединять электроотрицательные частицы, и соответствующее определение основания позволяет отнести к кислотно-основным многие химические реакции, в том числе окислительно-восстановительные.

X. 1.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Вода относится к *амфотерным* (*амфипротным*) растворителям, молекулы которых могут как присоединять, так и отдавать протоны. В результате протолитического взаимодействия между молекулами воды появляются ионы OH^- и H_3O^+:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+. \qquad (X.\,13)$$

Ион OH^- играет роль основания, сопряженного с водой как кислотой, а ион H_3O^+ — это кислота, сопряженная с водой как основанием. Протолитической реакции (X. 13) отвечает константа равновесия:

$$K_{H_2O} = ha_{OH^-}/a^2_{H_2O}. \qquad (X.\,14)$$

В чистой воде $a_{H_2O} = 1$. Давление паров воды над разбавленными растворами близко к давлению паров над чистой водой, поэтому: $a_{H_2O} = p_{H_2O}/p^0_{H_2O} \approx 1$. Следовательно, в чистой воде и в разбавленных водных растворах числитель в уравнении (X. 14) является постоянной величиной; ее обозначают символом K_w и называют *ионным произведением воды*:

$$K_w = ha_{OH^-}. \qquad (X.\,15)$$

Ионное произведение воды измерено с высокой точностью (табл. X. 1).

Таблица X. 1. **Ионное произведение воды**

Температура, °C	0	10	18	25	35	50	90	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,11	0,29	0,59	1,008	2,09	5,47	37,0	56,0
$pK_w = -\lg K_w$	14,94	14,54	14,23	14,00	13,68	13,26	12,43	12,15

Данные табл. X. 1 показывают, что повышение температуры увеличивает значение K_w: при изменении температуры от 0 до 100 °С оно возрастает в $\approx$300 раз.

Температурную зависимость хорошо передает эмпирическое уравнение для показателя ионного произведения воды:

$$pK_w = 4470{,}99/T - 6{,}0875 + 0{,}0170607T \qquad (X.16)$$

(среднее отклонение равно 0,0005, максимальное отклонение составляет 0,0014).

Присутствие в любых водных растворах ионов H_3O^+ и OH^- существенно влияет на протекающие в них химические процессы. В основе многих химических реакций в водных растворах лежит переход протона от одних молекул или ионов к другим. Прежде всего — это реакции протолитической диссоциации кислот. К ним относятся также реакции *гидролиза*, когда взаимодействие воды с солью слабой кислоты и сильного основания придает раствору щелочную реакцию, а с солью сильной кислоты и слабого основания — кислую. Другим примером, где в реакции участвуют ионы H^+ или OH^-, может служить реакция *нейтрализации*, на которой основано ацидиметрическое и алкалиметрическое титрования, широко применяющиеся в объемном анализе. Во многих случаях ионы H^+ оказывают каталитическое действие на химические процессы (омыление эфиров, инверсия тростникового сахара и др.).

Чрезвычайно велика роль ионов H^+ в биохимических процессах. Большинство из них протекает в живых организмах при постоянной концентрации H^+. Например, в крови человека концентрация ионов H^+ составляет $0{,}45 \cdot 10^{-7}$ *М*. Это значение сохраняется с большим постоянством, отклонения от него могут свидетельствовать о наличии патологических процессов.

Впервые на исключительную роль ионов H^+ в биологических процессах указал датский химик Серенсен (1909 г.). Существенным моментом в его работе было разграничение понятий:

общая кислотность раствора, т. е. концентрация кислоты в *М*;

активная кислотность раствора — концентрация ионов H^+, определяемая степенью диссоциации кислоты.

Оба значения совпадают только в разбавленных растворах кислот, полностью диссоциирующих на ионы.

Различие понятий общая и активная кислотности можно пояснить на следующем примере. Растворы 0,1 *М* CH_3COOH и HCl имеют одинаковую общую кислотность. Однако содержание ионов H^+ в этих растворах совершенно различно, так как соляная кислота диссоциирована полностью, а степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 *М* растворе равна 0,01. Следовательно, содержание ионов H^+ в растворе соляной кислоты будет в 100 раз больше, чем в растворе уксусной.

Серенсен предложил характеризовать активную кислотность раствора *водородным показателем* pH, представляющим отрица-

тельный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH \equiv -\lg c_{H^+}. \qquad (X.17)$$

Поскольку в основе термодинамической характеристики протолитических равновесий лежат не концентрации веществ, а их активности, и э. д. с. гальванического элемента в большей мере отражает изменение активности ионов H^+, чем их концентрации, то Серенсен и Линдстрем-Ланг ввели другую единицу pH, определяемую как:

$$pH \equiv -\lg h. \qquad (X.18)$$

Это определение pH в большинстве случаев принято в настоящее время.

Логарифмирование (X. 15) дает: $\lg K_w = \lg h + \lg a_{OH^-}$ или

$$pK_w = pH + pOH. \qquad (X. 19)$$

Так как при 25 °C $pK_w = 14$, то при этой температуре:

$$pH + pOH = 14. \qquad (X. 19a)$$

Из уравнения (X. 19а) следует, что в чистой воде, где содержание ионов H^+ и OH^- одинаково: $pH = pOH = 7$. Значение $pH = 7$ характеризует *нейтральную среду.* Увеличение активности ионов H^+ уменьшает pH, а уменьшение их активности — увеличивает pH. Показатель гидроксильных ионов pOH, отражая увеличение активности ионов OH^- при переходе от кислых к нейтральным и щелочным растворам, меняется антибатно изменению pH.

Показатель pH, являясь изотермической характеристикой активной кислотности растворов, зависит от температуры. При сопоставлении значений pH их следует относнть к одной и той же температуре.

Значение pH, даваемое уравнением (X. 18), строго определить не удается из-за условности понятия активности отдельного иона. Практическое измерение pH методом э. д. с. приводит к некоторому инструментальному значению. Для нормировки величины pH необходимо принять дополнительные условия относительно коэффициента активности иона H^+. Способы такой нормировки непосредственно связаны с потенциометрическим измерением pH. Для этой цели применяют гальванические элементы, один из электродов которых является обратимым к ионам H^+, а другой — вспомогательным (сравнительный электрод, см. разд. X. 6).

Для определения pH применяют способ стандартизации pH по стандартным буферным растворам, имеющим определенным образом установленное и постоянное значение pH.

При потенциометрическом определении pH водных растворов приходится считаться, по крайней мере, с двумя источниками ошибок — погрешностями, связанными с определением pH

стандартных буферных растворов, и погрешностями, обусловленными диффузионным потенциалом.

Значения pH стандартных буферных растворов определяют путем измерения э. д. с. гальванических элементов без переноса, например,

$$(Pt)H_2 \mid \text{Стандартный раствор} + MCl,\ \underline{AgCl} \mid Ag \qquad (I)$$

К стандартному раствору добавлено некоторое количество соли MCl, что обеспечивает постоянство концентрации иона Cl^-. В согласии с реакцией, протекающей в элементе:

$$AgCl + {}^1/_2H_2 \rightleftarrows Ag + H^+ + Cl^-,$$

его э. д. с. равна:

$$E = E^\circ - \vartheta \lg \left(m_{H^+} m_{Cl^-} \gamma_{m\,H^+} \gamma_{m\,Cl^-}\right).$$

Перейдя к среднему коэффициенту активности соляной кислоты, получим выражение для величины, обозначенной *Гуггенгеймом* и *Хичкоком* как p_wH

$$p_wH = -\lg \left(m_{H^+} \gamma^2_{\pm\, m}\right) = (E - E^\circ)/\vartheta + \lg m_{Cl^-}. \qquad (X.\,20)$$

Измерение p_wH при нескольких концентрациях MCl позволяет получить зависимость $p_wH = f\left(m_{Cl^-}\right)$. Экстраполяция кривой этой зависимости на $m_{Cl^-} = 0$ позволяет получить величину:

$$p_wH^\circ = -\lg \left(m_{H^+} \gamma_{m\,H^+} \gamma_{m\,Cl^-}\right). \qquad (X.\,21)$$

Она отличается от pH стандартного раствора на $-\lg \gamma_{m\,Cl^-}$; следовательно:

$$pH_{ст} = p_wH^\circ + \lg \gamma_{m\,Cl^-}. \qquad (X.\,22)$$

Ионный коэффициент активности приравнивают среднему коэффициенту активности соляной кислоты $\left(\gamma_{m\,Cl^-} = \gamma_{m\,\pm}\right)$ или вычисляют по уравнению Дебая — Хюккеля.

Определение активной кислотности в протофильных растворителях, являющихся акцепторами ионов H^+, и в смешанных растворителях и сравнение или отнесение ее к водной шкале pH представляет собой сложную проблему.

При протекании протолитической реакции (X. 1):

$$HL + HL \rightleftarrows L + H_2L^+, \qquad (X.\,23)$$

образуется ион *лиония* H_2L^+, который является носителем активной кислотности. Ее можно характеризовать величиной $pH_s = -\lg h_s$, где h_s — активность иона лиония. В этаноле носителем кислотных свойств будет ион этоксония $CH_3CH_2OH_2^+$, в жидком аммиаке — ион аммония NH_4^+.

Протяженность шкалы pH_s определяется показателем ионного произведения протофильного растворителя, так как:

$$pK_{HL} = pH_s + pL. \qquad (X.\,24)$$

На рис. X. 2 приведены шкалы pH для воды и некоторых неводных растворителей. Как видно, протяженности шкал раз-

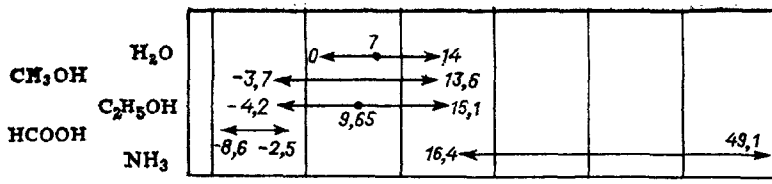


Рис. X. 2. Протяженность и относительное положение шкал pH в различных растворителях.

личаются. Также отличаются значения pH, отвечающие нейтральности раствора: для воды оно составляет 7, этанола 9,65 и т. д.

Измерение pH_s неводного раствора принципиально не отличается от измерения pH водного раствора. Для этого необходимо иметь вспомогательный электрод, стандартные буферные растворы, приготовленные на неводном растворителе, уметь элиминировать диффузионный потенциал. В случае смешанных растворителей с относительно большим содержанием воды можно применить элемент

Стеклянный электрод	Неводный раствор	KCl, Hg_2Cl_2 Вода	Hg	(II)

С помощью элемента (II) определены значения pH в водно-спиртовых растворах. В табл. X.2 приведена поправка δ, которую надо прибавить к значениям pH, полученным при их измерении на pH-метре, стандартизованном по водным буферным растворам.

Относительное положение шкал pH (см. рис. X.2) оценивается посредством отнесения величины pH к водной шкале.

Для характеристики активной кислотности в средах с низкой диэлектрической проницаемостью вместо pH используют так называемые *функции кислотности*. Одна из них — функция кислотности *Гаммета* H_0. Для ее нахождения применяют определенным образом подобранные индикаторы. При этом предполагается, что добавление индикатора в небольших количествах не

Таблица X. 2. **Значение поправки δ (в ед. pH) при 25 °C**

Массовая доля спирта %	Растворитель		Массовая доля спирта, %	Растворитель	
	водно-метанольный	водно-этанольный		водно-метанольный	водно-этанольный
0	0	0	65	0,14	0,22
20	0,01	—0,01	80	—0,06	0,11
30	—	0,07	90	—0,51	—0,40
35	0,06	0,08	100	—2,34	—2,36
50	0,13	0,21			

меняет кислотности среды. Функция кислотности Гаммета определяется выражением:

$$pK_{HIn^+} = -\lg\left(hm_{In}\gamma_{m\,In}/m_{HIn^+}\gamma_{m\,HIn^+}\right) = H_0 - \lg\left(m_{In}/m_{HIn^+}\right)$$

или

$$H_0 = pK_{HIn} + \lg\left(m_{In}/m_{HIn}\right). \qquad (X\ 25)$$

Индекс «0» указывает, что применяется незаряженное индикаторное основание In, способное к протонизации. Другая функция Гаммета H_- получается, если использовать основание в форме аниона In^-.

Очевидно, что для определения функции Гаммета необходимо располагать серией индикаторов, которая охватывала бы широкую область кислотности. Функции Гаммета полезны для оценки относительной кислотности сред различного состава и природы и корреляции скоростей реакций в различных растворителях.

X. 1.3. Кислотно-основные индикаторы

Многие слабые кислоты и продукты их диссоциации избирательно поглощают излучение видимой области спектра и поэтому окрашены. Цвет раствора, содержащего кислоту и ее анион, определится отношением их концентраций, которые зависят от константы диссоциации кислоты и от pH раствора. Слабые кислоты, одна или обе формы которых окрашены, применяют в качестве кислотно-основных индикаторов. По изменению окраски индикатора можно определить pH раствора или установить точку эквивалентности при кислотно-основном титровании.

Индикатор характеризуется кажущейся константой диссоциации [см. уравнение (X. 10)]:

$$K_{HIn} = h\,[In^-]/[HIn]$$

или показателем кажущейся константы:

$$pK_{HIn} = pH - \lg\left([In^-]/[HIn]\right).$$

Вторая характеристика — это *область перехода индикатора.* Наш глаз может уловить изменение цвета, если отношение концентраций отличается приблизительно в десять раз. Отсюда следует, что область значений pH, в которой возможно заметить изменение цвета раствора, заключено в пределах: $pH = pK_{HIn} \pm 1$.

Действительно, если недиссоциированная (кислотная) форма индикатора составляет $\approx 10\,\%$, а $\approx 90\,\%$ падает на анион, т. е. основную форму, то $pH \approx pK_{HIn} - 1$. Для 10 %-й основной формы и 90 %-й кислотной формы имеем: $pH \approx pK_{HIn} + 1$. Если индикатор диссоциирован наполовину, то $pH = pK_{HIn}$. Раствор имеет окраску, складывающуюся из окрасок обеих форм при

Таблица X. 3. **Кислотно-основные индикаторы (водные растворы)**

Название	pK_{HIn}	Область перехода	Окраска формы	
			кислотной	основной
Тимоловый синий	1,51	1,2—2,8	Красная	Желтая
Тропеолин 00	1,7	1,3—3,0	То же	То же
Метиловый оранжевый	3,7	3,1—4,4	»	»
Бромфеноловый синий	3,98	3,0—4,6	Желтая	Синяя
Бромкрезоловый зеленый	4,67	3,8—5,4	То же	То же
Метиловый красный	5,1	4,2—6,3	Красная	Желтая
Хлорфеноловый красный	5,98	4,8—6,4	Желтая	Красная
Бромфеноловый красный	6,16	5,2—6,8	То же	То же
Бромкрезоловый пурпурный	6,3	5,2—6,8	»	Пурпурная
Бромтимоловый синий	7,0	6,0—7,6	»	Синяя
Феноловый красный	7,9	6,8—8,4	»	Красная
Нейтральный красный *	8,1	6,8—8,0	Красная	Желтая
Крезоловый пурпурный	8,32	7,4—9,0	Желтая	Пурпурная
Тимоловый синий	8,9	8,0—9,0	То же	Синяя
о-Крезолфталеин	9,4	8,2—9,8	Бесцветная	Красная
Фенолфталеин *	9,4	8,2—10,0	То же	То же
Тимолфталеин **	9,4	9,4—10,6	»	»

* Растворитель: 70 % C_2H_5OH + 30 % H_2O.
** Растворитель: 90 % C_2H_5OH + 10 % H_2O.

равенстве их концентраций. Поскольку интенсивность окраски кислотной и основной форм индикатора при одной и той же их концентрации могут отличаться, то практически область перехода индикатора смещается в сторону формы, которая окрашена более интенсивно. Например, у тимолового синего или метилового оранжевого она сдвинута в кислую область, так как кислотные формы обладают красной окраской, а щелочные — желтой. Кроме того, наш глаз более чувствителен к красному цвету, чем к желтому.

Индикаторы делят на две группы: к одной относят одноцветные, к другой — двухцветные. У первых окрашена только одна форма, у вторых — кислотная и основная формы обладают разной окраской.

В табл. X. 3 приведены характеристики некоторых индикаторов. Этот набор индикаторов охватывает почти всю шкалу pH и позволяет проводить как определение pH, так и кислотноосновное титрование. Индикаторы используют также при определениях констант протолитической диссоциации неокрашенных кислот.

X. 1.4. Буферные растворы

Буферными называют такие растворы, значение pH которых сохраняется при разбавлении, добавлении небольших количеств кислоты или основания. Подобными свойствами обладают не все растворы. Например, небольшие добавки щелочи или

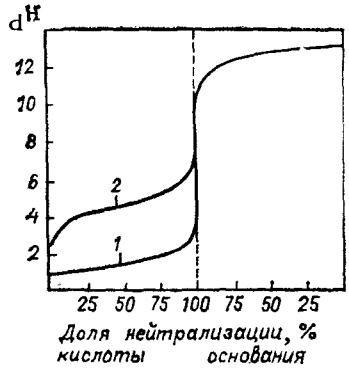


Рис. X. 3. Кривые нейтрализации:
1 — 0,1 *М* раствора HCl 0,1 *М* раствором NaOH; 2 — 0,1 *М* раствора CH_3COOH 0,1 *М* раствором NaOH.

кислоты к почти полностью нейтрализованной сильной кислоте (или воде), могут вызвать изменения концентрации ионов водорода в тысячи раз (см. кривые титрования сильных кислот и оснований — рис. X.3 кривая *1*). С другой стороны, добавление 0,01 моль HCl или NaOH, например, к 1 дм³ раствора, содержащему 0,1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa, почти не изменит pH раствора.

Буферные растворы играют важную роль в химических и биологических процессах, поскольку протекание многих реакций сильно зависит от pH. Буферные растворы применяют для создания и поддержания постоянным pH, стандартные буферные растворы необходимы для калибровки ИСЭ с водородной функцией.

Способность растворов противостоять изменению концентрации ионов H^+ при добавлении кислоты или щелочи носит название *буферного действия*. Последнее возникает из-за равновесия между водой и растворенными в ней слабой кислотой (или основанием) и ее солью. Например, буферное действие раствора $CH_3COONa + CH_3COOH$ объясняется тем, что при добавлении кислоты ионы H^+ связываются с ацетат-анионами с образованием слабо диссоциированной уксусной кислоты: $H_3O^+ + Ac^- \rightleftarrows \rightleftarrows H_2O + HAc$.

При добавлении основания ионы OH^- связываются протонами кислоты с образованием воды и ацетата натрия: $OH^- + HAc \rightleftarrows H_2O + Ac^-$.

Буферное действие раствора слабого основания BOH (NH_4OH, гликоколь, веронал и др.) объясняется аналогично:

добавление кислоты — $H_3O^+ + BOH \rightleftarrows 2H_2O + B^+$;

добавление основания — $OH^- + B^+ \rightleftarrows BOH$.

Мерой буферного действия служит *буферная емкость* (Ван-Слайк, 1922), которую можно определить как производную от количества сильного основания b (г-экв), добавляемого к 1 дм³ раствора, по pH раствора:

$$\beta = db/d\text{pH}, \qquad \text{(X.26а)}$$

Значение этой величины может изменяться в широких пределах по мере добавления основания к раствору. Очевидно, что она характеризует то количество основания (в экв.), которое нужно добавить к 1 дм³ раствора для изменения pH последнего

на единицу, при условии, что буферное действие сохраняется постоянным.

Если же к раствору добавляется не щелочь, а некоторое количество кислоты a, то

$$\beta = -da/d\text{pH}, \qquad \text{(X.26б)}$$

так как pH при добавлении кислоты уменьшается.

Буферную емкость раствора можно определить из кривых зависимости pH раствора от количества прибавленной к нему щелочи или кислоты. Буферная емкость, очевидно, обратно пропорциональна тангенсу угла наклона кривой нейтрализации (см. рис. X.3). Если кривая идет полого (кривая *2* титрования слабых кислот и оснований), то $d\,\text{pH}/db$ мала и, следовательно, буферная емкость велика. Из рис. X.3 следует, что растворы сильных кислот обладают значительной буферной емкостью в области $\text{pH} < 2$—3, а растворы сильных оснований — в области $\text{pH} > 11$—12. Из кривых также следует, что раствор одной слабой кислоты (одного слабого основания) не является буферным. Но если к нему добавлено заметное количество соли этой кислоты (основания) так что состав раствора отвечает средней части кривых нейтрализации (пологие участки на рис. X.3), то буферная емкость значительна. Вблизи точки нейтрализации кислот и оснований буферная емкость этих растворов становится очень малой (чем меньше буферность раствора в точке эквивалентности, тем точнее можно оттитровать раствор).

Буферную емкость растворов сильных кислот и оснований приближенно можно рассчитать следующим образом. Пусть к 1 дм^3 раствора сильной кислоты HA начальной концентрации c_a (в экв/дм^3) добавляют b экв сильной щелочи (при неизменном объеме раствора). Условие электронейтральности позволяет записать для конечного раствора:

$$\underbrace{c_{\text{H}^+} + b}_{\substack{\text{Сумма концентраций}\\ \text{катионов}}} = \underbrace{c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-}}_{\substack{\text{Сумма концентраций}\\ \text{анионов}}}. \qquad \text{(X.27)}$$

Учитывая, что в растворе сильной кислоты $c_{\text{A}^-} = c_a$ и $c_{\text{OH}^-} = K_w/c_{\text{H}^+}$, получаем:

$$b = c_a - c_{\text{H}^+} + K_w/c_{\text{H}^+}. \qquad \text{(X.28)}$$

Полагая для простоты расчета, что $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$, после дифференцирования получаем значение буферной емкости растворов сильных кислот:

$$\beta = \frac{db}{d\text{pH}} = -\frac{db}{d\lg c_{\text{H}^+}} = -\frac{2{,}3\,db}{d\ln c_{\text{H}^+}} = -\frac{c_{\text{H}^+}\cdot 2{,}3\,db}{dc_{\text{H}^+}} =$$

$$= 2{,}3\left(c_{\text{H}^+} + \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}}\right) = 2{,}3\left(c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-}\right). \qquad \text{(X.29)}$$

Аналогичное соотношение получается при рассмотрении процесса добавления сильной кислоты к раствору сильного основания (следует учитывать, что в этом случае $\beta = -da/d\,\mathrm{pH}$). Как видно из уравнения (X.29), наименьшую буферную емкость имеют растворы, в которых $b = c_a$ (вода или титруемый раствор в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильной щелочью). В этом случае $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$ и $db/d\mathrm{pH} = 2 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-7}$.

Чем больше концентрация сильной кислоты (чем больше c_a), тем больше β. Между pH = 2,4 и pOH = 2,4 (pH = 11,6) β мала́ и не превышает значения 0,01, но в более концентрированных растворах кислоты или основания β больше. Например, буферная емкость 0,1 *М* раствора HCl, в соответствии с уравнением (X.29), равна 0,23, что позволяет применять этот раствор как раствор, имеющий устойчивое значение pH.

Для расчета буферной емкости растворов слабых кислот или оснований с их солями — буферных систем, наиболее часто применяемых в pH-метрии, уравнение (X.29) непригодно, так как оно выведено только для растворов сильных кислот и оснований. Для разбавленных растворов слабой одноосновной кислоты уравнение для концентрационной константы диссоциации K_c может быть записано следующим образом:

$$K_c = c_{H^+}c_{A^-}/c_{HA}. \qquad \text{(X.30а)}$$

Учитывая, что $c_{HA} = c_a - c_{A^-}$, получаем: $K_c = c_{H^+}c_{A^-}/(c_a - c_{A^-})$; откуда:

$$c_{A^-} = K_c c_a/(K_c + c_{H^+}). \qquad \text{(X.30б)}$$

Подставляя выражение (X.30б) в уравнение (X.28) и дифференцируя по pH, получаем

$$b = \frac{K_c c_a}{K_c + c_{H^+}} - c_{H^+} + \frac{K_w}{c_{H^+}}; \qquad \text{(X.31)}$$

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}} = -\frac{2{,}3c_{H^+}\,db}{dc_{H^+}} = 2{,}3\left[\frac{K_c c_a c_{H^+}}{(K_c + c_{H^+})^2} + c_{H^+} + \frac{K_w}{c_{H^+}}\right]. \qquad \text{(X.32)}$$

Два последних слагаемых в скобке имеют существенное значение лишь за пределами интервала pH $\approx$ 3—11 [ср. с уравнением (X.29)], а внутри этого интервала буферная емкость определяется в основном первым слагаемым в скобках. Опуская поэтому второе и третье слагаемые, получаем для pH $\approx$ 3—11 уравнение:

$$\beta = 2{,}3c_a \frac{K_c c_{H^+}}{(K_c + c_{H^+})^2}, \qquad \text{(X.33)}$$

из которого следует, что буферная емкость прямо пропорциональна начальной концентрации слабой кислоты c_a. Суммарная концентрация свободной кислоты и ее соли, имеющихся в рас-

творе после прибавления основания, равна начальной концентрации слабой кислоты (принимая полную диссоциацию соли и пренебрегая гидролизом, можно считать, что концентрация анионов кислоты равна концентрации соли c_c).

Для нахождения условий, при которых β раствора слабой кислоты и ее соли имеет максимальное значение, найдем вторую производную $d^2b/d(\mathrm{pH})^2$ [продифференцируем уравнение (X.33)] и приравняем ее нулю:

$$\frac{d^2b}{d\,(\mathrm{pH})^2} = 2{,}3^2 c_a K_c \left[\frac{2c^2_{H^+}}{\left(K_c + c_{H^+}\right)^3} - \frac{c_{H^+}}{\left(K_c + c_{H^+}\right)^2}\right] = 0,$$

откуда получаем:

$$c_{H^+} = K_c \text{ или } \mathrm{pH} = \mathrm{p}K_c. \qquad (X.34)$$

Таким образом, буферная емкость раствора слабой кислоты и ее соли (т. е. раствора частично нейтрализованной слабой кислоты) максимальна, когда концентрация ионов H^+ равна константе диссоциации слабой кислоты. Подставляя равенство (X.34) в уравнение (X.33), получаем уравнение для расчета максимальной буферной емкости раствора слабой кислоты и ее соли:

$$\beta_{макс} = (2{,}303/4)\, c_a = 0{,}575 c_a. \qquad (X.35)$$

Значение $\beta_{макс}$ не зависит от природы кислоты: оно определяется только c_a — суммой концентраций кислоты и соли.

Логарифмируя уравнение (X.30а) и приняв $c_{A^-} = c_c$ (концентрации соли), а $c_{HA} = c_к$ (концентрации кислоты), получим *уравнение Гендерсона — Гассельбаха*:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_c + \lg\left(c_{A^-}/c_{HA}\right) = \mathrm{p}K_c + \lg\left(c_c/c_к\right), \qquad (X.36)$$

из которого следует, что равенство (X.34) выполняется только в том случае, когда концентрация кислоты $c_к$ равна концентрации соли c_c. Следовательно, максимальная буферная емкость системы слабая кислота — соль слабой кислоты отвечает нейтрализации 50 % слабой кислоты сильной щелочью (см. рис. X.3).

Из уравнения (X.36) следует, что pH буферных систем слабая кислота — соль слабой кислоты при заданном соотношении концентрации соли и кислоты не зависит от разбавления *. Максимальная буферная емкость системы соответствует средней части кривой титрования слабой кислоты сильной щелочью (см. рис. X.3).

Аналогичные соотношения получаются и для растворов слабого основания и соли этого основания (титрование слабого

* В противоположность этому буферная емкость подобных систем зависит от концентрации c_a по уравнению (X.33). В растворах сильных кислот также и pH зависит от разбавления ($\mathrm{pH} \approx -\lg c_{HA}$).

основания сильной кислотой):

$$\beta = -\frac{da}{d\,\mathrm{pH}} = 2{,}3\left[\frac{K_{c\,(\mathrm{B})}c_b c_{\mathrm{OH}^-}}{K_{c\,(\mathrm{B})} + c_{\mathrm{OH}^-}} + c_{\mathrm{OH}^-} + \frac{K_w}{c_{\mathrm{OH}^-}}\right] =$$

$$= 2{,}3\left[\frac{K_{c\,(\mathrm{B})}K_w c_b c_{\mathrm{H}^+}}{\left(K_{c\,(\mathrm{B})}c_{\mathrm{H}^+} + K_w\right)^2} + \frac{K_w}{c_{\mathrm{H}^+}} + c_{\mathrm{H}^+}\right], \qquad (\mathrm{X}.37)$$

где $K_{c(\mathrm{B})}$ — концентрационная константа диссоциации слабого основания; c_b — начальная концентрация основания (после добавления кислоты концентрация основания равна суммарному содержанию свободного основания и его соли);

$$\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_{c\,(\mathrm{B})} - \lg\left(c_b/c_{\mathrm{B}^+}\right) = \mathrm{p}K_{c\,(\mathrm{B})} - \lg\left(c_{\text{осн}}/c_c\right);$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_w - \mathrm{p}K_{c\,(\mathrm{B})} + \lg\left(c_b/c_{\mathrm{B}^+}\right) = pK_w - \mathrm{p}K_{c\,(\mathrm{B})} + \lg\left(c_{\text{осн}}/c_c\right). \qquad (\mathrm{X}.38)$$

При условии $c_{\mathrm{OH}^-} = K_{c\,(\mathrm{B})}$:

$$\beta_{\text{макс}} = (-2{,}303/4)\,c_b = -0{,}575c_b. \qquad (\mathrm{X}.39)$$

Таким образом, данная кислотно-основная система обладает наибольшим буферным действием при условии равенства концентраций кислоты и соли или, соответственно, основания и соли. При изменении соотношений $c_{\text{осн}}/c_{\text{с}}$ или $c_{\text{с}}/c_{\text{к}}$ буферная емкость уменьшается. Если при этом pH раствора выходит за пределы значения $\mathrm{p}K_{c(\mathrm{A})} \pm 1$ (или $\mathrm{p}K_{c(\mathrm{B})} \pm 1$), буферная емкость резко падает [см. уравнения (X.32) и (X.37)]. Поэтому буферные растворы готовят обычно с таким соотношением $c_{\text{осн}}/c_{\text{с}}$ и $c_{\text{с}}/c_{\text{к}}$, чтобы значение pH полученных растворов отличались от значения $\mathrm{p}K_a$ (pK_b) исходной кислоты (основания) не более чем на единицу.

Из уравнений (X.36) и (X.39) следует еще одно важное свойство буферных растворов, приготовленных из слабых кислот или оснований и их солей: pH таких растворов не зависит от абсолютных концентраций взятых веществ и определяется только их соотношением. Однако в действительности при разбавлении или при добавлении нейтральной соли pH буферных растворов может несколько изменяться. Изменения эти (они связаны с изменением ионной силы раствора) невелики, но при особо точной работе их следует учитывать. Так, при более строгом рассмотрении, уравнения (X.36) и (X.38) должны быть записаны следующим образом:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}\tilde{K}_a + \lg\left(a_{\mathrm{A}^-}/a_{\mathrm{HA}}\right); \qquad (\mathrm{X}.40)$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_w - p\tilde{K}_b + \lg\left(a_{\mathrm{BOH}}/a_{\mathrm{B}^+}\right). \qquad (\mathrm{X}.41)$$

Поскольку коэффициент активности слабой кислоты (слабого основания) без большой ошибки может быть принят равным единице, а средние коэффициенты активности электролитов увеличиваются с разбавлением, то pH раствора слабой кислоты и

ее соли обычно несколько увеличивается с разбавлением, а pH раствора слабого основания и его соли несколько уменьшается с разбавлением. В качестве характеристики изменения pH буферных растворов с разбавлением *Бейтс* предложил величину $\Delta pH_{1/2}$ — изменение pH буферного раствора при разбавлении его в два раза; значение $\Delta pH_{1/2}$ принимается положительным, если при разбавлении раствора pH увеличивается.

При работе с буферными растворами следует учитывать возможные изменения их pH с температурой. В случае раствора слабой кислоты и ее соли эти изменения определяются зависимостью от температуры pK_a и отношения коэффициентов активности $\gamma_{c\,A^-}/\gamma_{c\,HA}$ [см. уравнение (X.40)]; в случае раствора слабого основания и его соли — зависимостью от температуры pK_b, pK_w и $\gamma_{c\,BOH}/\gamma_{c\,B^+}$ [см. уравнение (X.41)].

Наиболее чувствительна к изменению температуры константа диссоциации воды K_w. Вследствие этого pH растворов, составленных из слабого основания и его соли, сильнее изменяются с температурой, чем pH растворов слабой кислоты и ее соли.

Зависимость pH буферных растворов от давления определяется также в основном зависимостью K_w от давления. Расчет влияния давления на K_w, произведенный на основе электростатической теории электролитов, показал, что увеличение давления в 1000 раз вызывает изменение величины K_w в 2,4 раза при 25 °C и в 2,8 раз при 0 °C.

Кроме рассмотренных буферных растворов, состоящих из слабых кислот (или оснований) и их солей, на практике часто применяются и другие буферные системы. Значительной буферностью обладают растворы солей многоосновных кислот и оснований: раствор тринатрийфосфата Na_3PO_4, раствор тетраоксалата калия $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ и т. д. Буферное действие таких растворов определяется процессом гидролиза, в результате которого образуется система кислота — соль или основание — соль.

Иногда буферные растворы готовят из двух солей, соответствующих различным ступеням диссоциации многоосновной кислоты, например, из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4. В этом случае одна соль дает кислоту ($H_2PO_4^-$), а вторая соответствует соли этой кислоты (HPO_4^{2-}). В табл. X.4 приведены основные характеристики растворов некоторых подобных веществ.

Представляют также интерес смеси кислот с различными значениями $pK_{c(A)}$ [от кислоты с $pK_{c(A)} = 1$ до $pK_{c(A)} = 11$]. Если подобрать смесь кислот с $pK_{c(A)}$, отличающимися последовательно не более, чем на две единицы, то, добавляя к такой смеси определенные количества щелочи, можно получить буферные растворы с любым значением pH. Примером подобных систем служат смеси: уксусной, борной и фосфорной кислот; однозамещенного фосфата калия, лимонной, диэтилбарбитуровой и борной кислот и др. (универсальные буферные системы).

Таблица X.4. **Основные характеристики стандартных буферных растворов**

Буферная система	Концентрация раствора, *М*	pH при 25 °С	β, экв/pH	$\Delta pH_{1/2}$	$\partial pH/\partial T$, pH/град
Тетраоксалат калия $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,05	1,68	0,070	0,186	0,001
Кислый виннокислый калий $KHC_4H_4O_8$	Насыщ. при 25 °С	3,56	0,027	0,049	—0,0014
Бифталат калия $KHC_8H_4O_4$	0,05	4,01	0,016	0,052	0,0012
Фосфатный буфер: $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	По 0,025	6,86	0,029	0,080	—0,0028
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,01	9,18	0,020	0,01	—0,0082
Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$	Насыщ. при 25 °С	12,45	—	—	—

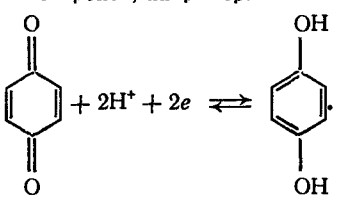
Примечание. Для приготовления буферных растворов фосфатов, буры и гидроксида кальция должна использоваться дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты. Приготовленные растворы этих веществ должны быть защищены от доступа углекислоты.

Для создания буферности в тех случаях, когда введение в раствор дополнительных веществ — растворимых кислот и оснований, — нежелательно, можно применять твердые полимерные кислоты и основания — иониты (см. гл. XI). Для этой цели пригодны слабокислотные катиониты в H^+-форме или слабоосновные аниониты в OH^--форме. В более широком интервале pH проявляют буферность полифункциональные иониты, содержащие отличающиеся по кислотности (основности) активные группы. Полифункциональные иониты можно применять подобно жидким универсальным буферным системам.

В настоящее время промышленность выпускает сухие «стандарт-титры» для приготовления стандартных буферных растворов.

X.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

В растворах большинства обратимых оксред-систем, прототипом большинства которых служит система хинон — гидрохинон, происходит раздельный перенос ионов H^+ и электронов, например:



Характерной особенностью таких систем является наличие групп: протондонорных — OH, $-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$; протонакцепторных — NX_2 (X — водород, метильная, этильная и др. группы) и в отдельных случаях группы $=NX_2^+$, сопря-

женной с группой $= NX_2OH$. Наличие указанных групп приводит к тому, что, как показал Кларк, *окислительный потенциал* этих систем становится функцией активности ионов водорода h.

X. 2.1. Окислительный потенциал

Рассмотрим обратимую окислительно-восстановительную систему, окисленная форма которой представляет одноосновную кислоту RH, а восстановленная форма — трехосновную кислоту $\mathcal{R}H_3$.

Протолитические реакции:

окисленной формы (o) — $RH + H_2O \rightleftarrows R + H_3O^+$;

и восстановленной формы (r) —

$$\mathcal{R}H_3 + H_2O \rightleftarrows \mathcal{R}H_2 + H_3O^+; \quad \mathcal{R}H_2 + H_2O \rightleftarrows \mathcal{R}H + H_3O^+;$$

$$\mathcal{R}H + H_2O \rightleftarrows \mathcal{R} - H_3O^+$$

характеризуют ступенчатые константы протолитической диссоциации:

$$K^o = h\,[R]/[RH]; \quad K_1^r = h\,[\mathcal{R}H_2]/[\mathcal{R}H_3];$$

$$K_2^r = h\,[\mathcal{R}H]/[\mathcal{R}H_2]; \quad K_3^r = h\,[\mathcal{R}]/[\mathcal{R}H]. \qquad \text{(X. 42)}$$

Электроны могут переноситься от любой протолитической формы в восстановленном состоянии к любой форме в окисленном состоянии. В случае оксред-равновесия между депротонированными формами: $R + 2e \rightleftarrows \mathcal{R}$, уравнение окислительного потенциала принимает вид:

$$\Delta\varphi = \Delta_p^M\varphi = \Delta\varphi^\circ_{R,\,\mathcal{R}} + {}^1/_2\vartheta \lg ([R]/[\mathcal{R}]). \qquad \text{(X. 43)}$$

Введем общие концентрации вещества в окисленном (c_o) и восстановленном (c_r) состояниях:

$$c_o = [RH] + [R]; \quad c_r = [\mathcal{R}H_3] + [\mathcal{R}H_2] + [\mathcal{R}H] + [\mathcal{R}].$$

Так как согласно (X. 42)

$$[RH] = h\,[R]/K^o; \quad [\mathcal{R}H] = h\,[\mathcal{R}]/K_3^r;$$

$$[\mathcal{R}H_2] = h\,[\mathcal{R}H]/K_2^r = h^2\,[\mathcal{R}]/K_2^rK_3^r; \quad [\mathcal{R}H_3] = h\,[\mathcal{R}H_2]/K_1^r = \frac{h^3\,[\mathcal{R}]}{K_1^rK_2^rK_3^r},$$

то

$$c_o = \left(\frac{h}{K^o} + 1\right)[R] = \frac{h + K^o}{K^o}\,[R];$$

$$c_r = \frac{h^3 + h^2K_1^r + hB_2^r + B_3^r}{B_3^r}\,[\mathcal{R}], \qquad \text{(X. 44)}$$

где B — общие константы протолитической диссоциации: $B_2^r = K_1^rK_2^r$ и $B_3^r = K_1^rK_2^rK_3^r$.

Подстановка [R] и $[\mathcal{R}]$ [уравнение (X.44)] в (X.43) приводит к уравнению окислительного потенциала вида:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^1/_2\vartheta \lg \left(h^3 + h^2K_1^r + hB_2^r + B_3^r\right) - \\ - {}^1/_2\vartheta \lg (h + K^o), \qquad (X.45)$$

где $\Delta\varphi^\circ = \Delta\varphi^\circ_{R,\,\mathcal{R}} - {}^1/_2\vartheta \lg \left(K^\circ/B_3^r\right)$.

Примем, что $K^0 \gg K_1^r \gg K_2^r \gg K_3^r$. Эти неравенства определяют последовательность реакций протолитической диссоциации. Знак много больше ($\gg$) отражает условие доминирования и означает, что каждая ступень диссоциации протекает до конца и последующие ступени не накладываются на предыдущие.

Дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\,\mathrm{pH}} = -\frac{\vartheta}{2}\,\frac{3h^3 + 2h^2K_1^r + hB_2^r}{h^3 + h^2K_1^r + hB_2^r + B_3^r} + \frac{\vartheta}{2}\,\frac{h}{h + K^o} \qquad (X.46)$$

позволяет предсказать угловые коэффициенты линейных участков кривой зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$. Линейные участки появляются тогда, когда доминируют одна форма в окисленном состоянии и одна форма в восстановленном.

Условию $h \gg K^o$ и, следовательно, $h \gg K_1^r$ отвечает наличию в растворе полностью протонированных форм $\mathcal{R}H_3$ и RH. Из уравнения (X.46) следует, что угловой коэффициент 1-го линейного участка кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ $d\Delta\varphi/d\,\mathrm{pH} = -\vartheta$. Уравнение этого участка в соответствии с (X.45) имеет вид:

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + \vartheta \lg h. \qquad (X.47а)$$

Неравенство $K^o \gg h \gg K_1^r$ означает, что протонированная форма RH полностью продиссоциировала с образованием R, а восстановленному состоянию отвечает форма $\mathcal{R}H_3$. Этому состоянию системы отвечает угловой коэффициент $d\Delta\varphi/d\,\mathrm{pH} = -{}^3/_2\vartheta$ и уравнение 2-го линейного участка

$$\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^3/_2\vartheta \lg h - {}^1/_2\vartheta \lg K^o. \qquad (X.47б)$$

Таким образом, диссоциация окисленной формы приводит к уменьшению углового коэффициента на $-{}^1/_2\vartheta$. В точке пересечения продолжений 1- и 2-го линейных участков $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2$, поэтому:

$$\Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + \vartheta \lg h = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^3/_2\vartheta \lg h - {}^1/_2\vartheta \lg K^o$$

и, следовательно, $pK^o = \mathrm{pH}_{1-2}$, т. е. pH в точке пересечения продолжений 1- и 2-го линейных участков.

Диссоциации кислоты $\mathcal{R}H_3$ отвечает условие $K_1^r \gg h \gg K_2^r$, поэтому угловой коэффициент последующего 3-го линейного участка, где доминируют формы $\mathcal{R}H_2$ и R, $d\Delta\varphi/d\,\mathrm{pH} = -\vartheta$. Уравнение этого участка:

$$\Delta\varphi_3 = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + \vartheta \lg h + {}^1/_2\vartheta \lg K_1^r - {}^1/_2\vartheta \lg K^o. \qquad (X.47в)$$

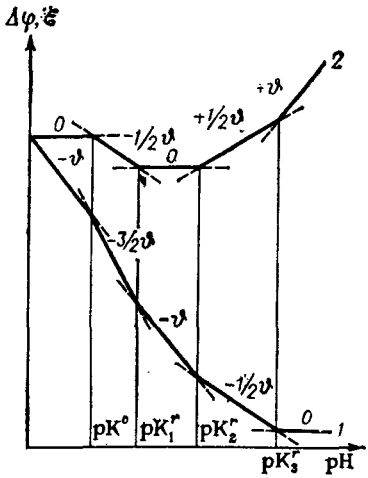


Рис. X. 4. Кривые зависимости окислительного потенциала Δφ от pH (*1*) и окислительного напряжения ε от pH (*2*).

В точке пересечения $\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi_3$ и $pK_1^r = pH_{2-3}$.

Появлению 4-го линейного участка кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pH)$ предшествует диссоциации $\mathcal{R}H_2$ и образование $\mathcal{R}H$ формы. Это означает, что $K_2^r \gg h \gg K_3^r$, $d\Delta\varphi/dpH = -\vartheta/2$ и:

$$\Delta\varphi_4 = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^1/_2\vartheta \lg h + {}^1/_2\vartheta \lg B_2^r - {}^1/_2\vartheta \lg K^o. \quad (X.47г)$$

Также $pK_2^r = pH_{3-4}$.

Условие образования последнего 5-го линейного участка $h \gg K_3^r$ означает, что в растворе присутствуют две депротонированные формы $\mathcal{R}$ и R. Окислительный потенциал перестает зависеть от pH ($d\Delta\varphi/d\,pH = 0$). Уравнение 5-го линейного участка:

$$\Delta\varphi_5 = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^1/_2\vartheta \lg B_3^r - {}^1/_2\vartheta \lg K^o. \quad (X.47д)$$

В точке пересечения продолжений 4- и 5-го линейных участков $\Delta\varphi_4 = \Delta\varphi_5$ и поэтому $pK_3^r = pH_{4-5}$.

На основании проведенного анализа зависимости окислительного потенциала от pH можно построить кривую, отражающую эту зависимость. Она представлена на рис. X. 4. При построении кривой зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pH)$ мы исходили из предположения, что константы протолитической диссоциации сильно отличаются друг от друга. Это предположение означает, что последующая ступень диссоциации наступает после завершения предыдущей. Возможны случаи, когда эти константы близки. Например, если $K_2^r > K_3^r$, то протолитические реакции

$$\mathcal{R}H_2 + H_2O \rightleftarrows \mathcal{R}H + H_3O^+ \quad \text{и} \quad \mathcal{R}H + H_2O \rightleftarrows \mathcal{R} + H_3O^+$$

накладываются друг на друга, и в растворе находятся одновременно три формы — $\mathcal{R}H_2$, $\mathcal{R}H$ и $\mathcal{R}$. Наложение ступеней протолитической диссоциации приводит к исчезновению 4-го линейного участка с угловым коэффициентом $-{}^1/_2\vartheta$ и более растянутому относительно оси абсцисс изгибу кривой. Графически по точке пересечения продолжений 3- и 5-го линейных участков можно определить только произведение $K_2^rK_3^r$, так как приравнивая правые части уравнений (X. 47в) и (X. 47д), получим: $pK_2^r + pK_3^r = pH_{3-5}$.

Свойства кривых $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ можно отразить в следующих правилах:

кривая состоит из линейных участков, плавно соединенных друг с другом; число участков равно числу протолитических форм в окисленном и восстановленном состояниях плюс единица; угловой коэффициент линейных участков определяется с помощью дифференциального уравнения вида (X.46);

каждая ступень протолитической диссоциации изменяет угловой коэффициент последующего линейного участка на ϑ/n, где n — число электронов, отдаваемых восстановленной формой; увеличение углового коэффициента на ϑ/n при возрастании pH на единицу указывает на диссоциацию восстановленной формы, а уменьшение на то же значение свидетельствует о диссоциации окисленной формы;

pH в точке пересечения продолжений соседних линейных участков, угловые коэффициенты которых отличаются на ϑ/n, равен показателю соответствующей константы протолитической диссоциации;

близость констант протолитической диссоциации приводит к исчезновению линейного участка и появлению изгиба, более растянутого относительно оси абсцисс;

совпадение констант диссоциации протолитических форм в окисленном и восстановленном состояниях взаимно компенсирует их влияние на ход кривой.

X. 2.2. Окислительиое напряжение

Наряду с окислительным потенциалом для характеристики оксред-систем, компоненты которой представляют собой кислоты, применяют *окислительное напряжение* $\mathscr{E}$. Оно отличается от окислительного потенциала на $\vartheta \lg h$:

$$\mathscr{E} = \Delta\varphi - \vartheta \lg h. \qquad (X.48)$$

Окислительное напряжение — это окислительный потенциал, измеренный относительно водородного электрода, в котором h — активность ионов H^+ в исследуемом растворе окислительно-восстановительной системы. Окислительное напряжение численно равно э. д. с. гальванического элемента:

$$(\mathrm{Pt})\,\mathrm{H_2} \mid \text{Буферный раствор } h \mid \text{Оксред-система, буферный раствор } h \mid \mathrm{Pt} \qquad (III)$$

Окислительное напряжение может быть измерено с помощью гальванического элемента без переноса, включающего стеклянный электрод с водородной функцией:

$$\text{Стеклянный электрод} \mid \text{Оксред-система, буферный раствор} \mid \mathrm{Pt} \qquad (IV)$$

В соответствии с уравнениями (X. 48) и (X. 45) уравнение окислительного напряжения для рассмотренной выше оксред-си-

стемы имеет вид:

$$\mathscr{E} = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg (c_o/c_r) + {}^1/_2\vartheta \lg \left(h^3 + h^2K_1^r + hB_2^r + B_3^r\right) - \\ - {}^1/_2\vartheta \lg (h + K^o) - \vartheta \lg h. \qquad (X\ 49)$$

Дифференциальное уравнение

$$\frac{d\mathscr{E}}{d\,\mathrm{pH}} = -\frac{\vartheta}{2}\,\frac{3h^3 + 2h^2K_1^r + hB_2^r}{h^3 + h^2K_1^r + hB_2^r + B_3^r} + \frac{\vartheta}{2}\,\frac{h}{h + K^o} + \vartheta \qquad (X.50)$$

показывает, что угловые коэффициенты линейных участков кривых зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ и $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ отличаются на ϑ. Это также следует из уравнения X. 48, поскольку:

$$d\mathscr{E}/d\,\mathrm{pH} = d\Delta\varphi/d\,\mathrm{pH} + \vartheta. \qquad (X.51)$$

Как видно из рис. X. 4, кривые зависимости $\varphi = \varphi(\mathrm{pH})$ (1) и $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ (2) передают свойства оксред-системы, компоненты которой вступают в протолитические реакции.

Кривая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ состоит из линейных участков, соединенных друг с другом плавными изгибами; число этих участков равно числу продуктов протолитической диссоциации окисленной и восстановленной форм плюс единица;

линейные участки охватывают области pH, где доминирует по одной протолитической форме в окисленном и восстановленном состояниях; их угловые коэффициенты могут быть предсказаны с помощью уравнения вида (X. 50);

каждый изгиб кривой и формирование линейного участка с угловым коэффициентом, отличающимся от предыдущего на ${}^1/_2\vartheta$, отвечает определенной ступени протолитической диссоциации; увеличение углового коэффициента является признаком диссоциации восстановленной формы, а уменьшение — окисленной формы;

показатель константы протолитической диссоциации равен pH в точке пересечения продолжений двух соседних линейных участков;

близость двух констант диссоциации форм в одном состоянии окисления проводит к исчезновению соответствующего линейного участка; диссоциация одной и той же протоногенной группы, входящей как в окисленную, так и восстановленную форму, приводит к появлению перегиба на кривой и смещению последующего линейного участка параллельно предыдущему; совпадение констант протолитической диссоциации этих групп компенсирует их влияние на ход кривой.

Возможны такие комбинации ступенчатых констант протолитической диссоциации, когда кривая зависимости $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ в некотором интервале значений pH станет вогнутой или выпуклой. Вогнутость образуют линейные участки с угловыми коэффициентами $-{}^1/_2\vartheta$, 0 и ${}^1/_2\vartheta$, а выпуклости — участки с угловыми

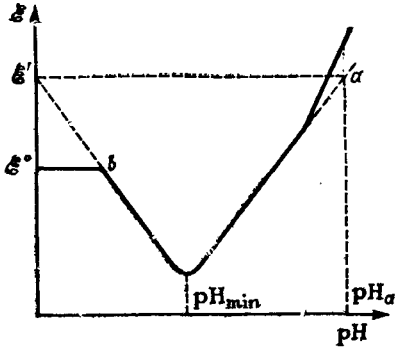


Рис. X. 5. Кривая зависимости окислительного напряжения $\mathscr{E}$ от pH с минимумом.

коэффициентами $^1/_2\vartheta$, 0 и $-^1/_2\vartheta$. На кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ им отвечают линейные участки с угловыми коэффициентами $-^3/_2\vartheta$, $-\vartheta$, $-^1/_2\vartheta$ и $-^1/_2\vartheta$, $-\vartheta$, $-^3/_2\vartheta$. Образование вогнутости на кривой $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ обусловлено последовательной двуступенчатой диссоциацией восстановленной формы, а выпуклость — двуступенчатой диссоциацией окисленной формы, причем окисленная форма в первом случае и восстановленная форма во втором не диссоциируют.

При близости констант протолитической диссоциации восстановленной и окисленной формы участки с нулевым наклоном вырождаются и кривые приобретают вид кривой с экстремумом. Появление экстремума позволяет определить близкие по значениям константы протолитической диссоциации.

Если в рассмотренной выше системе соотношения между константами протолитической диссоциации отражаются неравенствами $K^o \gg K_1^r > K_2^r \gg K_3^r$, то кривая зависимости $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ имеет вид кривой с минимумом (рис. X. 5).

Часть кривой $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$, где образуется вогнутость с минимумом и имеют силу неравенства $K^o \gg h$ и $h \gg K_3^r$, описывается уравнением:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^o + {}^1/_2\vartheta \lg \left(h^2 + hK_1^r + K_1^rK_2^r\right) - {}^1/_2\lg K^o - {}^1/_2\vartheta \lg h.$$

В точке минимума кривой:

$$\frac{d\mathscr{E}}{d\,\mathrm{pH}} = -{}^1/_2\vartheta \frac{2h^2 + hK_1^r}{h^2 + hK_1^r + K_1^rK_2^r} + {}^1/_2\vartheta = 0.$$

Поэтому:

$$h_{\min}^2 = h_a = B_2^r \quad \text{или} \quad \mathrm{pH}_{\min} = {}^1/_2\mathrm{pH} = {}^1/_2\left(\mathrm{p}K_1^r + \mathrm{p}K_2^r\right); \qquad \text{(X.52)}$$

В точке минимума также:

$$\mathscr{E}_{\min} = \Delta\varphi^\circ - {}^1/_2\vartheta \lg K^o + {}^1/_2\vartheta \lg \left(2h_a^{1/2} + K_1^r\right), \qquad \text{(X.53)}$$

где $h_{\min}$ и h_a — активности ионов H^+ в точке минимума кривой зависимости $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\mathrm{pH})$ и в точке a; $\mathscr{E}_{\min}$ — окислительное напряжение в точке минимума.

Решение уравнения (X. 53) дает значение ступенчатой константы K_1^r протолитической диссоциации восстановленной формы $\mathscr{R}H_3$. С помощью соотношения (X. 52) определяется K_2^r.

X. 2.3. Хингидронный электрод

При восстановлении хинона, окислении гидрохинона или смешении спиртовых растворов хинона и гидрохинона выпадают кристаллы хингидрона. Хингидрон рассматривают как молекулярный комплекс с переносом заряда. Он представляет собой полимер из чередующихся молекул хинона и гидрохинона.

Растворимость хингидрона ≈ 4 г/дм^3 (0,01870 M раствор при 25 °C). В воде хингидрон диссоциирует на хинон и гидрохинон: константа диссоциации равна 0,259, степень диссоциации $\approx 0{,}93$. Гидрохинон является двуосновной кислотой $\mathcal{R}H_2$, а хинон R не содержит протоногенных групп. Хинон и гидрохинон образуют оксред-систему. Окислительный потенциал этой системы является функцией активности ионов H^+:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + {}^1/_2\vartheta \lg \left(h^2 + hK_1^r + B_2^r\right). \qquad (X.54)$$

Кривая зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pH)$, отвечающая уравнению (X.54), должна бы состоять из трех линейных участков с угловыми коэффициентами $-\vartheta$, $-{}^1/_2\vartheta$ и 0. Экспериментальная зависимость (рис. X.6) не согласуется с теоретической. В области $pH = 0 - 8$ наблюдается хорошо выраженный 1-й линейный участок с угловым коэффициентом $-\vartheta$, совпадающий с теоретическим. В более щелочной области ($pH = 9{,}8 - 12{,}3$) прослеживается 2-й линейный участок, наклон которого меньше теоретического ($-0{,}45\vartheta$). При $pH > 12{,}3$ формируется 3-й участок, угловой коэффициент которого равен $-\vartheta$, хотя согласно (X.54) он должен быть равен 0. Наблюдаемый вид экспериментальной кривой и ее отличие от теоретической являются следствием необратимых превращений в системе хинон — гидрохинон в щелочных растворах. В кислых и нейтральных растворах система обратима.

Стандартный окислительный потенциал $\Delta\varphi^\circ$ этой системы при 25 °C найден равным 0,69976 В. Пересчет стандартного потенциала на другую температуру в интервале 0 — 40 °C можно произвести по формуле: $\Delta\varphi^\circ = 0{,}69976 - 0{,}00074\,(t - 25)$.

Пока выполняется условие $h \gg K_1^r$ коэффициенты активности хинона и гидрохинона постоянны, окислительный потенциал согласно (X.54) находится в линейной зависимости от активности ионов H^+: $\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg h$. На этом основано применение системы хинон — гидрохинон для определения pH.

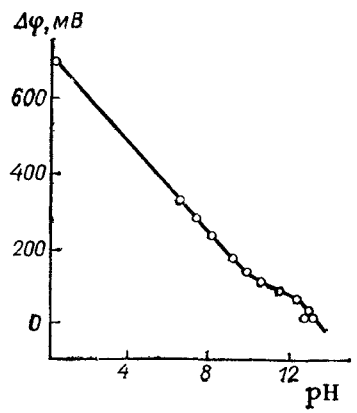
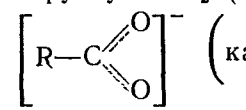


Рис. X. 6. Экспериментальная зависимость окислительного потенциала Δφ от pH для системы хинон — гидрохинон.

X. 3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

X. 3.1. Комплексные (координационные) соединения

Рассмотрим соединение $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, которое содержит комплексный катион $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$. Замещение одной молекулы аммиака на ион Cl^- приводит к образованию нейтрального комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. И в том, и в другом случае центральное положение в нем занимает катион Pt^{4+}. Его называют *комплексообразователем* или центральным атомом (ионом) (ц. а., ц. и.). Во внутренней сфере комплексного соединения располагаются молекулы, атомы или ионы, непосредственно связанные с ц. а. Эти координированные группы, называемые *лигандами* или *аддендами*, записаны внутри квадратных скобок. Лиганды являются донорными партнерами одной или нескольких координационных связей с ц. а., осуществляемых преимущественно через атомы азота, кислорода и серы.

С достаточной определенностью можно выделить группу лигандов, являющихся сопряженными основаниями слабых или сильных кислот. К ним относятся H_2O (ион оксония H_3O^+)*; гидроксильный ион OH^- (H_2O); NH_3 (катион аммония NH_4^+); молекулы RNX_2, содержащие аминогруппу $-NX_2$ (катионкислоты RNX_2H^+); карбоксилат-ионы  (карбоновые кислоты ); анионы $R-O^-$ (содержащие OH-группы ароматические соединения ROH); анионы Cl^-, Br^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, SCN^-, CN^- и др.

Поскольку в водных растворах катионы металлов существуют в форме аквакомплексов, то образование новых комплексных соединений происходит путем замещения соответствующим лигандом одной или нескольких координированных молекул воды. При записи реакции следует принимать во внимание *дентатность d* лиганда, т. е. число координационных связей лиганда с ц. а., например:

$$[M(H_2O)_N]^{m+} + A^- \rightleftarrows [MA(H_2O)_{N-d}]^{(m-1)+} + dH_2O,$$

где N — координационное число ц. и. M^{m+}.

Электростатическое взаимодействие положительно заряженного комплексного иона, в состав которого могут входить анионы или нейтральные молекулы, с анионами может привести к образованию ассоциатов — ионных пар, названных *внешнесферными комплексами*. Ассоциация может произойти также в результате образования ионных пар с участием комплексных катионов и

* В скобках даны кислоты, сопряженные с данным основанием.

анионов. При образовании внешнесферного комплекса анионные или электронейтральные лиганды присоединяются к координационно насыщенному комплексу в его внешней сфере и не образуют прямой связи с ц. а. Различие между внутри- и внешнесферными комплексами не всегда удается обнаружить.

X. 3.2. Константы устойчивости комплексных соединений

Образование комплексных соединений в водных растворах представляет собой ступенчатый процесс, выражающийся в последовательном замещении лигандом молекулы воды в аквакомплексе. Реакция образования комплексного соединения MA_x с монодентатным лигандом A^- проходит через ступенчатые реакции замещения:

$$M(H_2O)_N^{m+} + A^- \rightleftarrows MA(H_2O)_{N-1}^{(m-1)+} + H_2O;$$

$$MA(H_2O)_{N-1}^{(m-1)+} + A^- \rightleftarrows MA_2(H_2O)_{N-2}^{(m-2)+} + H_2O; \qquad (X.55)$$

. . . . . .

$$MA_{x-1}(H_2O)^{(m-x+1)+} + A^- \rightleftarrows MA_x + H_2O. \qquad (X.56)$$

Применяя для каждой из этих реакций закон действия масс, получим:

$$\tilde{\varkappa}_{11} = (MA)/(M)(A); \quad \tilde{\varkappa}_{12} = (MA_2)/(MA)(A); \quad \ldots \quad \tilde{\varkappa}_{1x} = (MA_x)/(MA_{x-1})(A). \qquad (X.57)$$

В уравнениях (IX. 57) не обозначены заряды частиц и опущены активность воды, принятая за постоянную величину, круглыми скобками обозначены активности участников реакций. Константа равновесия $\tilde{\varkappa}_{1x}$ — это истинная (термодинамическая) *ступенчатая константа устойчивости* комплексного соединения MA_x. Образование последнего может быть выражено суммарной реакцией:

$$M(H_2O)_N^{m+} + xA^- \rightleftarrows MA_x. \qquad (X.58)$$

Реакция (X. 58) характеризуется *общей истинной константой устойчивости*:

$$\tilde{\beta}_{1x} = (MA_x)/(M)(A)^x = \prod_x \tilde{\varkappa}_{1x}; \quad x = 1, 2, \ldots, N. \qquad (X.59)$$

Процессы диссоциации комплексных соединений, т. е. замещения лиганда на воду, характеризуются ступенчатыми $\tilde{k}_{1x}$ и общими $\tilde{B}_{1x}$ *константами нестойкости* (также *диссоциации, неустойчивости*), причем: $\tilde{k}_{1x} = \tilde{\varkappa}_{1x}^{-1}$; $\tilde{B}_{1x} = \tilde{\beta}_{1x}^{-1}$.

В индексах констант устойчивости или нестойкости целесообразно первой цифрой указывать число ц. а. в комплексе, т. е. его *ядерность*, а второй — число координированных лигандов А. Тогда, когда лиганд содержит протонированные кислотные группы или когда образуются смешанные комплексы, вводятся

дополнительные цифры в индексе, показывающие общее число ионов H^+, способных к диссоциации, или число лигандов другого вида. Например, общая константа устойчивости комплекса $Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2^{2+}$ запишется в виде $\tilde{\beta}_{362}$.

Истинные константы устойчивости (нестойкости) определить трудно, а во многих случаях невозможно. Экспериментально находят концентрационные константы, которые назовем константами устойчивости и константами нестойкости. Сохраним для них прежние обозначения, но без тильды (извилистой черточки) наверху. Размерность констант зависит от способа выражения концентраций. Обычно применяют молярную шкалу, в которой ступенчатые константы устойчивости имеют размерность $дм^3 \cdot моль^{-1}$, а константы нестойкости $дм^{-3} \cdot моль$.

Константы устойчивости (нестойкости) зависят от ионной силы раствора. Только при $I \to 0$, когда коэффициенты активности становятся равными единице, $\tilde{\varkappa} = \tilde{k}^{-1} = \varkappa = k^{-1}$ и $\tilde{\beta} = \tilde{B}^{-1} = \beta = B^{-1}$. Истинные константы устойчивости связаны с энергией Гиббса образования комплексного соединения соотношениями:

$$\Delta G^\circ = \sum_x \Delta G^\circ_{1x} = -RT \ln \tilde{\beta}_{1x} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Концентрационные константы устойчивости позволяют получить значение энергии Гиббса образования комплексного соединения, когда в качестве стандартного состояния выбрано состояние раствора ионной силы I. Константа устойчивости, энергия Гиббса, энтальпия и энтропия образования комплекса составляют термодинамическую характеристику комплексообразования, которая позволяет оценить факторы, определяющие устойчивость комплексов.

X. 3.3. Установление состава и определение констант устойчивости комплексных соединений

Для суждения о составе комплексных соединений и получения основных термодинамических характеристик реакций их образования существенны представления о ступенчатости этих реакций и разработка экспериментальных физико-химических методов и методов математической обработки опытных данных.

Кинетические методы имеют ограниченное применение и используют их преимущественно при исследовании инертных комплексов. В *равновесных методах* определяют концентрации участников реакции, которые для инертных комплексов могут быть найдены химическим анализом, а в случае лабильных комплексов с помощью различных физико-химических методов. Общепринятая процедура заключается в определении всех или некоторых равновесных концентраций комплексообразователя, лиганда или комплексных соединений, а затем в нахождении составов и вычислении констант устойчивости и химического

сродства ΔG° реакции образования комплекса. Знание констант устойчивости при нескольких температурах позволяет найти значения энтальпии и энтропии реакции.

Доминирующее положение среди экспериментальных методов занимает потенциометрический метод, что объясняется его универсальностью, возможностью исследовать не только относительно простые реакции образования моноядерных комплексов, но и реакции образования многоядерных и смешанных комплексов, высокой точностью измерений, широким интервалом концентраций, хорошо разработанной экспериментальной методикой, относительной простотой приборного оформления. Естественно, что как любой метод, потенциометрия не лишена ограничений и недостатков.

При исследовании состояния веществ в растворах очень полезным оказывается применение *спектрофотометрии.* Хотя определение состава и констант устойчивости в сложных случаях, например, многоядерного комплексообразования, оказывается для нее непосильной задачей, даже одна качественная информация, следующая из изменений спектров поглощения растворов при изменении их состава, очень полезна.

Количественное изучение комплексообразования предусматривает определение концентраций аквакомплекса катиона металла-комплексообразователя или свободного лиганда в равновесных условиях. Общие концентрации катиона металла и лиганда известны. Общая концентрация $c_м$ катиона представляет собой сумму концентраций комплексов составов $MA_x(H_2O)^*_{N-x}$ и аквакомплекса $M(H_2O)_N$:

$$c_M = [M] + [MA] + \ldots + [MA_N] = [M] + \sum_{x=1}^{x=N} MA_x. \qquad (X.60)$$

Выразим концентрации отдельных комплексов через концентрацию [M] аквакомплекса, концентрацию [A] свободного, т. е. не связанного в комплекс, лиганда и общие константы устойчивости комплексов:

$$[MA_x] = [M]\,\beta_{1x}\,[A]^x. \qquad (X.61)$$

С учетом (X.61) общая концентрация катиона M равна:

$$c_M = [M]\left\{1 + \sum_{x=1}^{x=N} \beta_{1x}\,[A]^x\right\}. \qquad (X.62)$$

Величина c_A — общая концентрация лиганда — есть сумма:

$$c_A = [A] + [MA] + \ldots N[MA_N]. \qquad (X.63)$$

---

* Здесь рассматривается простой случай образования одноядерных комплексов, включающий один вид монодентатного лиганда. Заряды ионов опущены.

Выразив концентрации комплексов с помощью (X.62), получим:

$$c_A = [A] + [M] \sum_{x=1}^{x=N} x\beta_{1x} [A]^x. \qquad (X.64)$$

В *методе Я. Бьеррума* используются вторичные концентрационные переменные $\bar{n}$ и α_k. *Функция образования* $\bar{n}$ равна среднему числу лигандов, входящих в комплекс:

$$\bar{n} = (c_A - [A])/c_M \qquad (X.65)$$

После подстановки выражений (X.62) и (X.64) для c_M и c_A в уравнение (X.65) получаем:

$$\bar{n} = \sum_{x=1}^{x=N} x\beta_{1x} [A]^x \Big/ \left\{1 + \sum_{x=1}^{x=N} \beta_{1x} [A]^x\right\}. \qquad (X.66)$$

Уравнение (X.66) дает связь как между функцией образования и общими константами устойчивости, так и между $\bar{n}$ и ступенчатыми константами, так как согласно (X.59): $\beta_{1x} = \prod_x \varkappa_{1x}$ ($x = 1, 2, \ldots, N$).

Другая вторичная концентрационная переменная α_k — *степень образования индивидуальных комплексных соединений* — определяется, например, для комплекса MA_k, как:

$$\alpha_k = [MA_k]/c_M = \beta_{1k} [A]^k \Big/ \left\{1 + \sum_{x=1}^{x=N} \beta_{1k} [A]^x\right\}. \qquad (X.67)$$

Уравнение (X.67) после преобразования и дифференцировании по $pA = -\lg [A]$ переходит в следующее:

$$\bar{n} = k + d \lg \alpha_k / d\,pA. \qquad (X.68)$$

При максимальном содержании комплекса MA_k: $d \lg \alpha_k / dpA = 0$ и $\bar{n} = k$.

После того, как найдены значения функции образования при различных [A], что позволяет построить кривую зависимости $\bar{n}$ — pA — «кривую образования» (рис. X.7), константы устойчивости могут быть определены путем решения системы уравнения вида:

$$\sum_{x=0}^{x=N} (\bar{n} - x) [A]^x \beta_{1x} = 0 \qquad (X.69а)$$

или

$$\sum_{x=0}^{x=N} \left\{c_A - [A] - xc_M\right\} \beta_{1x} [A]^x = 0. \qquad (X.69б)$$

Вследствие трудности решения систем уравнений (X.69) применяют метод последовательных приближений, метод подбора и совмещения кривой образования или графические методы. Для расчета констант устойчивости широко применяют методы вычислительной математики с использованием ЭВМ.

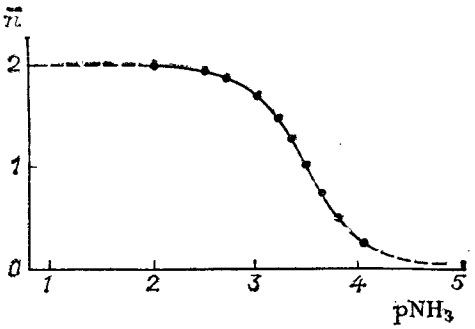


Рис. X. 7. Кривая образования диамминсеребра по Бьерруму.

Если в методе Бьеррума константы устойчивости комплексов и их состав определяют путем нахождения концентрации свободного лиганда, то в *методе Ледена* это достигается нахождением концентрации свободного металла. Вторичной концентрационной переменной является функция:

$$\Phi = c_M/[M], \qquad (X.70)$$

названная *закомплексованностью* (вернее — функция закомплексованности); она принимает значения от 1 ($c_м = [M]$) до некоторого значения, определяемого константами устойчивости и концентрацией лиганда. При подстановке $c_м$ [уравнение (X.62)] в (X.70) получим:

$$\Phi = 1 + \sum_{x=1}^{x=N} \beta_{1x} [A]^x. \qquad (X.71)$$

Уравнение (X.71) показывает, что закомплексованность связана с функцией образования и степенью образования. Действительно, дифференцируя (X.71), получим:

$$d\Phi/d[A] = \sum_{x=1}^{x=N} x\beta_{1x} [A]^{x-1}. \qquad (X,72)$$

Из уравнений (X.66) и (X.72):

$$\bar{n} = -d \lg \Phi/d\,pA. \qquad (X.73)$$

Следовательно, функция образования может быть найдена как угловой коэффициент касательной к кривой зависимости $\lg \Phi = f(pA)$. Поскольку:

$$\lg \Phi = -\int \bar{n} d\,pA + \text{const},$$

то закомплексованность определяется также посредством графического интегрирования кривой зависимости $\bar{n}$ — pA.

Из уравнений (X.67) и (X.71) имеем:

$$\alpha_k = \beta_{1k} [A]^k/\Phi. \qquad (X.74)$$

Дифференцируя это уравнение и принимая во внимание (X.73), придем к уравнению (X.68).

Концентрация [A] свободного лиганда может быть вычислена с помощью соотношения: $[A] = c_A - n\{c_м - [M]\}$, где n — по

Ледену среднее число лигандов, приходящееся на связанный в комплекс ион металла, т. е.

$$n = \frac{c_A - [A]}{c_M - [M]} = \frac{\sum_{x=1}^{x=N} x\,[MA_x]}{\sum_{x=1}^{x=N} [MA_x]} = \frac{\sum_{x=1}^{x=N} x\beta_{1x}\,[A]^{x-1}}{\sum_{x=1}^{x=N} \beta_{1x}\,[A]^{x-1}}. \qquad (X.75)$$

Величина n отличается от функции образования $\bar{n}$: последняя равна среднему числу лигандов, приходящихся на один ион металла, включая комплексы MA_x и аквакомплекс. Связь между этими величинами легко установить, если разделить уравнение (X.65) на (X.75):

$$\bar{n} = n\,\{c_M - [M]\}/c_M. \qquad (X.76)$$

Они становятся равными друг другу, когда $c_M \gg [M]$.

Методы Бьеррума и Ледена основаны на представлении о ступенчатости комплексообразования и на применении взаимосвязанных вторичных концентрационных переменных $\bar{n}$, α_k и Φ. С их помощью определяют составы и константы устойчивости моноядерных комплексов при условии, что удается найти концентрации лигандов, аквакомплекса или комплексов металла. Образование полиядерных и смешанных полиядерных комплексов существенно усложняет задачу. Количественное изучение таких процессов встречается с большими трудностями в интерпретации экспериментальных данных и сложностью их обработки.

Изучение реакций образования комплексов, предусматривающее установление их состава и определение констант устойчивости комплексов, можно осуществить, не прибегая ко вторичным концентрационным переменным. Большими возможностями в этом отношении обладает *метод частных зависимостей*. Он основан на следующих представлениях.

Некоторая функция F концентраций $x_1, \ldots, x_m$ веществ, участвующих во взаимодействии, а также T и p, т. е. $F = F(T, p, x_1, \ldots, x_m)$ служит мерой изменения энергии Гиббса химических реакций в растворе. Последовательное сечение поверхности F в пространстве $(x_1, \ldots, x_m)$ по одной из независимых концентрационных переменных при постоянстве всех остальных и T, p позволяет получить кривые частных зависимостей функции F от каждой независимой концентрационной переменной. Эти кривые, как правило, состоят из линейных участков, соединенных плавными изгибами. Линейные участки отвечают состояниям раствора, в которых доминируют соединения определенного состава. Состав образующихся соединений можно найти по угловым коэффициентам линейных участков, так как эти коэффициенты пропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Наборы констант равновесия в простых случаях определяют графическими или расчетными методами. В случае химических взаимодействий, приводящих к образованию нескольких сложных по-

составу и часто совместно присутствующих соединений, нахождение констант равновесия реакций производят методами вычислительной математики с использованием ЭВМ.

Свойствами функции F обладают окислительный потенциал и потенциал ИСЭ.

X. 3.4. Комплексообразование в растворах окислительно-восстановительных систем

Общие положения. Окислительный потенциал, отнесенный к условному водородному нулю, есть электрическая мера изменения энергии Гиббса оксред-реакции между системами Ox — Red и стандартной водородной: $\Delta\varphi = -\Delta G/nF$.

Рассмотрим совокупность равновесных реакций, приводящих к образованию комплексных соединений в оксред-системе, которая состоит из катионов металла в разных степенях окисления, и находится в водном растворе кислоты H_bA. Учтем реакции замещения ацидолигандом $H_{b-s}A^{s-}$ молекул воды, координированных в аквакомплексах и в комплексах катионов в окисленном и восстановленном состояниях, гидролиз комплексов, протолитическую диссоциацию координированных протонированных лигандов, полимеризацию (ассоциацию) комплексов; примем также, что комплексообразование протекает в растворах с $I = \text{const}$. В соответствии с этими представлениями комплексообразование окисленной формы (катион M^{m+}) с s-продуктом протолитической кислоты H_bA и гидролиз выразим реакцией

$$qM(H_2O)_N^{m+} + xA^{b-} + (k-y)H_3O^+ + (y-x-k)H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows M_qH_kA_x(OH)_y(H_2O)_z^{(qm+k-bx-y)+}. \qquad (X.77)$$

Здесь N — координационное число катиона M^{m+}; m^+—его заряд; q — ядерность комплекса ($q = 1, 2, \ldots, Q$); b — основность кислоты H_bA; s — ступень ее диссоциации ($s = 0, 1, \ldots, b$); d — дентатность лиганда $H_{b-s}A^{s-}$; x — число групп A^{b-} в комплексе ($x = 0, 1, \ldots, X$); y — число координированных ОН-групп, обладающих только основными свойствами и не отщепляющих ион H^+ ($y = 0, 1, \ldots, Y$); z — число координированных молекул воды ($z = 0, 1, \ldots, Z$); $k = x(b-s)$ — основность комплекса; числа x, y и z связаны соотношением: $xd - k + y + z = qN$.

Если концентрацию комплекса $M_qH_kA_x(OH)_y(H_2O)_z^{(qm+k-bx-y)+}$ обозначить через ω_{qxyk} и при записи опустить заряды ионов, то β^o_{qxyk} — константа устойчивости комплексного соединения, образующегося по уравнению (X. 77), при условии постоянства активности воды запишется в виде:

$$\beta^o_{qxyk} = \omega_{qxyk}/[M]^q[A]^x h^{k-y}. \qquad (X.78)$$

Используем (X. 78) для определения концентрации комплекса:

$$\omega_{qxyk} = \beta^{o\,1/q}_{qxyk}[M]^{q-1}[A]^x h^{k-y}[M]$$

Поскольку из (X. 78) также следует, что:

$$[\mathrm{M}] = \frac{\omega_{qxyk}^{1/q}}{\beta_{qxyk}^{o\,1/q}\,[\mathrm{A}]^{x/q} h^{(k-y)/q}},$$

то

$$\omega_{qxyk} = \beta_{qxyk}^{o\,1/q}\,[\mathrm{A}]^{x/q} h^{(k-y)/q} \omega_{qxyk}^{(q-1)/q}\,[\mathrm{M}].$$

Общая концентрация комплексных соединений окисленной формы, включая аквакомплекс, константу устойчивости которого принимаем равной 1, может быть выражено суммой

$$c_o = \sum_{q=1}^{Q} \sum_{x=0}^{X} \sum_{s=b}^{bx} \sum_{y=0}^{Y} q\omega_{qxyk} = \left\{ \sum_{q=1}^{Q} \sum_{x=0}^{X} \sum_{s=b}^{bx} \sum_{y=0}^{Y} q\beta_{qxyk}^{o\,1/q} \omega_{qxyk}^{(q-1)/q}\,[\mathrm{A}]^{x/q} h^{(k-y)/q} \right\} [\mathrm{M}]. \tag{X. 79}$$

Реакцию комплексообразования восстановленной формы — катнона $\mathscr{M}^{(m-n)+}$ — представим уравнением:

$$p\left[\mathscr{M}(\mathrm{H_2O})_N^{(m-n)+}\right] + u\mathrm{A}^{b-} + (l-v)\,\mathrm{H_3O^+} + (v-u-l)\,\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \rightleftarrows \left[\mathscr{M}_p \mathrm{H}_l \mathrm{A}_u\,(\mathrm{OH})_v\,(\mathrm{H_2O})_w^{\{p(m-n)+l-bu-v\}+}\right]. \tag{X. 80}$$

Здесь N — координационное число катиона $\mathscr{M}^{(m-n)+}$; $m-n$ — заряд этого катиона; n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; p — ядерность комплекса ($p = 1, 2, \ldots P$); u — число групп A^{b-} в комплексе ($u = 0, 1, \ldots U$); v — число координированных гидроксильных групп ($v = 0, 1, \ldots V$); w — число координированных молекул воды ($w = 0, 1, \ldots W$); $l = u(b-s)$ — число протоногенных групп в комплексе; числа u, v, w связаны соотношением $ud + v + w = pN$.

Константа устойчивости комплекса восстановленной формы $\mathscr{M}_p \mathrm{H}_l \mathrm{A}_u \mathrm{OH}_v\,(\mathrm{H_2O})_w^{\{p(m-n)+l-bu-v\}+}$, концентрацию которого обозначим символом ρ_{puvl}, равна:

$$\beta_{puvl}^{r} = \rho_{puvl} / [\mathscr{M}]^p\,[\mathrm{A}]^u h^{l-v}. \tag{X. 81}$$

Для общей концентрации всех видов частиц восстановленной формы имеем

$$c_r = \sum_{p=1}^{P} \sum_{u=0}^{U} \sum_{s=b}^{bu} \sum_{v=0}^{V} p\rho_{puvl} = \left\{ \sum_{p=1}^{P} \sum_{u=0}^{U} \sum_{s=b}^{bu} \sum_{v=0}^{V} p\beta_{puvl}^{r\,1/p} \rho_{puvl}^{(p-1)/p}\,[\mathrm{A}]^{u/p} h^{(l-v)/p} \right\}. \tag{X. 82}$$

Если реакция переноса электронов: $\mathrm{M}^{m+} + ne \rightleftarrows \mathscr{M}^{(m-n)+}$ обратима и протекает в условиях $I = \mathrm{const}$, то характеризующий ее окислительный потенциал равен:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta/n \cdot \lg [\mathrm{M}]/[\mathscr{M}]. \tag{X. 83}$$

Кажущийся стандартный окислительный потенциал $\Delta\varphi^\circ$ в уравнении (X. 83) включает коэффициенты активности аквакомплексов ионов M^{m+} и $\mathscr{M}^{(m-n)+}$.

Уравнение окислительного потенциала [уравнение (X.83)] преобразуем с помощью уравнений (X.79) и (X.82) к виду:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta/n \cdot \lg \frac{c_o}{c_r} +$$

$$+ \vartheta/n \cdot \lg \sum_{p=1}^{P} \sum_{u=0}^{U} \sum_{s=b}^{bu} \sum_{v=0}^{V} p\beta_{puvl}^{r\,1/p} \rho_{puvl}^{(p-1)/q} [\mathrm{A}]^{u/p} h^{(l-v)/p} -$$

$$- \vartheta/n \cdot \lg \sum_{q=1}^{Q} \sum_{x=0}^{X} \sum_{s=b}^{bx} \sum_{y=0}^{Y} q\beta_{qxyk}^{o\,1/q} \omega_{qxyk}^{(q-1)/q} [\mathrm{A}]^{x/q} h^{(k-y)/q}. \qquad \text{(X.84)}$$

Полученное уравнение — основное для окислительного потенциала систем, в которых наряду с переносом электронов протекают другие процессы, приводящие к образованию комплексных соединений. Оно выражает зависимость окислительного потенциала от состава раствора. В общем случае число переменных складывается из m_o концентраций комплексов окисленной формы, m_r концентраций восстановленной формы, включая концентрации аквакомплексов обеих форм, концентрации (активности) лиганда A^{b-}, иона H^+, активности воды и исходных концентраций окисленной и восстановленной форм, равных их общей концентрации c_o и c_r. Число этих переменных равно $m_o + m_r + 5$. Число независимых переменных меньше общего числа концентрационных переменных на число уравнений связи [$(m_o + m_r)$-уравнений образования комплексов)] и равно 5. Поэтому окислительный потенциал является функцией 5 переменных, а именно: c_o, c_r, h, [A] и a_{H_2O}. Активность воды в разбавленных растворах близка к 1 и, следовательно, число переменных уменьшается до 4. При изучении комплексообразования в смешанных растворителях и концентрированных водных растворах активность воды может заметно меняться. Тогда ее следует ввести в уравнение (X.84).

Уравнение (X.84), когда выполняются условия доминирования, т. е. когда в растворе присутствуют один комплекс окисленной и один комплекс восстановленной форм и, следовательно, $c_0 = q\omega_{qxyk}$ и $c_r = p\rho_{puvl}$, переходит в уравнение линейного участка в пространстве $(c_0, c_r, h, [A])$:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{np} \lg \beta_{puvl}^r - \frac{\vartheta}{nq} \lg \beta_{qxyk}^o - \frac{\vartheta}{np} \lg c_r + \frac{\vartheta}{nq} \lg c_o +$$

$$+ \frac{\vartheta}{n} \lg \left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right) \lg [\mathrm{A}] + \frac{\vartheta}{n} \left(\frac{l-v}{p} - \frac{k-y}{q}\right) \lg h + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{p^{1/p}}{q^{1/q}}. \qquad \text{(X.85)}$$

Дифференцирование (X.85) дает:

$$d\Delta\varphi = \frac{\vartheta}{np}\, d\mathrm{p}c_r - \frac{\vartheta}{nq}\, d\mathrm{p}\, c_o - \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right) d\,\mathrm{pA} -$$

$$- \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{l-v}{p} - \frac{k-y}{q}\right) d\,\mathrm{pH} \qquad \text{(X.86)}$$

Составы комплексных соединений могут быть определены по угловым коэффициентам линейных участков кривых частных зависимостей окислительного потенциала. Из уравнения (X.86) следует, что угловые коэффициенты соответствующих частных зависимостей принимают значения:

частная зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi\,(\mathrm{p}c_o)$ —

$$(\partial\Delta\varphi/\partial \mathrm{p}c_o)_{\mathrm{p}c_r,\ \mathrm{pH},\ \mathrm{pA}} = -\vartheta/nq; \qquad \text{(X.87а)}$$

частная зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi\,(\mathrm{p}c_r)$ —

$$(\partial\Delta\varphi/\partial \mathrm{p}c_r)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{pH},\ \mathrm{pA}} = \vartheta/np; \qquad \text{(X.87б)}$$

частная зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi\,(\mathrm{pA})$ —

$$(\partial\Delta\varphi/\partial\,\mathrm{pA})_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{pH}} = -\frac{\vartheta}{n}\left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right); \qquad \text{(X.87в)}$$

частная зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi\,(\mathrm{pH})$ —

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{pA}} = -\frac{\vartheta}{n}\left(\frac{l-v}{p} - \frac{k-y}{q}\right). \qquad \text{(X.87г)}$$

Если в системе соблюдается условие $c_o = c_r$, то:

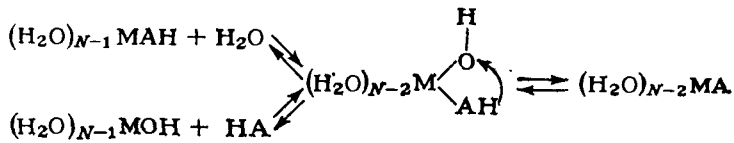
$$\left[\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\mathrm{p}\,(c_o = c_r)}\right]_{\mathrm{pH},\ \mathrm{pA}} = \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{q}\right). \qquad \text{(X.87д)}$$

Угловые коэффициенты линейных участков кривых частных зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}, c_r)$ непосредственно дают число катионов M^{m+} и $\mathcal{M}^{(m-n)+}$ в комплексах, т. е. ядерность комплексов. Последние для восстановленной или окисленной форм можно определить из зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi[\mathrm{p}(c_o = c_r)]$, если ядерность одной из форм известна.

Число групп A^{b-} в комплексных соединениях по наклону одного отдельно взятого линейного участка кривой частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pA})$ найти нельзя, так как этот наклон пропорционален разности числа групп A^{b-}, приходящихся на один атом металла в комплексах. Эту задачу можно решить при последовательном рассмотрении кривой, начиная с той ее части, которая отвечает известному составу комплексов, например, когда доминируют аквакомплексы. В дальнейшем комплексообразование с участием катионов металла в разных степенях окисления будет по-разному отражаться на виде кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pA})$.

По угловым коэффициентам линейных участков кривой частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ можно определить разность между числом протоногенных и гидроксильных групп в комплексах окисленной и восстановленной форм системы, т. е. разности $l - v$ и $k - y$. По-видимому, в комплексе, как правило, происходит внутримолекулярный перенос протона от координированного аниона $H_{b-s}A^{s-}$ и его фиксация на кислороде ОН-группы и, следовательно, превращение последней в молекулу воды. Это превращение можно рассматривать как внутримолекулярную реакцию нейтрализации, которой предшествует либо гидролиз комп-

лекса, либо координация лигаида к гидрокомплексу, например:



Внутримолекулярные реакции нейтрализации не меняют вид констант устойчивости (X.78) и (X.81), но разности $l-v$ и $k-y$ приобретают смысл основности или кислотности комплексов, которые можно определить.

В уравнении окислительного потенциала (X.84) величина [A] — это концентрация аниона A^{b-}, не входящего в комплексы и не связанного в протолитические формы $H_{b-s}A^{s-}$ ($s=0, 1, \ldots, b$). Концентрацию [A] найдем с помощью уравнения материального баланса для кислоты H_bA. Общая концентрация c_a последней выражается суммой концентраций ее протолитических форм и комплексов $M_qH_kA_x(OH)_y$ и $\mathscr{M}_pH_lA_u(OH)_v$:

$$c_a=\sum_{s=0}^{s=b}\left[H_{b-s}A^{s-}\right]+\sum_{p=1}^{P}\sum_{u=0}^{U}\sum_{s=b}^{bu}\sum_{v=0}^{V}u\rho_{puvl}+$$
$$+\sum_{q=1}^{Q}\sum_{x=0}^{X}\sum_{s=b}^{bx}\sum_{y=0}^{Y}x\omega_{qxyk}. \qquad (X.88)$$

Комплексообразование обычно изучают в условиях, когда содержание кислоты значительно превышает концентрации компонентов оксред-системы и, значит, концентрации комплексов в растворе. Поэтому мы не внесем заметной ошибки, если в уравнении (X.88) будем учитывать только первую сумму, т. е. примем, что:

$$c_a=\sum_{s=0}^{s=b}\left[H_{b-s}A^{s-}\right]. \qquad (X.89)$$

Концентрацию протолитической формы $H_{b-s}A^{s-}$ в уравнении (X.89) выразим через концентрацию аниона A^{b-} и общую константу диссоциации по s-ступени ($B_{a\,s}$) и решим это уравнение относительно [A]. Тогда:

$$[A]=B_{a\,b}c_a\Big/\sum_{s=0}^{s=b}h^{b-s}B_{a\,s}=B_{a\,b}c_a/\mathscr{H}, \qquad (X.90)$$

причем $B_{a\,0}=1$ по условию.

Поясним уравнения (X.89) и (X.90) на примере трехосиовиой кислоты H_3A ($b=3$). Согласио (X.89): $c_a=[H_3A]+[H_2A]+[HA]+[A]$.. Концентрации отдельных протолитических форм найдем из коистаит протолитической диссоциации:

$$B_{a\,1}=h[H_2A]/[H_3A];\quad B_{a\,2}=h^2[HA]/[H_3A];\quad B_{a\,3}=h^3[A]/[H_3A],$$

а именно:

$$[H_3A]=(h^3/B_{a\,3})[A];\quad [H_2A]=(h^2B_{a\,1}/B_{a\,3})[A];\quad [HA]=(hB_{a\,2}/B_{a\,3})[A].$$

Подставим найденные величины в уравнение для c_a:

$$c_a = \frac{h^3 + h^2 B_{a\,1} + hB_{a\,2} + B_{a\,3}}{B_{a\,3}}\,[\mathrm{A}]$$

Поэтому:

$$[\mathrm{A}] = \frac{B_{a\,3} c_a}{h^3 + h^2 B_{a\,1} + hB_{a\,2} + B_{a\,3}}. \qquad (\mathrm{X.91})$$

Уравнение (X.91) идентично (X.90) при $b = 3$.

Если воспользоваться уравнением (X.90), то уравнение окислительного потенциала (X.84) переходит в следующее:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n}\lg\frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{p=1}^{P}\sum_{u=0}^{U}\sum_{s=b}^{bu}\sum_{v=0}^{V} p\beta^{r\,1/p}_{puvl}\rho^{(p-1)/p}_{puvl} B_a^{u/p} {}_b c_a^{u/p} h^{(l-v)/p}\mathcal{K}^{-u/p} - \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{q=1}^{Q}\sum_{x=0}^{X}\sum_{s=b}^{bx}\sum_{y=0}^{Y} q\beta^{o\,1/q}_{qxyk}\omega^{(q-1)/q}_{qxyk} B_a^{x/q} {}_b c_a^{x/q} h^{(k-y)/q}\mathcal{K}^{-x/q}. \qquad (\mathrm{X.92})$$

Уравнение (X.92) — это другая форма основного уравнения окислительного потенциала систем, образованных катионами металла в разных степенях окисления. Оно раскрывает влияние протолитической диссоциации кислоты на окислительный потенциал системы. Замена независимой переменной [A] на общую концентрацию кислоты c_a облегчает экспериментальное определение ядерности и числа групп A^{b-} в комплексах. Ядерность комплексов можно найти по угловым коэффициентам линейных участков частных зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_r)$, а также $\Delta\varphi = \Delta\varphi[\mathrm{p}(c_o = c_r)]$, полученных при постоянных pH и общей концентрации кислоты c_a:

$$(\partial\Delta\varphi/\partial\mathrm{p}c_o)_{\mathrm{p}c_r,\ \mathrm{pH},\ \mathrm{p}c_a} = -\vartheta/nq; \qquad (\mathrm{X.93а})$$

$$(\partial\Delta\varphi/\partial\mathrm{p}c_r)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{pH},\ \mathrm{p}c_a} = \vartheta/np; \qquad (\mathrm{X.93б})$$

$$\left[\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\mathrm{p}(c_o = c_r)}\right]_{\mathrm{pH},\ \mathrm{p}c_a} = \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{q}\right). \qquad (\mathrm{X.93в})$$

Разность числа групп A^{b-} в комплексах окисленного и восстановленного состояний определяется по угловому коэффициенту линейного участка кривой частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_a)$:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\mathrm{p}c_a}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{pH}} = \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{x}{q} - \frac{u}{p}\right). \qquad (\mathrm{X.93г})$$

Из (X.93 г) следует, что координация A^{b-} катионом окисленной формы увеличивает наклон последующего линейного участка на $\vartheta x/nq$, а координация этого аниона катионом в низшей степени окисления уменьшает его на $\vartheta u/np$. Руководствуясь знаком и абсолютным значением изменения углового коэффициента и зная составы комплексов на одном из участков, не трудно найти число координированных групп A^{b-} в комплексах катионов обеих форм на любом линейном участке кривой.

Протолитическая диссоциация кислоты оказывает в общем случае влияние на угловые коэффициенты линейных участков кривой частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$, построенной при c_o, c_r, $c_a = \mathrm{const}$, так как:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{p}c_a} = -\frac{\vartheta}{n}\left[\frac{l-v}{p} - \frac{k-y}{q} - \left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right)\frac{\sum_{s=0}^{s=b}(b-s)\,h^{b-s}B_{a\,s}}{\mathscr{H}}\right]. \qquad \text{(X. 93д)}$$

По этой причине кривая $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ очень сложно зависит от pH, отражая состав координированного лиганда $H_{b-s}A^{s-}$ и достигнутую s-ступень протолитической диссоциации кислоты.

Анализ уравнений окислительного потенциала (X. 84) и (X. 92) позволяет сформулировать общие свойства кривых частных зависимостей окислительного потенциала от одного из независимых концентрационных параметров (при постоянстве всех остальных):

1. Кривая частной зависимости окислительный потенциал — независимый концентрационный параметр — состоит из линейных участков, соединенных плавными изгибами.

2. Каждый изгиб кривых частных зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}\,c_r)$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi[p(c_0 = c_r)]$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pA})$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}\,C_a)$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ ($\mathrm{pA} = \mathrm{const}$) и затем формирование линейного участка с другим угловым коэффициентом свидетельствует об изменении состава комплексных соединений. Вид кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ ($\mathrm{p}c_a = \mathrm{const}$) сложно отражает протолитические процессы, ответственные за комплексообразование в оксред-системе.

3. Увеличение ядерности (числа ц. а.) прослеживается на кривых зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_r)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi[\mathrm{p}(c_o = c_r)]$, а также на кривых частных зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pA})$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$. Увеличение ядерности комплекса окисленной формы увеличивает угловой коэффициент последующего линейного участка на $\vartheta/nq(q+1)$ {зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi[p(c_o = c_r)]$}, а увеличение ядерности восстановленной формы — уменьшает его на $\vartheta/np(p+1)$ {зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_r)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi[\mathrm{p}(c_o = c_r)]$}.

4. Координация лиганда вида $H_{b-s}A^{s-}$ катионом окисленной формы проявляется в увеличении углового коэффициента последующего линейного участка кривых $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pA})$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_a)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ ($\mathrm{pA} = \mathrm{const}$) на ϑ/nq и $\vartheta(b-s)/nq$. Угловой коэффициент названных кривых в случае комплексообразования восстановленной формы уменьшается на ϑ/np и $\vartheta(b-s)/np$.

5. Гидролиз комплексов окисленной формы вызывает уменьшение углового коэффициента линейного участка кривой $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$ ($\mathrm{pA} = \mathrm{const}$) на ϑ/qn, а гидролиз комплексов восстановленной формы — его увеличение на ϑ/pn. К противопо-

ложным изменениям углового коэффициента приводит диссоциация протоногенных групп лиганда, координированного в комплекс катионом в окисленном или восстановленном состояниях.

6. Состав комплексов может быть найден путем последовательного рассмотрения кривых частных зависимостей, начиная с линейного участка с нулевым наклоном или участка, для которого известен состав комплексных соединений.

7. Константы устойчивости и гидролиза прочных комплексных соединений, существующих в широком интервале значений концентрационной переменной, определяется графически по точке пересечения продолжений двух соседних линейных участков соответствующих зависимостей.

8. Константы устойчивости и состав малопрочных комплексов определяют с помощью вспомогательных функций, расчетных методов и методов вычислительной математики, предусматривающей использование ЭВМ.

Комплексообразование в водном растворе слабой кислоты. Уравнения окислительного потенциала системы, образованной катионами металла в двух степенях окисления, т. е. системы $M^{m+} - M^{(m-n)+}$, в водном растворе слабой одноосновной кислоты HA следуют из уравнений (X.84) и (X.92). Когда b, $s = 1$ и k, $l = 0$, эти уравнения переходят в следующие:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n}\lg\frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{p=1}^{P}\sum_{u=0}^{U}\sum_{v=0}^{V} p\beta_{puv}^{r\,1/p}\rho_{puv}^{(p-1)/p}[A]^{u/p}h^{(l-v)/p} - \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{q=1}^{Q}\sum_{x=0}^{X}\sum_{y=0}^{Y} q\beta_{qxy}^{o\,1/q}\omega_{qxy}^{(q-1)/q}[A]^{x/q}h^{(k-y)/q} \qquad (X.94)$$

и

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n}\lg\frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{p=1}^{P}\sum_{u=0}^{U}\sum_{v=0}^{V} p\beta_{puv}^{r\,1/p}\rho_{puv}^{(p-1)/p}K_a^{u/p}c_a^{u/p}h^{-v/p}(h+K_a)^{-u/p} - \frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{q=1}^{Q}\sum_{x=0}^{X}\sum_{y=0}^{Y} q\beta_{qxy}^{o\,1/q}\omega_{qxy}^{(q-1)/q}K_a^{x/q}c_a^{x/q}h^{-y/q}(h+K_a)^{-x/q}. \qquad (X.95)$$

Состав комплексных соединений определяется по угловым коэффициентам линейных участков кривых частных зависимостей окислительного потенциала от соответствующих концентрационных переменных. При использовании для этой цели кривых $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{pH})$, построенных при c_o, c_r, $c_a = \mathrm{const}$, необходимо принимать во внимание, что угловой коэффициент в некоторой области может быть искажен вследствие протолитической диссоциации кислоты, так как согласно (X.93д):

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{p}c_a} = \frac{\vartheta}{n}\left[\left(\frac{v}{p}-\frac{y}{q}\right)+\left(\frac{u}{p}-\frac{x}{q}\right)\frac{h}{h+K_a}\right]. \qquad (X.96)$$

Сведения о составе комплексов можно непосредственно получить для областей pH, для которых $h/(h+K_a) \approx 1$ или 0. Первое условие соблюдается в достаточно кислых растворах, когда $h \gg K_a$; для таких растворов:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_O,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{p}c_a} = \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{v}{p}-\frac{y}{q}\right)+\frac{\vartheta}{n}\left(\frac{u}{p}-\frac{x}{q}\right).$$

Если принять за допустимое отклонение от теоретического наклона 1мВ/единицу pH, что составляет 1,5 % от ϑ, то значение h, отвечающее этому отклонению, будет в 50 раз больше константы K_a. Этому значению h отвечает $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - 1{,}7$. При дальнейшем уменьшение активности ионов H^+ множитель $h/(h+K_a)$ в уравнении (X.96) будет продолжать уменьшаться, что вызовет дальнейшее уменьшение углового коэффициента. При $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a - 1$ отклонение от теоретического наклона будет составлять 10 %. Когда $h = K_a$, частная производная принимает значение:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_O,\ \mathrm{p}c_r,\ \mathrm{p}c_a} = \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{v}{p}-\frac{y}{q}\right)+\frac{\vartheta}{2n}\left(\frac{u}{p}-\frac{x}{q}\right).$$

По достижению $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + 1{,}7$ второе слагаемое в уравнении (X.96) практически перестает влиять на значение углового коэффициента.

Комплексообразование в гетерогенных окислительно-восстановительных системах. Гетерогенная оксред-система характерна тем, что в ней окисленная и восстановленная формы находятся в разных фазах. Одна из фаз представляет собой раствор, а вторая — твердая или газообразная — содержит окисленную или восстановленную форму с постоянной активностью.

В гетерогенной обратимой оксред-системе, образованной металлом M (восстановленная форма) и раствором катиона этого металла M^{n+} (окисленная форма) перенос электронов между аквакомплексом $M(H_2O)_N^{n+}$ и M протекает на границе раздела металл — раствор:

$$M(H_2O)_N^{n+} + ne \rightleftarrows M + NH_2O.$$

Процессу отвечает уравнение электродного (окислительного) потенциала вида

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + (\vartheta/n)\lg\left(a_{M^{n+}}/a_{H_2O}^N\right). \qquad (X.97)$$

В растворах с $I = \mathrm{const}$, когда коэффициент активности катиона металла и активность воды не меняются, применимо уравнение электродного потенциала в концентрационной форме:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + (\vartheta/n)\lg[M^{n+}]. \qquad (X.98)$$

Концентрация аквакомплекса M^{n+} меняется, если в растворе протекают реакции образования комплексных соединений с протолитическими формами кислоты H_bA и гидролиз. В гомогенных

оксред-системах изменения концентраций аквакомплексов металла в двух степенях окисления описывается уравнениями (X.84) и (X.92). В гетерогенной системе взаимодействие металла с компонентами раствора ограничено актом переноса электронов, поэтому эти уравнения упрощаются. Так, уравнение (X.84) принимает вид:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{n}\lg c_o -$$

$$-\frac{\vartheta}{n}\lg\sum_{q=1}^{Q}\sum_{x=0}^{X}\sum_{s=b}^{bx}\sum_{y=0}^{Y} q\beta_{qxyk}^{o\,1/q}\omega_{qxyk}^{(q-1)/q}B_a^{x/q}{}_b c_a^{x/q}h^{(k-y)/q}\mathscr{K}^{-x/q}. \quad \text{(X.99)}$$

Согласно уравнению (X.99) электродный потенциал становится функцией трех независимых концентрационных переменных, а именно: общей концентрации ионов M^{n+}, активности ионов H^+ и общей концентрации кислоты или концентрации ее анионов A^{b-}.

Наряду с электродами 1-го рода, электродный потенциал которых следит за изменением концентрации аквакомплекса $M(H_2O)_N^{n+}$, можно использовать ИСЭ, обратимые к катиону M^{n+}. Потенциал ИСЭ находится в той же функциональной зависимости от независимых концентрационных переменных, что и электродный (окислительный) потенциал. Уравнение (X.99) также является уравнением потенциала ИСЭ.

Частная зависимость электродного (окислительного или ионоселективного) потенциала от pc_o — четко характеризует ядерность комплексов. При условии доминирования комплексов с одинаковой ядерностью, когда выполняется условие: $c_0 = \sum_{x=0}^{X}\sum_{s=b}^{bx}\sum_{y=0}^{Y} q\omega_{qxyk}$ на кривой этой зависимости формируется линейный участок с угловым коэффициентом

$$(\partial\Delta\varphi/\partial pc_o)_{pc_a,\ pH} = -\vartheta/nq. \quad \text{(X.100а)}$$

Условию доминирования комплексов с одинаковым значением x:

$$c_o = \sum_{q=1}^{Q}\sum_{s=b}^{bx}\sum_{y=0}^{Y} x\omega_{qxyk}$$

отвечает линейный участок, угловой коэффициент которого равен:

$$(\partial\Delta\varphi/\partial pc_a)_{pc_o,\ pH} = (\vartheta/n)\,(x/q). \quad \text{(X.100б)}$$

Интерпретация частной зависимости $\varphi = \varphi(pH)$ $(c_a = \text{const})$ затруднена вследствие влияния, оказываемого на угловые коэффициенты и протяженности линейных участков протолитической диссоциацией кислоты, так как:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,pH}\right)_{pc_o,\ pc_a} = \vartheta/n\left[\frac{k-y}{q} - \frac{x}{q}\sum_{s=a}^{s=b}(b-s)\,h^{b-s}B_s/\mathscr{K}\right]. \quad \text{(X.100в)}$$

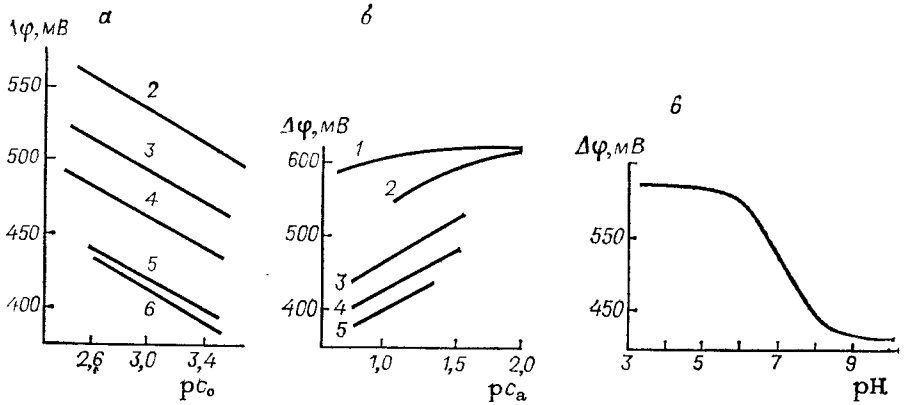


Рис. X. 8. Зависимости потенциала электрода $\Delta\varphi$ от pc_0 (*а*); pc_a (*б*) и pH (*в*) при 25 °С и ионной силе 1,0.

Числа k и y можно найти путем графического определения производной $\partial\Delta\varphi/\partial$pH в выбранных точках экспериментальных кривых $\Delta\varphi = \Delta\varphi$(pH) и решения уравнения (X. 100г), а также методом последовательных приближений.

Рассмотрим результаты экспериментального исследования реакций образования комплексов серебра в водных растворах пептида триглицина $NH_2CH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$. Его протолитические свойства характеризуются следующими значениями ступенчатых констант: $pK_{a\,1} = 3{,}13 \pm 0{,}04$ и $pK_{a\,2} = 7{,}92 \pm 0{,}03$. Диссоциация по первой ступени отвечает переходу H_2A^+ в *цвиттерион* $HA^{\pm}$, а вторая — переходу к аниону A^-.

Первичные экспериментальные данные получены путем измерения э. д. с. гальванических элементов:

Ag	Ag^+, триглицин, H (Na) ClO_4, H_2O	$NaNO_3$ (нас.)	KCl (нас), AgCl	Ag
ИСЭ (Ag^+)	Ag^+, триглицин, H (Na) ClO_4, H_2O	$NaNO_3$ (нас.)	KCl (нас.), AgCl	Ag
Стеклянный электрод (H^+)	Ag^+, триглицин, H (Na) ClO_4, H_2O	$NaNO_3$ (нас.)	KCl (нас.), AgCl	Ag

Из значений э. д. с. первого и второго элементов были вычислены значения потенциалов металлического и ионолективного электродов. Они отличаются так же, как э. д. с. этих элементов, на постоянное значение 3 ± 1 мВ.

Зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pc_0)$ (рис. X. 8, *а*) выражена прямыми линиями с угловым коэффициентом ϑ, что в соответствии с (X. 100а) указывает на одноядерность комплексов серебра. Из экспериментальных кривых частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pc_a)$

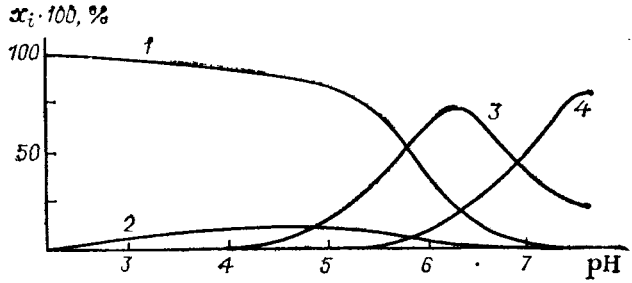


Рис. X. 9. Диаграмма распределения триглицинатных комплексов серебра ($c_o = 1{,}0 \cdot 10^{-3} M$; $a = 0{,}1 M$):

1 — Ag^+; *2* — $Ag(HA^{\pm})^+$; *3* — AgA; *4* — AgA_2^-.

(рис. X. 8, *б*) находим, что число x координированных лигандов A^- равно: $x = 1, 2$.

В состав комплексов могут входить лиганды $HA^{\pm}$ и A^-. Уточнение вида координированных частиц проведено с использованием экспериментальной завнсимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi$ (pH) (рис. X. 8, *в*) путем графического определения значения производной $\partial\Delta\varphi/\partial$pH и вычисления k, т. е. числа координированных лигандов $HA^{\pm}$, по уравнению (X. 100в). По мере увеличения pH в растворах, содержащих $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M ионов серебра (1) и 0,10 M триглицина, последовательно образуются соединения состава $Ag(HA^{\pm})^+$, AgA и AgA_2^-. Такому набору комплексов отвечает уравнение потенциала серебряного металлического или ионоселективного электродов вида:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg c_o - \vartheta \lg \{1 + \beta_{1101}[HA^{\pm}] + \beta_{11}[A] + \beta_{12}[A]^2\}.$$

Найдено: $\lg \beta_{1101} = 0{,}12$; $\lg \beta_{11} = 3{,}15 \pm 0{,}06$ и $\lg \beta_{12} = 5{,}18 \pm \pm 0{,}07$. Представление о состоянии ионов серебра в 0,10 M растворе триглицина дает диаграмма распределения (рис. X. 9).

X. 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

X. 4.1. Потенциометрия как физико-химический метод

Потенциометрня — это физико-химический метод, основанный на измеренин э. д. с. Широкое применение потенциометрии обусловлено ее большими возможностями наряду с высокой точностью измерения э. д. с. и относительной простотой приборного оформления.

Применение гальванических элементов без жндкостного соединения обеспечивает точное определение термоднамических функций реакции, за счет которой элемент совершает работу, так как:

$$\Delta G = -nFE;\ \Delta S = nF\,(\partial E/\partial T)_p;\ \Delta H = -nFE + nFT\,(\partial E/\partial T_p).$$

Гальванические элементы без жидкостной границы используют для определения средних коэффициентов активности электролитов. Полуэлементы-электроды подбирают так, чтобы они были обратимы к ионам электролита. Для этих целей с равным успехом можно использовать электроды, потенциал которых определяется оксред-реакцией (окислительный потенциал) или ионообменной реакцией (потенциал ИСЭ). И в том и другом случае из уравнения э. д. с. $E = E^\circ \pm (\nu\vartheta/n) \lg a_\pm$, определяют среднюю активность $a_\pm$ электролита.

Гальванические элементы с жидкостной границей содержат полуэлемент, обратимый к определенному виду ионов, или окислительно-восстановительный и сравнительный полуэлемент с известным электродным потенциалом $\Delta\varphi_{ср}$. Измеренная э. д. с. включает неизвестный диффузионный потенциал. Применение солевого моста, заполненного электролитом, ионы которого обладают примерно равной подвижностью, и стандартизация измерений э. д. с. элиминирует диффузионный потенциал или, по крайней мере, уменьшает и стабилизирует его. С помощью гальванического элемента с жидкостной границей определяют ионный показатель (водородный, металлический, анионный) $pA = -\lg a_A$, так как: $\Delta\varphi = E \pm \Delta\varphi_{ср} = \Delta\varphi^\circ \pm (\vartheta/n) \lg a_A$.

Изучение частных зависимостей окислительного потенциала, включая зависимости потенциала электродов типа $M^{m+}|M$, и зависимостей потенциала ИСЭ от независимых концентрационных переменных позволяет количественно описать химические реакции — протолитические, комплексообразования и др.

X. 4.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование позволяет решать как аналитические задачи — определение концентрации, так и физико-химические — определение произведения растворимости, констант устойчивости, протолитической диссоциации. Оно основано на резком изменении потенциала электрода, обратимого по отношению к ионам титруемого вещества, в момент достижения точки эквивалентности.

Для выяснения принципов потенциометрического титрования можно пренебречь различием между активностью и концентрацией и в уравнениях электродных потенциалов заменить активность концентрацией. Получаемые при этом данные не являются точными, но они правильно передают характер изменения потенциалов в процессе титрования и правильно указывают положение конечной точки титрования. Проведение титрования при $I = \text{const}$ (что обеспечивает приблизительное постоянство коэффициентов активности компонентов раствора или отношения коэффициентов активности) позволяет получить более точный вид кривой титрования, т. е. зависимости потенциала электрода от количества добавленного реагента.

В основе теории потенциометрического титрования лежит приближенное уравнение электродного потенциала в концентрационной форме:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ \pm (\vartheta/n) \lg c_A. \qquad (X.101)$$

Рассмотрим вид кривых титрования, отражающих изменение потенциала электрода в процессе титрования для некоторых реакций.

Реакции осаждения. При образовании осадков по реакции $\nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-} = M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ произведение растворимости по

закону действия масс равно:

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \text{ПР}, \qquad \text{(X.102)}$$

где ν_+ и ν_- — стехиометрические коэффициенты.

Для достаточно разбавленных растворов активности ионов можно приравнять их концентрациям: $a_+ = c_+$; $a_- = c_-$; тогда:

$$c_+ = \sqrt[\nu_+]{\text{ПР}/c_-^{\nu_-}}; \quad c_- = \sqrt[\nu_-]{\text{ПР}/c_+^{\nu_+}}$$

или

$$pc_+ = -\lg c_+ = (-1/\nu_+)\lg \text{ПР} + (\nu_-/\nu_-)\lg c_- = \\ = (1/\nu_+)\,p\text{ПР} - (\nu_-/\nu_+)\,pc_-.$$

Если имеется электрод, обратимый к ионам M^{z+}, то его электродный потенциал по (X. 101) равен: $\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \vartheta/z_+ \cdot pc_+$. При одинаковом заряде ионов, образующих осадок, $\nu_+ = \nu_-$ и $\text{ПР} = c_+c_-$.

Пусть титруется раствор хлорида раствором нитрата серебра. Обозначим число экв титруемого вещества в 1 дм^3 исходного раствора через y_0, число экв реагента, добавленного к 1 дм^3 исходного раствора, через y. Тогда, если пренебречь изменением объема при титровании, можно считать, что в любой момент концентрация титруемых ионов c_+ равна начальной их концентрации y_0 за вычетом числа ионов, ушедших в осадок. Последнее равно количеству добавленного реагента y за вычетом того количества c_- реагента, которое осталось в растворе в виде ионов A^{z-}.

Таким образом: $c_+ = y_0 - (y - c_-) = y_0 + \text{ПР}/c_+$; или $c_+^2 - (y_0 - y)c_+ - \text{ПР} = 0$;

$$c_+ = \frac{y_0 - y}{2} + \sqrt{(y_0 - y)^2/2 + \text{ПР}} = 2\text{ПР}/\left[y - y_0 + \sqrt{(y - y_0)^2 + 4\text{ПР}}\right].$$

Отсюда и из уравнения (X. 102) следует:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{z}\lg\left[\frac{y_0 - y}{2} + \sqrt{\left(\frac{y_0 - y}{2}\right)^2 + \text{ПР}}\right] \qquad \text{(X. 103а)}$$

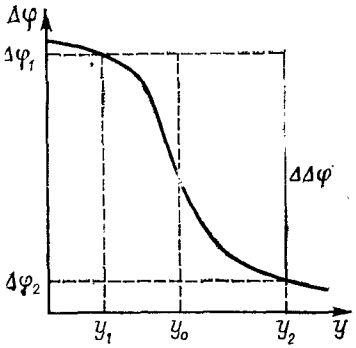
или

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{\vartheta}{z}\lg\frac{2\text{ПР}}{y - y + \sqrt{(y - y_0)^2 + 4\text{ПР}}}. \qquad \text{(X. 103б)}$$

Уравнения (X. 103) — это аналитические выражения кривой титрования.

Типичная кривая титрования для рассматриваемого случая изображена на рис. X. 10. Для левой ветви кривой (до точки эквивалентности) удобнее пользоваться уравнением (X. 103а), а для правой ветви (после точки эквивалентности) — уравнением (X. 103б). Можно показать, что приблизительно тот же вид кривой титрования сохранится в том случае, когда заряды ионов различны и $\nu_+ \neq \nu_-$.

Для определения точки эквивалентности применяют также *метод первой производной* (дифференциальное титрование). Он



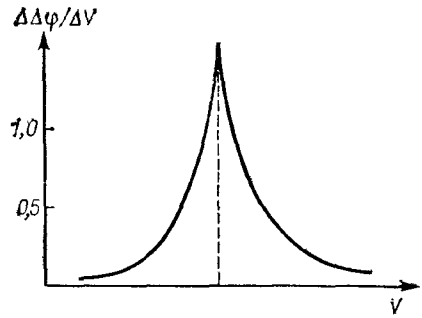


Рис. X. 10. Кривая титрования раствора хлорида раствором нитрата серебра.

Рис. X. 11. Дифференциальная кривая титрования (первая производная кривой титрования).

заключается в построении зависимости $\Delta\Delta\varphi/\Delta V$ от количества добавленного реагента (рис. X. 11).

В *методе Грена* точку эквивалентности определяют экстраполяцией линейной зависимости параметра $\Gamma = 10^{\Delta\varphi/\vartheta}$ от объема добавленного титранта (рис. X. 12). Концентрацию c титруемого вещества находят по формуле

$$c = c_т\,(V_{экв}/V_0),$$

где $c_т$ — концентрацня титранта; $V_{экв}$ — объем титранта в точке эквивалентности; V_0 — исходный объем титруемого раствора.

Посредством потенциометрического титрования можно определить в один прием состав раствора, содержащего несколько веществ, если эти вещества образуют с реагентом осадки, значительно (на несколько порядков) отличающиеся значениями ПР. Так, значения ПР осадков иодида, бромида и хлорида серебра при 25 °С равны $1{,}6\cdot10^{-16}$; $6{,}3\cdot10^{-13}$ и $1{,}56\cdot10^{-10}$. Для осадков всех этих веществ, т. е. после прибавления к раствору избытка нитрата серебра, выполняются соотношения:

$$c_{I^-}/c_{Br^-} = ПР_{AgI}/ПР_{AgBr};\quad c_{Br^-}/c_{Cl^-} = ПР_{AgBr}/ПР_{AgCl}.$$

Так как $ПР_{AgI} \ll ПР_{AgBr} \ll ПР_{AgCl}$, то при титровании раствором $AgNO_3$ сначала образуется менее растворимый осадок иодида серебра. Осадок бромида не образуется, пока сохраняются неравенства: $c_{Ag^+}c_{Br^-} < ПР_{AgBr}$; $c_{I^-}/c_{Br^-} > ПР_{AgI}/ПР_{AgBr}$.

Начало кривой титрования смеси (рис. X. 13) соответствует кривой титрования чистого раствора ионов I^-. В момент начала выделения AgBr отношение c_{I^-}/c_{Br^-} делается равным $ПР_{AgI}/ПР_{AgBr}$, а ход кривой титрования резко изменяется и начнет соответствовать титрованию раствора ионов Br^-. Когда последние оттитрованы ($c_{Br^-}/c_{Cl^-} = ПР_{AgBr}/ПР_{AgCl}$), начнется осаждение AgCl, и кривая начнет отвечать титрованию раствора ионов Cl^-.

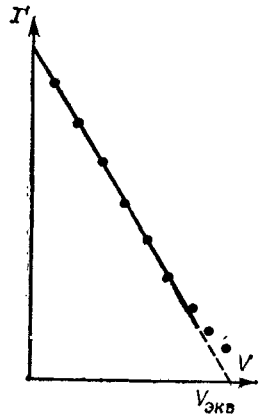


Рис. X. 12. Титрование по методу Грена.

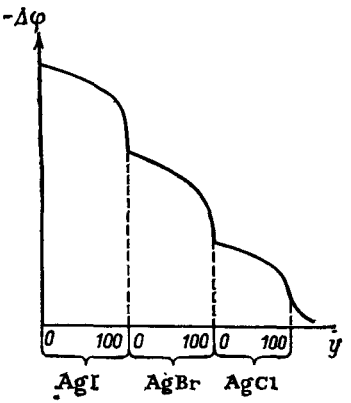


Рис. X. 13. Кривая титрования нитратом серебра раствора, содержащего хлориды, бромиды и иодиды.

С помощью потенциометрического титрования можно определить произведение растворимости. Если на кривой титрования хлорида нитратом серебра выбрать две точки, одна из которых соответствует избытку ионов Cl^- (y_1), а другая — ионов Ag^+ (y_2) в растворе (см. аналогичные точки на рис. X. 14), то потенциал серебряного электрода в этих точках равен:

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg c_{Ag^+(1)} = \Delta\varphi^\circ - \vartheta \lg \left(c_{Cl^-}/ПР\right) = \Delta\varphi^\circ - \vartheta \lg [(y_0 - y_1)/ПР]$$

$$\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg c_{Ag^+(2)} = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg (y_2 - y_0).$$

Здесь $\Delta\varphi_1$ — потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем избыток ионов Cl^- (точка y_1); $\Delta\varphi_2$ — потенциал этого электрода в растворе с избытком ионов Ag^+ (точка y_2), т. е. после добавления к 1 дм³ исходного раствора, содержащего y_0 экв. ионов Cl^-, y_2 экв. ионов Ag^+.

Как следует из приведенных выше уравнений:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \vartheta \lg ПР/[(y_0 - y_1)(y_2 - y_1)];$$

$$-\lg ПР = pПР = -\Delta\varphi/\vartheta - \lg [(y_0 - y_1)(y_2 - y_0)].$$

Построив кривую титрования, можно определить концентрацию ионов Cl^- y_0 в исходном растворе и показатель концентрационного произведения растворимости pПР.

Истинное произведение растворимости, равное произведению активностей ионов, находят экстраполяцией значений кажущегося ПР, найденных при разных ионных силах, на нулевую ионную силу.

Реакции комплексообразования. Отличаются от реакций осаждения тем, что образуется не осадок, а комплексный ион, остающийся в растворе. Если константа устойчивости комплекса велика, то изменение концентрации веществ при потенциометрическом титровании и вид кривых титрования подобным таковым, получающимся в случае реакции осаждения. Так, при добавлении к раствору тиосульфата натрия ионов серебра образуется

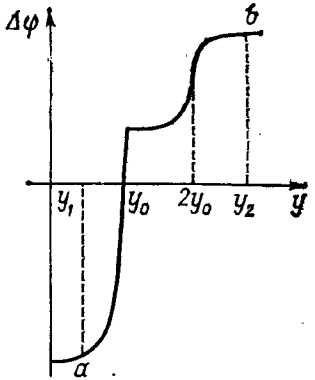


Рис. X. 14. Кривая титрования тиосульфата нитратом серебра.

комплексный ион: $S_2O_3^{2-} + Ag^+ \rightleftarrows \rightleftarrows AgS_2O_3^-$.

Концентрационная константа равновесия этой реакции — ступенчатая константа устойчивости комплекса $AgS_2O_2^{2-}$ — равна:

$$\varkappa_{11} = \omega_{11}/c_{Ag^+}[S_2O_3^{2-}],$$

где $\omega_{11} = [AgS_2O_3^-]$.

При добавлении избытка ионов Ag^+ сверх того количества, которое необходимо для образования комплекса $AgS_2O_3^-$, происходит реакция

$$AgS_2O_3^- + Ag^+ \rightleftarrows \underline{Ag_2S_2O_3},$$

сопровождающаяся выпадением труднорастворимой соли.

Обозначим число экв. нитрата серебра, добавляемого к 1 дм³ раствора тиосульфата натрия, через y, количество серебра, эквивалентное количеству тиосульфата, находившемуся в исходном растворе, через y_0. Кривая титрования изображена на рис. X. 14. На ней видны две точки эквивалентности. Одна из них (y_0) соответствует окончанию реакции комплексообразования, другая ($2y_0$) — реакции осаждения комплексной соли, причем первая выражена более четко. Если через y_1 и y_2 обозначить количество моль ионов Ag^+, добавленных к титруемому раствору в двух точках кривой титрования, из которых одна (a) лежит до достижения перевой точки эквивалентности, а другая (b) после достижения второй точки эквивалентности: то

в первой точке — $[S_2O_3^{2-}] = y_0 - y_1$; $\omega_{11} = y_1$;

во второй — $c_{Ag^+} = y_2 - y_0$.

Потенциал серебряного электрода с учетом константы устойчивости $\varkappa_{11}$ равен:

для точки a — $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg [y_1/\varkappa_{11}(y_0 - y_1)]$;

для точки b — $\Delta\varphi_2 = \varphi^\circ + \vartheta \lg (y_2 - 2y_0)$.

Отсюда:

$$\Delta\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \vartheta \lg \{y_1/[\varkappa_{11}(y_0 - y_1)(y_2 - 2y_0)]\};$$

$$\lg \varkappa_{11} = -\frac{\Delta\Delta\varphi}{\vartheta} + \lg \{y_1/[(y_0 - y_1)(y_2 - 2y_0)]\}. \qquad (X.104)$$

По уравнению (X. 104) можно рассчитать константу устойчивости комплекса, измерив значение потенциала в двух точках a и b, где количество добавленного нитрата серебра равно y_1 и y_2.

Потенциометрическое титрование применяют также для решения общей задачи, заключающейся в определении составов образующихся комплексов и нахождении их констант устойчивости, причем ступенчатые реакции комплексообразования могут накладываться друг на друга. Наряду с электродами, обратимыми к ионам металла, применяют также электроды, измеряющие концентрацию лиганда и pH. Обработка экспериментальных данных производится по методам Бьеррума и Леденa с использованием вторичных концентрационных переменных.

Реакции окисления и восстановления. При введении в раствор, содержащий восстановленную или окисленную форму системы 1, окислителя или восстановителя (система 2) произойдут оксред-реакции:

$$n_2\,\mathrm{Red_1} + n_1\,\mathrm{Ox_2} \rightleftarrows n_2\,\mathrm{Ox_1} + n_1\,\mathrm{Red_2}; \qquad \text{(X. 105а)}$$

или соответственно:

$$n_2\,\mathrm{Ox_1} + n_1\,\mathrm{Red_2} \rightleftarrows n_2\,\mathrm{Red_1} + n_1\,\mathrm{Ox_2}. \qquad \text{(X. 105б)}$$

По достижении равновесия после каждого добавления окислителя или восстановителя, окислительные потенциалы обеих систем становятся равными:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1^\circ + (\vartheta/n_1)\lg([\mathrm{Ox_1}]/[\mathrm{Red_1}]) = \Delta\varphi_2^\circ + (\vartheta/n_2)\lg([\mathrm{Ox_2}]/[\mathrm{Red_2}]), \qquad \text{(X. 106)}$$

где $\Delta\varphi_1^\circ$ и $\Delta\varphi_2^\circ$ — кажущиеся стандартные окислительные потенцалы систем 1 и 2.

Характер изменения окислительного потенциала в процессе титрования восстановленной формы $\mathrm{Red_1}$ системы 1 окислителем $\mathrm{Ox_2}$ отражает кривая титрования. Для ее построения концентрацию $\mathrm{Red_1}$, рассчитанную на объем в данной точке кривой, обозначим через y, а количество прибавленного окислителя $\mathrm{Ox_2}$ — через x, тогда: $[\mathrm{Red_2}] = x$, $[\mathrm{Ox_1}] = (n_2/n_1)x$; $[\mathrm{Red_1}] = y - (n_2/n_1)x$. Подстановка значений $\mathrm{Ox_1}$ и $\mathrm{Red_1}$ в (X. 106) приводит к уравнению, с помощью которого можно вычислить кривую титрования почти до точки эквивалентности:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1^\circ + (\vartheta/n_1)\lg[n_2x/(n_1y - n_2x)].$$

На рис. X. 15 приведена кривая (кривая *а*) изменения окислительного потенциала в процессе титрования формы $\mathrm{Red_1}$ окислителем $\mathrm{Ox_2}$. Окислительный потенциал меняется тем резче, чем заметнее отличаются концентрации восстановленной и окисленной форм системы 1. По мере сближения их концентраций потенциал изменяется медленнее. Пока не достигнуто полное окисление $\mathrm{Red_1}$, т. е. в любой точке кривой *а* (при условии $\Delta\varphi_2^0 \gg \Delta\varphi_1^0$), добавленный окислитель полностью восстанавливается, поэтому в растворе соблюдается условие $n_2[\mathrm{Ox_1}] = n_1[\mathrm{Red_2}]$. Когда достигается полное окисление $\mathrm{Red_1}$, то в точке эквивалентности не только $n_2[\mathrm{Ox_1}] = n_1[\mathrm{Red_2}]$, но и $n_2[\mathrm{Red_1}] = n_1[\mathrm{Ox_2}]$.

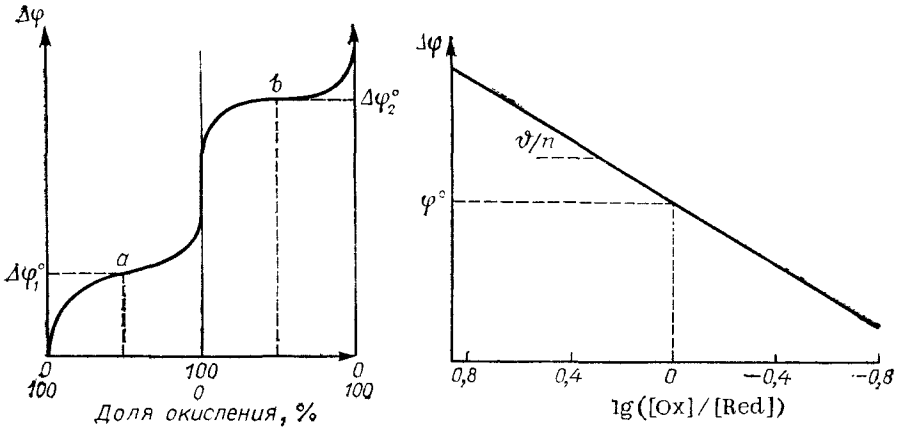


Рис. X. 15. Изменение окислительного потенциала Δφ в процессе окислительного титрования. По оси абсцисс — в левой половине рисунка (от 0 до 100 %) отложена доля окисления системы 1, а в правой (от 0 до 100 %) — доля окисления системы 2; *а* — кривая титрования системы 1 окислителем Ox_2; *б* — кривая титрования системы 2 окислителем Ox_3; $n_1 = 1$; $n_2 = 3$.

Рис. X. 16. Зависимость окислительного потенциала Δφ от lg ([Ox]/[Red]).

В соответствии с (X. 106) окислительный потенциал в точке эквивалентности равен:

$$\Delta\varphi_{экв} = (n_1\Delta\varphi_1^\circ + n_2\Delta\varphi_2^\circ)/(n_1 + n_2). \qquad (X.\ 107)$$

В случае симметричных систем, для которых $n_1 = n_2$, уравнение (X. 107) упрощается: $\Delta\varphi_{экв} = (\Delta\varphi_1^0 + \Delta\varphi_2^0)/2$.

При дальнейшем добавлении Ox_2 окислительный потенциал определяется системой 2, причем: $[Ox_2] = x - (n_2/x_1)y$; $[Red_2] = (n_2/n_1)y$, поэтому

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_2^\circ + (\vartheta/n)\ \lg\ [(n_1x - n_2y)/n_2y].$$

Кривая титрования *b* после точки эквивалентности — это уже кривая окисления системы 2 третьим, более сильным окислителем.

Значения окислительного потенциала в точках, где $[Red_1] = [Ox_1]$ (кривая *а*) или $[Red_2] = [Ox_2]$ (кривая *b*) отвечают кажущимся стандартным окислительным потенциалам систем 1 и 2. Найденные величины имеют смысл кажущихся стандартных окислительных потенциалов при условии, что вещества, образующие оксред-систему не вступают с другими компонентами раствора в протолитические реакции, реакции комплексообразования и т. д. По этой причине, если в оксред-реакции участвуют ионы H^+ или протекают протолитические реакции, то для определения кажущихся стандартных окислительных потенциалов титрование проводят при pH = 0 или 7.

Кажущийся стандартный окислительный потенциал систем 1 и 2 можно определить с помощью графика зависимости окисли-

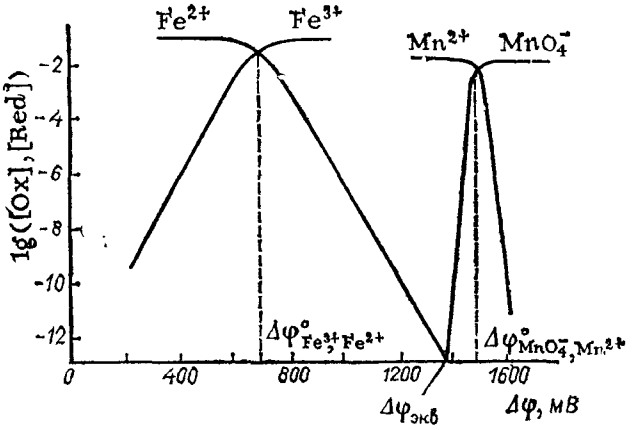


Рис. X. 17. Кривая (в линеаризированной форме) титрования Fe^{2+} перманганатом калия: $c_{Fe^{2+}}=0{,}1M$; $c_{MnO_4^-}=0{,}02M$.

тельного потенциала от $\lg([Ox_1]/[Red_1])$ и $\lg[(Ox_2]/[Red_2])$ (рис. X. 16). Эти зависимости выражаются прямыми с угловыми коэффициентами ϑ/n_1 и ϑ/n_2. Определив угловой коэффициент, находят число электронов n_1 и n_2, переносимых в системах 1 и 2. Потеициалы, отвечающие $\lg([Ox]/[Red])=0$, равны кажущимся стандартным потенциалам систем 1 и 2.

Участие в оксред-реакции ионов H^+ и полиядерных частиц усложияет нахождение $\Delta\varphi_{экв}$ потенциала в точке эквивалентности. Последняя не совпадает с точкой перегиба кривой титрования, как это бывает в случае взаимодействия двух симметричных оксред-систем. Например, для реакции

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

в соответствии с (X. 107) и условия, что в точке эквивалентности $3[Fe^{3+}]=[Cr^{3+}]$ и $6[Fe^{2+}]=[Cr_2O_7^-]$, имеем:

$$\Delta\varphi_{экв}=(\Delta\varphi_1^\circ+6\Delta\varphi_2^\circ)/7-{}^1/_7\vartheta\lg[Fe^{3+}]_{экв}+{}^1/_7\vartheta\lg 2/3+2\vartheta\lg h,$$

где $[Fe^{3+}]_{экв}$ — концентрация Fe(III) в точке эквивалентности, равна исходной концентрации Fe(II).

Точка эквивалентности расположена ближе к кажущемуся стандартному окислительному потенциалу $\Delta\varphi_2^\circ$ системы $Cr_2O_7^-$ — Cr^{3+} и ее положение зависит от pH и концентрации реагентов.

Точка эквивалентности для несимметричных электролитов может быть найдена точно с помощью графика зависимости $\lg([Ox],[Red])$ от $\Delta\varphi$. На рис. X. 17 приведена указанная зависимость, полученная при титровании Fe^{2+} перманганатом при pH = const: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.

По графику легко определяются $\Delta\varphi_{экв}$ и кажущиеся стандартные окислительные потенциалы систем $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ и $MnO_4^- - Mn^{2+}$.

Полнота окисления или востановления находится в прямой зависимости от разности стандартных (или кажущихся стандартных) окислительных потенциалов систем 1 и 2. Действительно, при достижении равновесия в реакции окисления (X. 105а):

$$\frac{n}{\vartheta}\left(\Delta\varphi_2^\circ - \Delta\varphi_1^\circ\right) = \frac{n}{\vartheta} E^\circ = \lg K = \lg \frac{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}}{[Ox_2]^{n_1}[Red_1]^{n_2}}, \qquad (X.\,108)$$

где $n = n_1 + n_2$ — общее число электронов, участвующих в реакции (X. 105).

Для реакции восстановления имеем аналогичную зависимость:

$$\frac{n}{\vartheta}\left(\Delta\varphi_2^\circ - \Delta\varphi_1^\circ\right) = \frac{n}{\vartheta} E^\circ = \lg K = \lg \frac{[Red_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_1}[Red_2]^{n_1}}. \qquad (X.\,109)$$

Из уравнений (X. 108) и (X. 109) следует, что константы K равновесия реакций окисления и восстановления тем больше, чем больше разность стандартных (или кажущихся стандартных) окислительных потенциалов взаимодействующих систем. Бóльшая константа равновесия оксред-реакции означает, что при равновесии в точке эквивалентности концентрации (активности) продуктов реакции много больше концентраций (активностей) исходных веществ.

Ацидиметрия и алкалиметрия. В основе методов лежат протолитические реакции, в результате которых происходит связывание ионов H_3O^+ и OH^- в воду:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + H_2O$$

Вид кривых титрования зависит от предшествующих протолитических реакций между кислотой и основанием и водой, приводящих к появлению в растворах ионов H_3O^+ и OH^-.

Кривые титрования сильных кислот и оснований. Обозначим начальную концентрацию титруемой кислоты через y_0, количество щелочи, добавленной к 1 дм^3 исходного раствора, через y и количество оттитрованной кислоты через x. Тогда, пренебрегая коэффициентами активности, получим:

$$c_{H^+} = y_0 - x; \quad c_{OH^-} = y - x; \quad (y_0 - x)(y - x) = K_w \qquad (X.\,110)$$

Найдем x и c_{H^+}:

$$x = \frac{y_0 + y}{2} - \sqrt{\left(\frac{y_0 - y}{2}\right)^2 + K_w};$$

$$c_{H^+} = y_0 - x = \frac{y_0 - y}{2} + \sqrt{\left(\frac{y_0 - y}{2}\right)^2 + K_w} =$$

$$= \frac{2K_w}{y - y_0 + \sqrt{(y - y_0)^2 + 4K_w}}. \qquad (X.\,111)$$

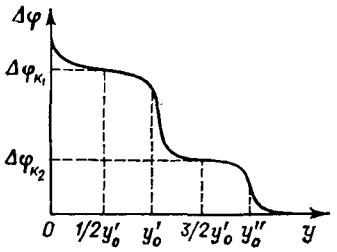


Рис. X.18. Кривая титрования слабой многоосновной кислоты щелочью.

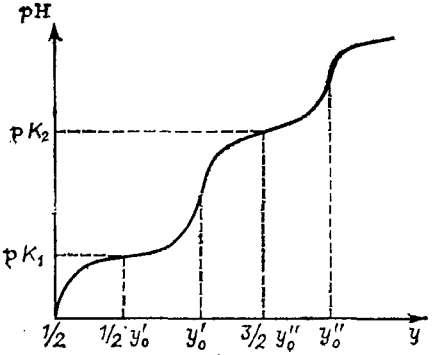


Рис. X. 19. Изменение pH в процессе титрования слабой двухосновной кислоты щелочью.

Отсюда определим потенциал электрода с H^+-функцией:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg\left[\frac{y_0 - y}{2} + \sqrt{\left(\frac{y_0 - y}{2}\right)^2 + K_w}\right]; \qquad (X.112)$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg \frac{2K_w}{y - y_0 + \sqrt{(y - y_0)^2 + 4K_w}}. \qquad (X.113)$$

Уравнение (X. 112) является аналитическим выражением кривой титрования сильной кислоты сильным основанием до точки эквивалентности; то же уравнение в форме (X. 113) соответствует кривой титрования после точки эквивалентности. Кривая титрования, получающаяся при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, имеет тот же вид, что и кривая титрования при реакции осаждения (см. рис. X. 10).

Кривые титрования слабых кислот и оснований. В данном случае приходится иметь дело с буферными растворами, содержащими слабую кислоту (слабое основание) и ее соль. В буферных растворах

$$c_{H^+} \approx c_к/c_c = K_a (y_0 - y)/y,$$

где $c_к$ и c_c — концентрации кислоты и соли.

В средней части кривой титрования раствор является буферным, поэтому:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg [K_c (y_0 - y)/y].$$

Если оттитровано половина кислоты ($y = y_0/2$), то потенциал в этой точке:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg K_c = \Delta\varphi^\circ + \vartheta \lg c_{H^+}.$$

Для этой точки кривой титрования $pH = pK_c$.

В случае многоосновной кислоты кривая титрования состоит из нескольких участков, каждый из которых соответствует одной ступени диссоциации кислоты (рис. X. 18).

На рис. X. 19 показано изменение pH в процессе титрования слабой двухосновной кислоты щелочью. При оттитровывании

четверти исходного количества кислоты (точка $^1/_2y_0'$) $pH = pK_1$, при оттитровывании трех четвертей исходного количества кислоты $pH = pK_2$ (точка $^3/_2y_0'$).

X. 5. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

X. 5.1. Общие положения

Абсорбционная спектрофотометрия изучает изменение интенсивности электромагнитного излучения различной длины волны, вызванное взаимодействием излучения с веществом. Если среда, через которую проходит излучение от источника сплошного спектра прозрачна для излучения, то изменяется только скорость распространения излучения, которая становится меньше, чем в вакууме. Количественно уменьшение скорости выражается через *показатель преломления* $n = c/v$, где c и v — скорости распространения электромагнитного излучения в вакууме и в данной среде. Спектр поглощения такой прозрачной среды представляет собой непрерывную полосу. Если среда поглощает излучение, то наблюдаемый спектр содержит одну или несколько полос поглощения. Их появление обусловлено избирательным поглощением, т. е. заметным уменьшением интенсивности излучения на некоторых длинах волн.

Зависимость поглощения (уменьшения интенсивности) от длины волны λ (или частоты ν, поскольку $c = \nu\lambda$) представляет собой спектр поглощения. В дальнейшем наше внимание будет обращено на спектры поглощения в ультрафиолетовой (200—400 нм) и видимой (400—700 нм) областях спектра. Происхождение этих спектров связано с электронными переходами в молекулах под воздействием поглощенных квантов света, и поэтому их называют *электронными спектрами поглощения*. Многие рассматриваемые ниже закономерности имеют общее значение и справедливы для излучения любых длин волн.

Вид спектров поглощения определяется прежде всего природой веществ, взаимодействующих с излучением, и частотой (энергией) излучения. Изменение в составе или строении вещества обязательно вызывает изменение спектра поглощения. С другой стороны, спектры поглощения меняются при переходе от паров к растворам, отражая взаимодействие растворенного вещества с растворителем.

В физической химии спектрофотометрию широко используют для экспериментального изучения протолитических процессов, реакций образования комплексов, таутомерных превращений и других видов взаимодействия между компонентами раствора.

X. 5.2. Законы поглощения излучения

Уменьшение интенсивности монохроматического излучения при прохождении через поглощающую среду, например, раствор, подчиняется определенному закону.

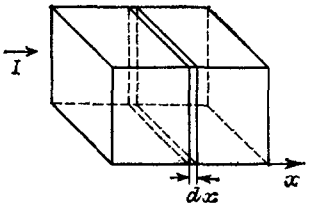


Рис. X. 20. Поглощение излучения раствором.

Выделим в толще раствора мысленно элементарный слой сечения 1 см^2 и толщиной dx см (рис. X. 20). Объем этого слоя равен dx см^3. Если концентрацию раствора выразить числом N молекул растворенного вещества в 1 см^3, то число их в элементарном слое равно Ndx. Направим на элементарный слой, перпендикулярно ему, т. е. в направлении x, поток излучения с длиной волны λ и интенсивностью I, которая равна энергии излучения, падающего на единицу поверхности в единицу времени. Предположим, что монохроматическое излучение с длиной волны λ поглощается только молекулами растворенного вещества и притом в равных количествах. Тогда уменьшение интенсивности излучения будет пропорционально числу поглощающих молекул и интенсивности падающего излучения, т. е.: $-dI = kNIdx$. Принимая во внимание, что $d\ln I = dI/I$, представим полученное выражение в виде:

$$d\ln I = -kN\,dx \qquad \text{(X. 114)}$$

Чтобы найти интенсивность излучения, прошедшего через слой конечной толщины l, проинтегрируем уравнение (X. 114) в пределах от начального значения интенсивности $I_0(x = 0)$ до конечного $I_l(x = l)$:

$$\int_{I_0}^{I} d\ln I = -kN\int_{0}^{l} dx$$

или

$$\ln (I_l/I_0) = -kNl. \qquad \text{(X. 115)}$$

Коэффициент k — *молекулярный коэффициент поглощения* — равен поглощению излучения с длиной волны λ, приходящемуся на одну поглощающую частицу (молекулу или ион).

Выразим концентрацию не числом молекул (ионов) в единице объема, а числом моль в 1 дм^3 раствора, т. е. через молярность c. Так как $N = N_{\text{Ав}}c/1000$, где $N_{\text{Ав}}$ — число Авогадро, то, перейдя к десятичным логарифмам, преобразуем уравнение (X. 115) к виду:

$$\lg (I/I_0) = -\varepsilon cl, \qquad \text{(X. 116)}$$

где постоянная $\varepsilon = 0{,}434kN_{\text{Ав}}/1000$ — *молярный коэффициент поглощения.*

Величину

$$D = \varepsilon cl \qquad \text{(X. 117)}$$

назовем *оптической плотностью.* Оптическая плотность — это мера изменения интенсивности монохроматического излучения в результате его взаимодействия с растворенным веществом.

Уравнения (X. 116) и (X. 117) являются математической формулировкой двух законов поглощения монохроматического из-

лучения. Они были установлены на основании экспериментального изучения поглощения видимого света твердыми веществами, жидкостями и газами. В дальнейшем было показано, что эти законы справедливы для излучения любой области спектра, в том числе ультрафиолетовой и инфракрасной.

Закон Бугера — Ламберта:

равные последовательные слои однородного вещества поглощают равную долю падающего на них монохроматического излучения.

Закон Бера устанавливает связь между поглощением и концентрацией:

поглощение монохроматического излучения прямо пропорционально концентрации поглощающего вещества.

В обобщенном виде закон Бугера — Ламберта — Бера применительно к растворам может быть сформулирован следующим образом:

каждая молекула (ион) растворенного вещества поглощает одинаковую часть монохроматического излучения; интенсивность излучения после прохождения слоя раствора уменьшается экспоненциально с увеличением концентрации растворенного вещества [уравнения (X. 114) и (X. 116)], а оптическая плотность линейно увеличивается с ростом концентрации [уравнение (X. 117)].

В соответствии с уравнением (X. 117) $D = \varepsilon$ в слое раствора толщиной 1 см при концентрации поглощающего вещества, равной 1 *М*. Таким образом, молярный коэффициент поглощения растворенного вещества численно равен оптической плотности раствора концентрации 1 *М* при толщине слоя в 1 см. Молярный коэффициент поглощения — это интенсивное свойство вещества, характеризующее его поглотительную способность в данном растворителе и для данной длины волны. Оптическая плотность — экстенсивное свойство, так как она зависит от количества растворенного вещества.

В некоторых случаях, когда молекулярная масса поглощающего вещества неизвестна, концентрацию вещества выражают в г/дм^3. Тогда константу в уравнении (X. 117) называют *удельным коэффициентом поглощения* и обозначают K: $D = Kcl$.

Наряду с оптической плотностью для количественной характеристики применяют *пропускание*:

$$T = I/I_0,$$

выражаемое в % (процент пропускания):

$$T = (I/I_0)\,100,\ \% = 10^{-\varepsilon cl} \cdot 100,\ \%.$$

Если представить графически зависимость оптической плотности или коэффициента поглощения от длины волны, то

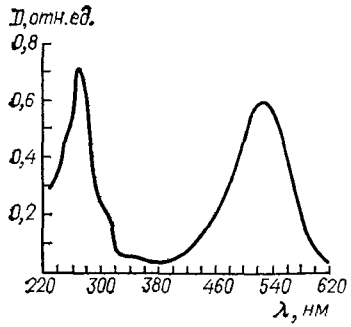


Рис. X. 21. Кривая поглощения водного раствора катнона нейтрального красного ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *М*, 18 °С, ионная сила 0,01).

получим кривую поглощения, которая характеризует спектр поглощения вещества (длину волны выражают в нм). Кривая поглощения может быть построена также в шкале частоты ν или волнового числа $\tilde{\nu}$. Соотношение между частотой ν — частотой колебания света в 1 с — и длиной волны λ определяется выражением: $\nu\lambda = c = 2{,}997925 \cdot 10^8$ м/с. Частота ν имеет размерность $с^{-1}$. Более удобной величиной, чем частота, принимающая в области видимого и ультрафиолетового спектра очень большое значение (порядка 10^{14}—10^{15} $с^{-1}$), является волновое число. Оно определяется как число волн λ в 1 см, т. е. $\tilde{\nu}\lambda = 1$ч Волновое число имеет размерность $см^{-1}$. Для видимой и ультрафиолетовой областей спектров оно выражается пятизначными числами. В некоторых случаях оказывается удобным представить кривую поглощения как зависимость логарифма коэффициента поглощения от длины волны.

На рис. X. 21 в качестве примера приведена кривая поглощения раствора нейтрального красного. Она содержит две полосы поглощения. Положение полосы определяется длиной волны или волновым числом, соответствующим максимуму поглощения, а ее интенсивность — значением оптической плотности на длине волны этого максимума. Интенсивность характеризуют молярным или удельным коэффициентом поглощения. Условия, при которых производились спектрофотометрические измерения, фиксируются в виде краткой записи в подписи к рисунку, иногда также указываются значения молярного коэффициента поглощения на максимумах и минимумах кривой поглощения.

X. 5.3. Отклонение от закона Бера

Из уравнения (X. 117) следует, что оптическая плотность является линейной функцией концентрации и толщины поглощающего слоя. Действительно, неизвестны случаи, когда бы нарушалась линейная зависимость между оптической плотностью и толщиной слоя раствора (закон Бугера — Ламберта). Этого нельзя сказать о зависимости оптической плотности от концентрации (закон Бера). Если построить график зависимости оптической плотности для некоторой длины волны от концентрации при постоянной толщине поглощающего слоя, то очень часто на графике вместо прямой линии, проходящей через начало координат (рис. X. 22, кривая *1*), наблюдается некоторая кривая, совпадающая с прямой только в области разбавленных растворов, а в области больших концентраций отклоняющаяся от прямой вверх

или вниз (кривые *2* и *3*). Объясняется это тем, что закон Бера является предельным законом, справедливым для очень разбавленных растворов, в которых отсутствует взаимодействие между поглощающими частицами. При увеличении числа поглощающих частиц, т. е. при увеличении их концентрации, закон Бера соблюдается в том случае, когда между частицами не возникает взаимодействия, которое могло бы изменить, качественно или количественно, их способности поглощать свет. Дополнительное условие заключается в том, что взаимодействие этих частиц с растворителем, влияющее определенным образом на спектр поглощения, не должно заметно меняться при увеличении концентрации растворенного вещества.

Поскольку отклонение от закона Бера отражает взаимодействия компонентов раствора, то оно представляет особый интерес для физико-химического исследования свойств растворов. Изменение концентрации поглощающего свет вещества, введение в раствор других веществ (электролитов и неэлектролитов), переход от одного растворителя к другому, изменение температуры — все эти факторы могут привести к изменению спектра поглощения. Появление новых центров поглощения вследствие протолитических или таутомерных превращений, образования или диссоциации комплексных соединений и различных ассоциатов вызывает качественное изменение спектра поглощения.

Электронные спектры поглощения могут меняться при введении в раствор других веществ (электролитов и неэлектролитов), не вступающих в химическое взаимодействие с поглощающим излучение веществом. При сохранении вида спектра происходит сдвиг полос поглощения и уменьшение или увеличение их интенсивности (рис. X. 23). Наблюдаемые изменения объясняют изме-

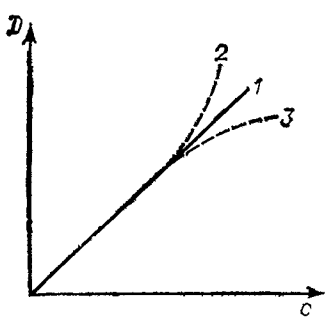


Рис. X. 22. Зависимость оптической плотности *D* от концентрации *c*.

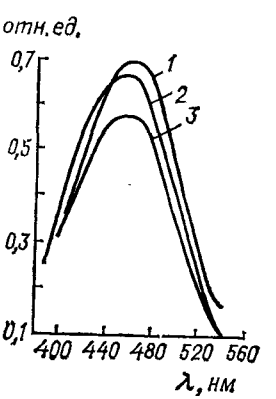
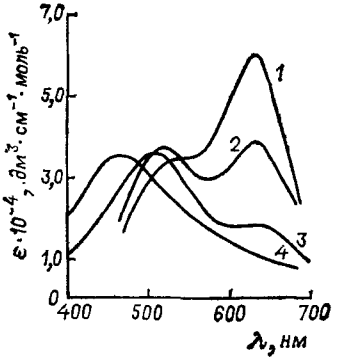


Рис. X. 23. Кривые поглощения растворов анионной формы 2-окси-1,4-нафтохинона ($c = 2{,}5 \cdot 10^{-4} M$):

1 — водно-бутаноловый раствор (9,5 *M*); *2* — чистый раствор; *3* — водный раствор 5 *M* $LiNO_3$



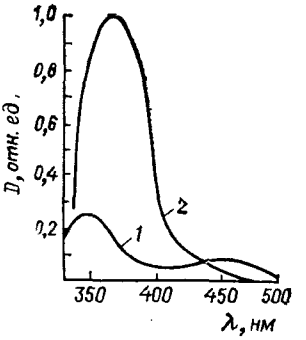


Рис. X. 24. Спектр поглощения метиленового синего при концентрациях: *1*—$2{,}0\cdot10^{-5}$; *2*—$2{,}0\cdot10^{-4}$; *3*—$2{,}5\cdot10^{-3}$; *4*—$3{,}13\cdot10^{-2}$ *М*.

Рис. X. 25. Кривые поглощения бихромата (*1*) и хромата (*2*).

нением сольватного состояния поглощающих частиц вследствие влияния введенных веществ на молекулы растворителя в сольватной сфере и энергию водородной связи с молекулами растворителя.

Для веществ, образующих в растворе димеры или более сложные ассоциаты, увеличение или уменьшение их концентрации приводит к отклонению от закона Бера вследствие различия в спектрах поглощения мономерных частиц и ассоциатов. Склонность к ассоциации проявляют многие красители и некоторые органические вещества. Ассоциация проявляется в сдвиге полосы поглощения и уменьшении или увеличении интенсивности поглощения. На рис. X. 24 приведены кривые поглощения водных растворов метиленового синего при различных концентрациях красителя.

Изменение состава раствора может привести к сдвигу равновесия в растворе поглощающего вещества и, следовательно, к изменению спектра поглощения. Подобные изменения возможны в растворах слабых кислот и оснований и их солей, непрочных комплексных соединений, а также веществ, способных к таутомерным превращениям. Для иллюстрации сошлемся на такой пример. Если разбавлять раствор бихромата калия, то происходит изменение окраски раствора в связи с тем, что бихромат переходит в хромат:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2CrO_4^{2-}.$$

Спектры поглощения этих веществ (рис. X. 25) различны. Для бихромата кривая *1* поглощения характеризуется двумя максимумами при 370 и 450 нм и лежит ниже кривой *2* поглощения хромата. Разбавление раствора бихромата сопровождается отри-

цательным отклонением от закона Бера для полосы 450 нм и положительным для полосы 370 нм.

Кажущиеся отклонения от закона Бера могут быть вызваны немонохроматичностью излучения. При измерениях оптической плотности или пропускания на спектрофотометрах можно выделить только узкий участок спектра, охватывающий излучения в некотором интервале длин волн. Ошибка, вносимая недостаточной монохроматичностью излучения, особенно сказывается в той области спектра, где наблюдается сильное изменение оптической плотности, т. е. на крутых «склонах» полосы поглощения. Она минимальна на максимумах и минимумах кривой.

X. 5.4. Влияние растворителя и температуры

Опыт показывает, что вид кривой поглощения меняется при замене одного растворителя другим. В общем случае это изменение может выражаться как в сдвиге полосы поглощения в сторону длинных или коротких волн, так и в изменении интенсивности поглощения. При этом конфигурация кривой остается прежней. Неполярные растворители характеризуются тенденцией к сдвигу полосы поглощения в сторону длинных волн. В то же время такой неполярный растворитель, как гексан, сохраняет вид спектра поглощения, наблюдаемый в парах. Значительное изменение спектра поглощения дает указание на химическое взаимодействие вещества с растворителем. На рис. X. 26 представлены спектры поглощения 3-аминофталимида в различных растворителях.

Небольшие изменения температуры не влияют на оптическую плотность. Исключение составляют случаи, когда в растворе присутствуют вещества, находящиеся в равновесии друг с другом. Тогда даже незначительные изменения температуры могут вызывать сдвиг равновесия, что приводит к изменению концентраций поглощающих веществ и, как следствие, к изменению оптической плотности раствора. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при спектрофотометрическом исследовании различных процессов в растворах.

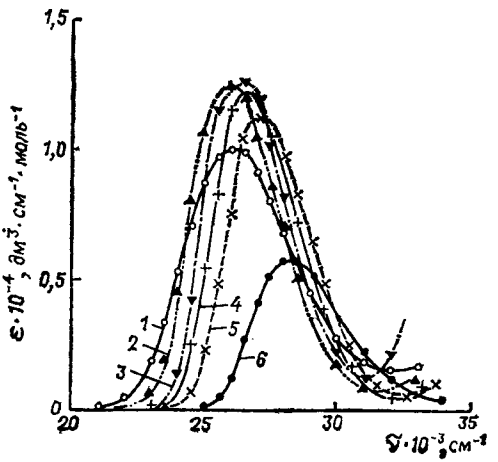


Рис. X. 26. Кривые поглощения 3-аминдофталимида в различных растворителях:
1 — вода; *2* — метанол; *3* — диоксан; *4* — бензол; *5* — гептан; *6* — пары чистого вещества.

X.5.5. Аддитивность оптической плотности

Если два или более поглощающих веществ находятся в растворе и если каждое из них подчиняется закону Бера, то оптическая плотность раствора для любой длины волны представится суммой оптических плотностей растворенных веществ:

$$D = \sum_i D_i = \sum_i \varepsilon_i c_i l. \qquad \text{(X. 118)}$$

Аддитивность оптической плотности предполагает отсутствие взаимодействия между частицами всех поглощающих излучение веществ и исключает изменение взаимодействия этих частиц с растворителем по сравнению с исходными растворами. В растворах конечных концентраций условие аддитивности оптической плотности может нарушаться вследствие взаимодействия компонентов раствора. Однако в подавляющем числе случаев можно найти такие длины волн, где оптическая плотность аддитивна. Это позволяет определить концентрации веществ в растворе.

Пусть в растворе присутствуют два компонента I и II, с концентрациями c_I и c_{II}. В соответствии с (X. 118) оптические плотности на длинах волн λ_1 и λ_2 равны

$$D_{\lambda_1} = \left(\varepsilon_{I\lambda_1} c_I + \varepsilon_{II\lambda_1} c_{II}\right) l; \quad D_{\lambda_2} = \left(\varepsilon_{I\lambda_2} c_I + \varepsilon_{II\lambda_2} c_{II}\right) l. \qquad \text{(X. 119)}$$

Значения молярных коэффициентов поглощения веществ I и II на обеих длинах волн могут быть найдены посредством измерений оптической плотности растворов, содержащих только вещество I в одном случае и вещество II в другом. Так $\varepsilon_{II\lambda_1} = D_{\lambda_1}/cl$ при $c_I = 0$; $\varepsilon_{II\lambda_2} = D_{\lambda_2} cl$ при $c_I = 0$; $\varepsilon_{I\lambda_1} = D_{\lambda_1}/cl$ при $c_{II} = 0$ и $\varepsilon_{I\lambda_2} = D_{\lambda_2}/cl$ при $c_{II} = 0$.

Удобно решить систему уравнений (X. 119) относительно неизвестных c_I и c_{II} с помощью определителей. Решение дает

$$c_I = \frac{\varepsilon_{II\lambda_2} D_{\lambda_1}/l - \varepsilon_{II\lambda_1} D_{\lambda_2}/l}{\varepsilon_{I\lambda_1}\varepsilon_{II\lambda_2} - \varepsilon_{I\lambda_2}\varepsilon_{II\lambda_1}}$$

$$c_{II} = \frac{-\varepsilon_{I\lambda_1} D_{\lambda_2}/l + \varepsilon_{I\lambda_2} D_{\lambda_1}/l}{\varepsilon_{I\lambda_1}\varepsilon_{II\lambda_2} - \varepsilon_{I\lambda_2}\varepsilon_{II\lambda_1}} \qquad \text{(X. 120)}$$

В случае большего числа поглощающих веществ необходимо составить систему уравнений с числом уравнений, равным числу этих веществ. Оптические плотности измеряют на соответствующим образом подобранных длинах волн, число которых равно числу уравнений. Искомые концентрации находят решением полученной системы уравнений (можно с помощью ЭВМ).

X.5.6. Выбор оптимальных значений оптической плотности

Хотя в соответствии с уравнениями (X. 116) и (X. 117) $D = \varepsilon cl = -\lg(I/I_0)$, оптическая плотность может принимать в зависимости от концентрации вещества и толщины слоя раствора

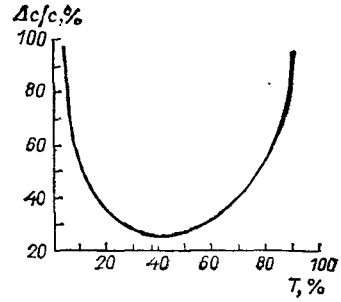


Рис. X. 27. Относительная ошибка как функция пропускания.

значения от нуля до бесконечности, на практике используют довольно узкий интервал значений этой величины.

При больших значениях оптической плотности интенсивность проходящего через раствор излучения заметно уменьшается, а значит, уменьшается и точность определения оптической плотности. Кроме того, в этом случае начинает сказываться рассеивание излучения раствором, и увеличивается вероятность отклонения от закона Беера. Все эти факторы способствуют возрастанию относительной ошибки при определении концентрации. При малых значениях оптической плотности также возрастает относительная ошибка, так как ошибка отсчета становится большой по сравнению с самой измеряемой величиной.

В соответствии с уравнением (X. 117) имеем: $c = (1/\varepsilon l)(\lg I_0 - \lg I)$. Дифференцируя это уравнение, получим: $dc = (-0{,}434/\varepsilon l)\, dI/I$. Разделим обе части уравнения на c:

$$dc/c = (-0{,}434/D)\,(DI/I),$$

так как $D = \varepsilon cl$.

Если перейти к конечным приращениям, то получим формулу для нахождения относительной ошибки определения c:

$$\Delta c/c = (-0{,}434/D)\,(\Delta I/I), \qquad (X.121)$$

зависящей от интенсивности проходящего через раствор излучения:

$$\frac{dc/c}{dI} = \frac{d\ln c}{dI} = -\frac{0{,}434}{ID} = -\frac{0{,}434}{I\lg(I_0/I)}.$$

Чтобы найти минимальное значение относительной ошибки определения концентрации, найдем вторую производную и приравняем ее нулю:

$$\frac{d^2\ln c}{dI^2} = \frac{0{,}434\,(\lg I_0 - \lg I - 0{,}434)}{[I\lg(I_0/I)]^2} = 0.$$

Отсюда следует, что минимальная относительная ошибка определения концентрации будет отвечать оптической плотности $D = 0{,}434$ или 36,8 % пропускания.

Если вычислить значения $\Delta c/c$ для различных значений оптической плотности или пропускания, то получим кривую с минимумом, представленную на рис. X. 27. Минимум отвечает $T = 36{,}8$ % или $D = 0{,}434$. Вид кривой позволяет расширить область оптимальных значений оптической плотности (пропускания), включив в нее значения оптической плотности, лежащие в пределах 0,22—0,7 (60—20 % пропускания). Оптимальные зна-

чения оптической плотности подбираются либо изменением концентрации определяемого вещества, либо толщины кюветы. Задача облегчается, если известен молярный коэффициент поглощения вещества. Тогда концентрацию последнего вычисляют по уравнению (X. 117) для выбранных оптимальных значений оптической плотности и длины кюветы.

Формула (X. 121) позволила найти область оптимальных значений оптической плотности. Вычислять относительную погрешность определения концентрации следует по уравнению:

$$\Delta c/c = \Delta D/D + \Delta\varepsilon/\varepsilon + \Delta l/l. \qquad \text{(X.122)}$$

Первое слагаемое при абсолютной ошибке измерения пропускания ± 1 % при $D = 0{,}434$ равно 0,02. Два других слагаемых в уравнении (X. 122) составляют $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0{,}01$ (минимальное значение) и $\Delta l/l = 0{,}001$ (для кюветы толщиной 10 мм, измеренной с точностью до 0,01 мм). Поэтому: $\Delta c/c = 0{,}02 + 0{,}01 + 0{,}001 = 0{,}031$. Следовательно, относительная погрешность определения концентрации составляет 3 %. В лучших спектрофотометрах точность определения концентрации возрастает благодаря тому, что пропускание может быть измерено с точностью 0,05 %.

Точность определения концентрации зависит от длины волны, на которой производится это определение. Выше, при рассмотрении инструментальных причин отклонения от закона Беера указывалось, что ошибка измерений оптической плотности минимальна в области максимума или минимума кривой поглощения. Дополнительное условие налагается в случае исследования растворов, содержащих два или больше веществ, так как точность, с которой могут быть найдены концентрации, также определяются выбором длин волн. Из уравнения (X. 120) следует, что относительная ошибка $\Delta c_1/c_1$ определения концентрации компонента I минимальна, если разность отношения молярных коэффициентов поглощения веществ I и II: $\left[\left(\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}}/\varepsilon_{\mathrm{I}_{\lambda_2}}\right) - \left(\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_1}}/\varepsilon_{\mathrm{I}_{\lambda_1}}\right)\right]$ — максимальна. Это означает, что длины волн, на которых измеряют оптическую плотность, должны быть выбраны так, чтобы выполнялись условия $\varepsilon_{\mathrm{I}_{\lambda_1}} \gg \varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_1}}$ и $\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}} \gg \varepsilon_{\mathrm{I}_{\lambda_2}}$.

Относительная ошибка определения концентрации компонента II минимальна, если разность: $\left[\left(\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}}/\varepsilon_{\mathrm{I}_{\lambda_2}}\right) - \left(\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_1}}/\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_1}}\right)\right]$ — максимальна, т. е. если соблюдаются условия $\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_1}} \gg \varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}}$ и $\varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}} \gg \varepsilon_{\mathrm{II}_{\lambda_2}}$. Таким образом, при исследовании раствора, содержащего два компонента, следует выбрать такие длины волн, на которых молярные коэффициенты этих компонентов заметно отличаются друг от друга.

X. 5.7. Измерение оптической плотности

Практически определение оптической плотности раствора заключается в измерении на длине волны λ интенсивности I_0 излучения, прошедшего через кювету, наполненную растворителем, и

измерении интенсивности I излучения, прошедшего через кювету с раствором исследуемого вещества. При этом исключаются собственное поглощение растворителя, а также потери, связанные с отражением и рассеиванием излучения.

Относительное изменение интенсивности излучения определяют на приборах, позволяющих выделить узкий интервал длин волн и измерить или сравнить интенсивности излучения. Эти приборы называются спектрофотометрами. Они включают следующие основные части:

1. Источник лучистой энергии, дающий излучение сплошного спектра в пределах нужной спектральной области. Для ультрафиолетовой области (210—350 нм) применяется водородная или дейтериевая лампа. В ближней ультрафиолетовой, видимой, а также ближней инфракрасной областях спектра (350—1000 нм) источником лучистой энергии служит лампа накаливания;

2. Монохроматор — спектральная диспергирующая система — выделяет узкий участок длин волн;

3. Приемник излучения — фотоэлемент и фотоумножитель — служит для измерения интенсивности излучения;

4. Дополнительные устройства — держатели кювет или твердых образцов, приспособления для стабилизации источников лучистой энергии и др.

Спектрофотометр позволяет получить спектральную характеристику вещества в виде спектра поглощения. В нерегистрирующем спектрофотометре поочередно измеряют пропускания растворителя и исследуемого раствора при последовательном изменении длины волны.

X. 5.8. Определение констант протолитической диссоциации

Определению обычно предшествует качественное исследование спектров поглощения кислоты и ее аниона, так как условием применения спектрофотометрического метода является различие в спектрах поглощения последних. При этом возможно, что в исследуемой спектральной области поглощают кислота и анион или только одна протолитическая форма — обычно анион.

Если одноосновная кислота HA диссоциирует в соответствии с уравнением (X. 2):

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-,$$

то кажущуюся константу равновесия (X. 10): $K_a = h[A^-]/[HA]$ можно найти, если будут определены концентрации кислоты и продукта ее диссоциации или их отношение $[A^+]/[HA]$. Измеряя pH раствора находят активность иона $H^+(h)$.

Нахождение концентраций кислоты и ее аниона принципиально не отличается от определения концентрации двух ве-

---

* См. подробнее: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л.: Химия, 1964. Гл. 2 и 3.

ществ, образующих один раствор. Следует только учитывать, что найденные таким путем концентрации относятся к определенному значению pH раствора. То обстоятельство, что для нахождения кажущейся константы диссоциации достаточно найти отношение концентраций $[A^+]/[HA]$, позволяет упростить решение задачи, так как это отношение определяется по данным измерений оптической плотности на одной определенным образом выбранной длине волны. В соответствии с принципом аддитивности оптическая плотность раствора для некоторой длины волны равна сумме оптических плотностей кислоты D_{HA} и аниона D_{A^-}:

$$D = D_{NA} + D_{A^-} = \{\varepsilon_{HA}[HA] + \varepsilon_{A^-}[A^-]\} l. \qquad (X.\,123)$$

Оптическая плотность раствора равна произведению коэффициента поглощения ε раствора на общую концентрацию кислоты $c_a = [HA] + [A^-]$:

$$D = \varepsilon\{[HA] + [A^-]\}. \qquad (X.\,124)$$

Из уравнений (X. 123) и (X. 124) получим:

$$[A^-]/[HA] = (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)/(\varepsilon - \varepsilon_{A^-}). \qquad (X.\,125)$$

Как следует из уравнений (X. 10) и (X. 125), кажущаяся константа протолитической диссоциации и ее показатель pK_a определяются выражениями:

$$K_a = \frac{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}} h = \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}} h; \qquad (X.\,126а)$$

$$pK_a = pH - \lg\frac{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}} = pH - \lg\frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}}. \qquad (X.\,126б)$$

Для нахождения молярных коэффициентов поглощения кислоты и аниона нужно определить оптические плотности растворов, содержащих только одну форму. Практически кислота полностью находится в недиссоциированной форме в тех растворах, значения pH которых на 2—3 единицы меньше значения pK_a кислоты*. Для таких растворов справедливо равенство: $D = D_{HA} = \varepsilon_{HA} cl$. В растворах, pH которых на 2—3 единицы больше pK_a кислоты, последняя полностью диссоциирует, и оптическая плотность определяется концентрацией и молярным коэффициентом поглощения аниона: $D = D_{HA^-} = \varepsilon_{HA} cl$,

Значения коэффициента поглощения ε раствора, содержащего обе формы, находят по уравнению (X. 124), а pH — потенциометрически с помощью стеклянного электрода. Ионную силу всех растворов следует поддерживать постоянной.

---

* Разность между указанными величинами, равная ±2 единицам pH, как следует из уравнения (X. 10), означает, что ≈ 99 % вещества будет в форме недиссоциированной кислоты или аниона. Если разность равна ±3 единицы pH, то содержание соответствующей формы достигает 99,9 %.

В случае «одноцветной» кислоты, когда в исследуемой области спектра поглощает одна форма, обычно анион, уравнения (X. 126) упрощаются:

$$K_a = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{A^-} - \varepsilon} h = \frac{D}{D_{A^-} - D} h; \qquad \text{(X. 127а)}$$

$$pK_a = pH - \lg \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{A^-} - \varepsilon} = pH - \lg \frac{D}{D_{A^-} - D}. \qquad \text{(X. 127б)}$$

Константу K_a и показатель pK_a вычисляют по уравнениям (X. 126) и (X. 127). Точность, с которой определяют искомые величины, повышается, если концентрации кислоты и аниона приблизительно равны. Это достигается тем, что pH раствора задается близким к pK_a, которое может быть приближенно найдено методом сравнительной колориметрии (см. описание работы 5).

Кажущуюся константу диссоциации определяют графически по кривой зависимости ε — pH или D — pH* (рис. X. 28). Значение pH, отвечающее точке, лежащей посредине между горизонтальными участками максимального и минимального значений оптической плотности, равно pK_a.

Если невозможно достаточно точно определить молярные коэффициенты поглощения кислоты и ее аниона, то измеряют оптическую плотность трех растворов с разными значениями pH. Подстановка найденных значений оптической плотности или коэффициентов поглощения раствора и величины h в уравнение (X. 126а), представленное в форме:

$$h\varepsilon/K_a - h\varepsilon_{HA}/K_a - \varepsilon_{A^-} = -\varepsilon,$$

позволяет получить систему трех уравнений с тремя неизвестными, решаемую с помощью определителя:

$$K_a = \frac{\begin{vmatrix} h_1\varepsilon_1 & h_1 & 1 \\ h_2\varepsilon_2 & h_2 & 1 \\ h_3\varepsilon_3 & h_3 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h_1 & \varepsilon_1 & 1 \\ h_2 & \varepsilon_2 & 1 \\ h_3 & \varepsilon_3 & 1 \end{vmatrix}},$$

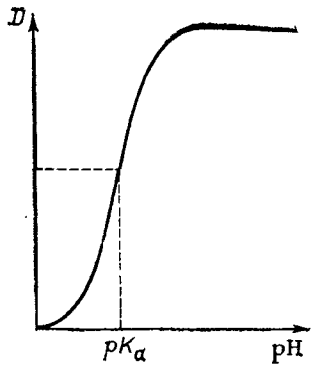
где индекс указывает номер уравнения в этой системе.

Протолитическая диссоциация двуосновной кислоты проходит последовательно в две стадии:

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows HA^- + H_3O^+; \quad HA^- + H_2O \rightleftarrows A^{2-} + H_3O^+.$$

Эти равновесия характеризуются кажущимися константами диссоциации K_{a_1} и K_{a_2}. Максимальное значение доли x_{HA^-}, кото-

* Если пользоваться оптической плотностью, а не коэффициентом поглощения, то все измерения необходимо проводить в кювете одной и той же длины или же пересчитывать полученные данные на длину кюветы, выбранной за стандартную.



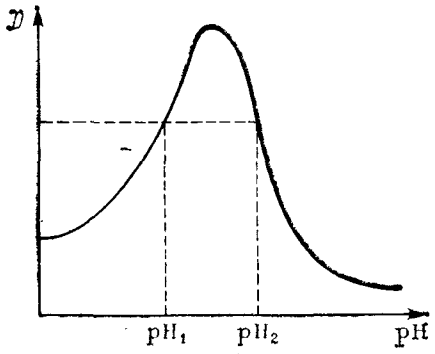


Рис. X. 28. Графическое определение показателя кажущейся константы диссоциации одноосновной кислоты.

Рис. X. 29. Кривая зависимости оптической плотности D от pH при близких по значению константах диссоциации двухосновной кислоты.

рую составляет концентрация $[HA^-]$ аниона HA^- от общей концентрации c_a кислоты, можно вычислить по уравнению:

$$x_{HA^-} = [HA^-]/c_a = 1/\left(1 + 2\sqrt{K_{a_2}/K_{a_1}}\right).$$

Если $K_{a_1}/K_{a_2} = 1000$, то максимальное содержание аниона HA^- составит 95 %, а при $K_{a_1}/K_{a_2} = 50$ — только 78 %. Следовательно, точность прямого определения каждой константы в отдельности возрастает с увеличением разности $pK_{a_1} - pK_{a_2}$. Если ограничиться точностью 10 %, то показатели констант должны отличаться не менее, чем на 2,5. В этом случае определение кажущихся констант протолитической диссоциации двухосновной кислоты проводят описанным выше методом для двух совместно растворенных одноосновных кислот.

Близкие по значению константы диссоциации двухосновной кислоты можно определить следующим образом. Строят кривую зависимости оптической плотности D от pH, причем выбирают такую длину волны, чтобы эта кривая имела максимум или минимум (рис. X. 29). Затем берут точки, лежащие на середине наклонных участков кривой и имеющие одну и ту же ординату D и разные абсциссы, которым отвечают значения активности ионов водорода h_1 и h_2.

Оптическая плотность раствора двухосновной кислоты при постоянной ее общей концентрации $c_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^-]$ равна:

$$D = \varepsilon_{H_2A}[H_2A]\,l + \varepsilon_{HA}[HA]\,l + \varepsilon_{A_2-}[A]\,l.$$

Выразив концентрации протолитических форм через кажущиеся константы K_{a_1} и K_{a_2} протолитической диссоциации и активность h и перейдя к молярным коэффициентам поглощения,

получим:

$$h_1^2(\varepsilon - \varepsilon_{H_2A}) + h_1 K_{a_1}(\varepsilon - \varepsilon_{HA^-}) + B_{a_2}(\varepsilon - \varepsilon_{A^{2-}}) = 0;$$
$$h_2^2(\varepsilon + \varepsilon_{H_2A}) + h_2 K_{a_1}(\varepsilon - \varepsilon_{HA^-}) + B_{a_2}(\varepsilon - \varepsilon_{A^{2-}}) = 0. \qquad (X.128)$$

Введем функции:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_{A^{2-}})(h_1 + h_2)/h_1 h_2; \quad Q = (\varepsilon_{HA^-} - \varepsilon)/(h_1 + h_2);$$

следовательно:

$$\varepsilon = \varepsilon_{HA^-} + K_{a_2} P; \quad (X.129а) \qquad \varepsilon = \varepsilon_{H_2A} + K_{a_1} Q \quad (X.129б)$$

Значения функции P при выбранных h_1 и h_2 вычисляют из экспериментальных данных. Из графика зависимости ε от P находят K_{a_2}, ε_{HA^-}, а также Q. Подстановка последней величины в уравнение (X.129б) позволяет определить K_{a_1}.

Кажущаяся и концентрационная константы протолитической диссоциации зависят от ионной силы и сохраняют смысл постоянных только для растворов с одинаковыми и близкими значениями последней. Эти константы становятся равными истинной константе при бесконечном разбавлении, так как при этом $K_a = K_c$. Поэтому истинная константа протолитической диссоциации может быть найдена путем определения значений кажущейся (или концентрационной) константы в растворах разной ионной силы и графической экстраполяции полученных значений на нулевую ионную силу.

Истинную константу протолитической диссоциации можно получить также при условии, что значения коэффициентов активности могут быть рассчитаны или найдены экспериментально. В первом случае определяют значение кажущейся константы диссоциации в растворе такого разбавления, что коэффициенты активности могут быть вычислены, например, с помощью полуэмпирического *уравнения Дэвиса*:

$$\lg \gamma_{c\,\pm} = -A\,|z_+ z_-|\,[\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0{,}2I].$$

Коэффициент активности недиссоциированной кислоты обычно принимают равным единице. Расчеты показывают, что с помощью этого уравнения можно вычислить значение истинной константы диссоциации кислоты с точностью $\pm 0{,}1$ по значениям кажущейся константы диссоциации, найденным в растворах с ионной силой до 0,8.

Задача прямого определения истинной константы протолитической диссоциации решается следующим образом. Составляют гальванический элемент из стеклянного и хлорсеребряного полуэлементов:

$$\begin{matrix}\text{Стеклянный}\\ \text{электрод}\end{matrix} \Big| \text{HA, MA, MCl, AgCl} \Big| \text{Ag} \qquad (VII)$$

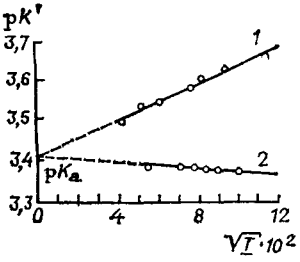


Рис. X. 30. Зависимость pK' от $\sqrt{I_c}$ (метиловый оранжевый) в растворе, содержащем NaCl (*1*) и KCl (*2*).

Концентрации исследуемой кислоты HA и соли MA, где в качестве катиона M^+ обычно берут ионы натрия или калия, подбирают приблизительно равными. Концентрация соли MCl переменна. Э. д. с. элемента (VII) определится уравнением $E = E^\circ - \vartheta \lg h a_{Cl^-}$. Активность h выразим через истинную константу диссоциации кислоты HA. Тогда: $\tilde{h} = \tilde{K}_a a_{HA}/a_{A^-}$. Разделим обе части полученного уравнения на ϑ и перенесем величины, которые могут быть определены экспериментально или заданы, в левую часть:

$$(E - E^\circ)\,\vartheta + \lg [Cl^-] + \lg ([HA]/[A^-]) = pK', \qquad (X.\,130)$$

где $pK' = p\tilde{K}_a - \lg (\gamma_{c\,HA}\gamma_{c\,Cl^-}/\gamma_{c\,A^-})$.

Логарифм отношения концентраций кислоты и ее аниона нельзя непосредственно найти из потенциометрических измерений. Он может быть точно вычислен по данным спектрофотометрических определений, если протолитические формы поглощают излучение видимой или ультрафиолетовой области спектра. Подстановка (X. 125) в (X. 130) дает:

$$pK' = (E - \tilde{E}^\circ)/\vartheta + \lg c_{MCl} + \lg [(\varepsilon - \varepsilon_{A^-})/(\varepsilon_{HA} - \varepsilon)], \qquad (X.\,131)$$

причем $[Cl^-] = c_{MCl}$.

Стандартная э. д. с. элемента (VII) совпадает с э. д. с. аналогичного ему элемента, содержащего только соляную кислоту:

Стеклянный электрод | HCl, AgCl | Ag. (VIII)

Э. д. с. элемента (VIII) равна: $E_{VIII} = E^\circ - 2\vartheta \lg m_{HCl} - 2\vartheta \lg \gamma_{m\pm}$.

Так как средние коэффициенты активности соляной кислоты известны, то достаточно измерить э. д. с. E_{VIII} при точно заданной концентрации HCl и вычислить E°. Ее можно также найти графической экстраполяцией, так как: $E_{VIII} - 2\vartheta \lg m_{HCl} = E^\circ - 2\vartheta \lg \gamma_{m\pm}$ и правая часть этого уравнения при бесконечном разведении равна E°.

Определение истинной константы диссоциации кислоты HA заключается в нахождении значений pK' с помощью измерений э. д. с. элемента (VII) с переменным содержанием MCl и спектрофотометрических измерений, позволяющих найти логарифм отношения концентраций протолитических форм кислоты. Полученные значения pK' представляют графически (рис. X. 30) в виде функции корня квадратного из ионной силы, а для I — I-валентного электролита — корня квадратного из концентрации соли MCl.

Работа 1. Определение pH буферного раствора

Для определения pH можно использовать водородный, хингидронный или стеклянный электроды.

I. Определение pH с помощью водородного электрода. Воспользуемся гальваническим элементом (II):

$$(Pt)H_2 \mid \text{Исследуемый раствор} \parallel KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Для нахождения pH по методу стандартных растворов необходимы водородный и каломельный электроды, сосуд для хлорида калия, два буферных раствора — стандартный и насыщенный, а также насыщенный раствор KCl. Собрав гальванический элемент, как показано на рис. X.31, *а*, включают его в компенсационную схему. В сосуд для водородного электрода наливают стандартный буферный раствор, плотно закрывают сосуд пробкой, в которую вставлен водородный электрод и солевой мост, заполненный насыщенным раствором KCl. В течение 15—20 мин через раствор пропускают водород из электролизера, и измеряют э. д. с. Измерения повторить с пятиминутным интервалом до постоянства значения э. д. с.

Затем электрод вынимают из раствора, промывают его дистиллированной водой и осторожно, чтобы не повредить платинированную поверхность электрода, погружают его в исследуемый раствор, находящийся в тщательно ополоснутом дистиллированной водой сосуде. Э. д. с. измеряют так же, как и в случае стандартного раствора.

II. Определение pH с помощью хингидронного электрода. Собирают хингидронно-каломельный элемент (рис. X.31, *б*). Хингидронный электрод представляет собой платиновую пластинку, погруженную в раствор, насыщенный хингидроном. Платиновый электрод должен быть тщательно промыт хромовой смесью и затем дистиллированной водой.

Для определения pH в стаканчик наливают исследуемый раствор и к нему добавляют хингидрон из расчета 0,1 г на 25 см^3 раствора. Раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой и измеряют э. д. с.; pH рассчитывают по формуле:

$$pH = \frac{0{,}06998 - 0{,}00074\,(t - 25) - 0{,}2420 + 0{,}0076\,(t - 25) - E}{0{,}0591 + 0{,}0002\,(t - 25)}.$$

III. Определение pH с помощью стеклянного электрода. Задача включает калибровку стеклянного электрода и определение pH исследуемого раствора. Необходимость калибровки вызвана следующими причинами. Во-первых, E° — стандартная э. д. с. элемента, включающего стеклянный электрод, не является строго определенной, а зависит не только от свойств данного электрода и электродного стекла, но и от свойств раствора, заполняющего стеклянный электрод, и от вида вспомогательного электрода, помещенного в него. Во-вторых, значение коэффи-

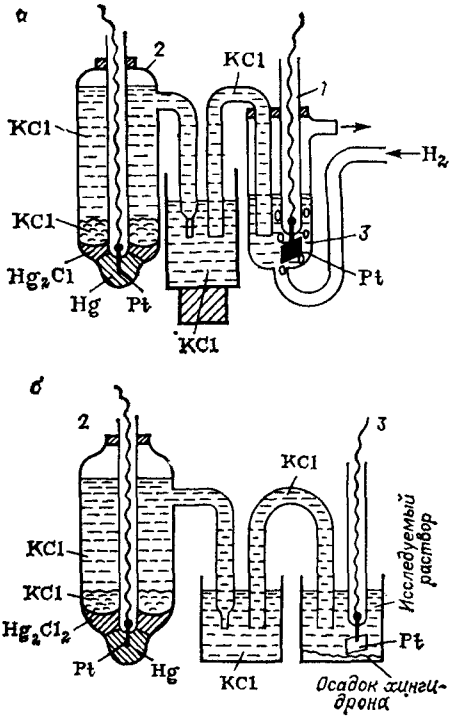


Рис. X. 31. Водородно-каломельный (*а*) и хингидронно-каломельный (*б*) элементы.

Электроды: *1* — водородный; *2* — каломельный; *3* — хингидроиный.

циента $\Delta E/\Delta pH = 0$, где E — э. д. с. стеклянно-каломельного элемента, в пределах водородной функции, может быть не точно равно 0.

Для калибровки стеклянного электрода служат три буферных раствора с известными значениями pH. Для этого собирают гальванический элемент, состоящий из стеклянного и каломельного электродов, и измеряют его э. д. с. в каждом из трех растворов. По полученным экспериментальным данным строят калибровочный график, на оси ординат которого откладывают значения э. д. с. стеклянно-каломельного электрода, а на оси абсцисс — значения pH калибровочных буферных растворов, которые известны. По нанесенным на график точкам проводят калибровочную прямую. Для измерения pH исследуемого раствора электроды элемента вынимают из буферного раствора, ополаскивают дистиллированной водой и исследуемым раствором и погружают в последний. Измеряют э. д. с. стеклянно-каломельного элемента. Значение э. д. с. откладывают на оси ординат калибровочного графика, от него проводят горизонтальную прямую до пересечения с калибровочной прямой и из точки персечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Точка пересечения перпендикуляра с осью абсцисс отвечает искомому значению pH исследуемого раствора.

Измерение э. д. с. стеклянно-каломельного элемента производят компенсационным методом так как это описано в разд. IX. 10.

Работа 2. Определение произведения растворимости по данным потенциометрического титрования

Цель работы заключается в определении произведения растворимости галогенида серебра. Для выполнения работы необходимо собрать серебряно-каломельный электрод:

$$Hg\,|Hg_2Cl_2,\ KCl\,\vdots\,NH_4NO_3\,\vdots\,\text{Титруемый раствор}\,|\,Ag.$$

В титруемый раствор хлорида помещают серебряный электрод и погружают солевой мост с нитратом аммония. Другой конец моста опускают в стаканчик, наполненный хлоридом калия. В этот стаканчик погружают также отвод от каломельного электрода. Исследуемый раствор титруют раствором нитрата серебра, измеряя э. д. с. после каждого прибавления последнего. В начале титрования прибавляют по 0,5 см^3 раствора, когда же изменение э. д. с. станет значительным измерение э. д. с. производят после прибавления 0,1 см^3 раствора.

Количество добавленного нитрата серебра (в см^3) надо пересчитать на число экв. в 1 дм^3 титруемого раствора. Если объем титруемого раствора (в см^3) равен V_0 и объем добавляемого реагента равен x, то количество нитрата серебра (в экв. на 1 дм^3 титруемого раствора) равно: $Nx/(V_0 - x)$, где N — нормальность раствора нитрата серебра.

Значения потенциала серебряного электрода вычисляют по формуле

$$\Delta\varphi_{Ag^+,\,Ag} = E + \Delta\varphi_{Hg_2Cl_2,\,Hg} = E + 0{,}2420 - 0{,}00076\ \ (T - 298).$$

Затем строят кривую титрования в координатах $\Delta\varphi - y$. Расчет ПР хлорида серебра производят по уравнениям (X. 103).

Работа 3. Окислительно-восстановительное титрование

Цель работы состоит в определении кажущегося стандартного окислительного потенциала титруемой системы и титранта, числа электронов, переносимых в каждой системе, константы равновесия оксред-реакции, потенциала в точке эквивалентности и концентрации исходной окисленной или восстановленной формы титруемой системы.

Для измерения окислительного потенциала в процессе титрования используют гальванический элемент:

$$Hg\,|\,Hg_2Cl_2, KCl\,\|\,\text{Титруемый раствор}\,\|\,Pt.$$

Следует также определить pH в титруемом растворе. Для этого в последний погружают кроме платинового или оксредметрического стеклянного электрода стеклянный электрод с H^+-функцией.

По экспериментальным данным строят кривую титрования (см. раздел X. 4.2) и графики зависимости $\Delta\varphi - \lg([Ox]/[Red])$ и $\lg[Ox]$ и $\lg[Red]$ от $\Delta\varphi$ и определяют $\Delta\varphi^\circ$ обоих систем и число электронов. Значение окислительного потенциала вычисляют по формуле $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{Hg_2Cl_2} - E$, где E — э. д. с. гальванического элемента.

Константу равновесия вычисляют по уравнениям (X. 109) или (X. 110). Точку эквивалентности и отвечающий ей потенциал находят из графика зависимости $\lg[Ox]$ и $\lg[Red]$ от $\Delta\varphi$. Зная концентрацию титранта находят концентрацию окисленной или восстановленной формы в титруемом растворе.

Работа 4. Потенциометрическое определение кажущейся константы протолитической диссоциации

Для выполнения работы собирают гальванический элемент, составленный из стеклянного и каломельного электродов:

Стеклянный электрод | Титруемый раствор | KCl, Hg_2Cl_2 | Hg.

К титруемому раствору слабой кислоты HA добавляют из бюретки раствор щелочи и измеряют э. д. с. после каждой порции титранта. Количество добавленной щелочи (в $см^3$) пересчитывают на число экв N в 1 $дм^3$ титруемого раствора по формуле: $y = Nx/(V_0 + x)$, где V_0 — начальный объем титруемого раствора (в $см^3$), x — объем добавленного титранта (в $см^3$). Из кривой титрования находят pH, соответствующий нейтрализации половинного количества кислоты (величина $^1/_2y_0$) и рассчитывают кажущуюся константу диссоциации кислоты, так как для этой точки $pH = pK_a$.

Работа 5. Спектрофотометрическое определение кажущейся константы диссоциации индикатора

Спектрофотометрическое определение кажущейся константы диссоциации индикатора K_{HIn} следует выполнить одним из двух способов — аналитическим и графическим.

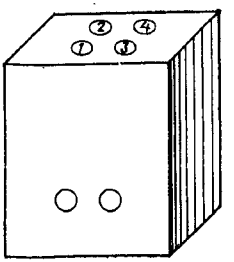
Аналитическое определение основано на применении выражения (X.126б):

$$pK_{HIn} = pH - \lg \frac{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}} = pH - \lg \frac{D_{HA} - D}{D - D_{A^-}}.$$

Неизвестные молярные коэффициенты поглощения протонированной формы индикатора (ε_{HA}), его аниона (ε_A) и раствора (ε), содержащего обе формы, определяют из данных спектрофотометрических измерений. Значения pH растворов находят с помощью стеклянного электрода. Для повышения точности определения K_{HIn} значения pH растворов задают близкими к искомому значению кажущейся константы диссоциации индикатора. Эта величина может быть найдена методом сравнительной колориметрии, который дает ее приближенное значение.

В методе *сравнительной колориметрии* используют две пробирки; в одну из них наливают 5 $см^3$ 0,01 M NaOH и добавляют одиу каплю индикатора, а в другую — 5 $см^3$ 0,01 M HCl и одну каплю индикатора. Эти пробирки, содержащие растворы индикатора в разных протолитических формах, помещают в компаратор (рис. X.32) одну за другой, чтобы цвета их налагались друг на друга. Получающийся цвет (назовем его эталонным) соответствует цвету раствора, содержащего две капли индикатора, при условии, что половина индикатора превращена в ионы. Затем в несколько пробирок наливают по 5 $см^3$ буферных растворов с возрастающим значением pH, составленных с помощью табл. X.3 так, чтобы интервал pH между этими растворами со-

Рис. X. 32. Компаратор.



ставлял единицу pH. В каждую пробирку прибавляют по 2 капли исследуемого индикатора и поочередно сравнивают в компараторе их цвета с эталонным. Находят пробирку, цвет раствора которой ближе всего подходит к эталонному. Далее готовят буферные растворы, pH которых отличаются на 0,2—0,1 единицы и лежат вблизи найденного грубого значения pH. По 5 см^3 каждого раствора наливают в пробирки, прибавляют по 2 капли индикатора и сравнивают их цвета с эталонным. Величина pH буферного раствора, цвет которого ближе всего к эталонному, принимается равным pK_{HIn}.

При отсутствии сведений о спектрах поглощения индикатора затруднен выбор концентраций, которые отвечали бы оптимальному значению оптической плотности на максимуме полосы поглощения. Эта величина составляет 0,22—0,7 единиц оптической плотности. Поскольку известно, что значения молярных коэффициентов поглощения индикаторов достигает значений $10^4 — 10^5$, то их концентрации должны составлять $10^{-4} — 10^{-5}$ *М*. Указанные концентрации служат для грубой ориентировки. Можно рекомендовать начать подбор концентрации с исследования более интенсивно окрашенной формы, например, красной у метилового оранжевого, задав концентрацию индикатора $\approx 10^{-5}$ *М*. Концентрация другой формы индикатора может быть задана равной концентрации интенсивно окрашенной формы или выбранной больше с тем, чтобы оптические плотности растворов обеих форм были приблизительно одинаковыми. Растворителями служат растворы соляной кислоты и едкого натра.

Измеряют оптическую плотность растворов каждой протолитической формы индикатора в направлении увеличения длин волн и по полученным данным строят кривую поглощения $D — \lambda$. Если значения оптической плотности в области максимума кривой поглощения заметно отличаются от оптимальных, то следует изменить концентрацию или повторить измерения при прежней концентрации, но с кюветой другой длины.

Для определения отношения концентраций обеих форм индикатора в анализируемом растворе достаточно измерить значения оптической плотности на длине волны максимума поглощения более интенсивно окрашенной формы индикатора. Можно рекомендовать проведение параллельных измерений на длине волны максимума кривой $D — \lambda$ для второй формы индикатора. Молярные коэффициенты поглощения для выбранных длин волн для каждой протолитической формы индикатора вычисляют по формуле (X. 117): $D_{HIn} = \varepsilon_{HIn} cl$; $D_{In} = \varepsilon_{In} cl$.

Для нахождения кажущейся константы диссоциации двухцветного индикатора измеряют на выбранной длине волны опти-

ческую плотность трех буферных растворов, содержащих обе формы индикатора. Составы буферных растворов подбирают с помощью табл. X.4 так, чтобы значения pH этих растворов отличались на 0,1—0,2 единицы pH и лежали вблизи найденной приближенной величины $pK_{\text{Ин}}$. В этих растворах измеряют pH с помощью стеклянного электрода. Коэффициент поглощения раствора вычисляют по уравнению: $\varepsilon = D/cl$.

Показатель кажущейся константы диссоциации индикатора (двухцветного) определяют по уравнению (X.126б).

Нахождение кажущейся константы диссоциации одноцветного индикатора в экспериментальном отношении принципиально не отличается от определения указанной величины в случае двухцветного индикатора. Для вычислений служит уравнение:

$$pK_{HI} = pH + \lg \varepsilon/(\varepsilon_I - \varepsilon).$$

Работа 6. Определение истинной константы диссоциации слабой кислоты

Экспериментальная часть работы заключается в измерении электродвижущей силы E элемента (VII) и спектрофотометрических измерениях оптической плотности исследуемого раствора. Кроме того, необходимо найти стандартную э. д. с. элемента (VII) и определить значения молярных коэффициентов поглощения кислоты и ее аниона, т. е. значения ε_{HA} и ε_{A^-}. Экспериментально найденные величины позволяют вычислить значения pK' по уравнению (X.131).

Потенциометрические и спектрофотометрические измерения следует проводить при одной и той же температуре.

Порядок выполнения работы следующий. Предварительно необходимо построить кривые поглощения растворов кислоты и ее аниона, выбрав концентрации так, чтобы они соответствовали оптимальным значениям оптической плотности (0,4—0,7). В качестве рабочей удобно выбрать длину волны, отвечающей максимуму поглощения протолитической формы с более интенсивным поглощением. Значения молярных коэффициентов поглощения кислоты и аниона определяют по уравнению (X.118).

Величину стандартной э. д. с. E° найдем путем измерения э. д. с. гальванического элемента (VIII), э. д. с. которого определяется уравнением: $E = E^\circ - 2\vartheta \lg c_{HCl} - 2\vartheta \lg \gamma_{c\,\pm}$.

Значение E° может быть вычислено по измеренному значению э. д. с. элемента (VIII) при точно заданной концентрации соляной кислоты и взятым из таблиц значений среднего коэффициента активности этой кислоты.

Растворы для потенциометрических и спектрофотометрических измерений готовят так, чтобы обе протолитические формы находились в эквимолекулярных количествах. Добавлением рассчитанного количества хлорида натрия следует получить не менее 3—5 растворов со значениями $I = 0{,}005$—$0{,}1$.

Растворы поочередно заливают в сосуд элемента (VII) и измеряют э. д. с. В этих растворах измеряют оптическую плотность на выбранной длине волны и затем рассчитывают коэффициент поглощения ε.

Показатель pK' вычисляют по уравнению (X.131) для всех исследованных растворов. Полученные значения pK' представляют как функцию $\sqrt{I}$; экстраполяция на $I = 0$ дает истинную константу протолитической диссоциации.

Работа 7. Исследование комплексообразования методом частных зависимостей

Цель работы — определение составов комплексных соединений общей формулы $M_qA_x(OH)_y$, образующихся в водных растворах кислоты HA, и нахождение их констант устойчивости. Составы комплексных соединений, отвечающие набору чисел q, x, y, находят по угловым коэффициентам экспериментальных кривых частных зависимостей $\Delta\varphi$ — потенциала ИСЭ, обратимого к катионам M^{m+}, или электродного (окислительного) потенциала электродов 1-го рода или амальгамных электродов — от показателей независимых концентрационных переменных pH, pc_o и pc_a. Константы устойчивости комплексов определяют графически или методом последовательных приближений, используя для этой цели уравнение потенциала $\Delta\varphi$ и кривые частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\text{pH})$. Ионная сила поддерживается постоянной (по указанию преподавателя).

Величины $\Delta\varphi$ и pH измеряют с помощью гальванических элементов:

$$(M^{m+} \mid M^{m+},\ H(Na)\,A,\ H(Na)ClO_4 \vdots NaNO_3\ (\text{нас.}) \vdots KCl,\ AgCl \mid Ag \qquad (IX)$$

ИСЭ

$$\underset{\text{электрод}}{\text{Стеклянный}} \mid M^{m+},\ H(Na)A,\ H(Na)ClO_4 \vdots NaNO_3\ (\text{нас.}) \vdots KCl,\ AgCl \mid Ag \qquad (X)$$

В действительности элементы (IX) и (X) совмещены, так как стеклянный электрод и электрод (M^{m+}), обратимый к ионам M^{m+}, помещены в один и тот же раствор.

Для получения кривой частной зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\text{pH})$ титруют раствор, содержащий заданные концентрации катиона M^{m+} и кислоты HA. Концентрации хлорной кислоты и перхлората натрия подбирают так, чтобы обеспечить $\text{pH} < 7$ и $I = \text{const}$. Концентрация едкого натра в титранте составляет ≈ 1 M, что позволяет пренебречь изменением объема раствора в процессе титрования. Если же разбавление по катиону M^{m+} будет больше, чем 10 %, то добавляют из второй бюретки подкисленный более концентрированный раствор перхлоратов M^{m+} и Na^+ По экспериментальным точкам строят кривую зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\text{pH})$. Руководствуясь этой зависимостью, выбирают составы титруемых растворов для получения частных зависимостей $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pc_o)$ и $\Delta\varphi = \Delta\varphi(pc_a)$. Концентрации их выбирают

так, чтобы они соответствовали линейным участкам кривой зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$.

Чтобы построить частную зависимость $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$, раствор в ячейке титруют концентрированным по катиону M^{m+} раствором. Концентрации остальных компонентов такие же, как в титруемом растворе. Из графика зависимости $\Delta\varphi = \Delta\varphi(\mathrm{p}c_o)$ находят ядерность по уравнению (X. 100а): $(\partial\Delta\varphi/\partial\mathrm{p}c_o)_{\mathrm{p}c_a,\ \mathrm{pH}} = -\vartheta/nq$.

Для нахождения числа анионов A^-, координированных в комплексы, титруют концентрированным раствором кислоты HA. Значения pH, ионной силы и концентрации катиона M^{m+} в титруемом растворе и титранте одинаковы. По кривой зависимости $\varphi = \varphi(\mathrm{p}c_a)$ определяют x, так как согласно (X. 100б): $(\partial\Delta\varphi/\partial\mathrm{p}c_a)_{\mathrm{pH},\ \mathrm{p}c_o} = (\varphi/n)(x/q)$.

После определения ядерности q и числа координированных анионов A^- (число x) возвращаемся к анализу кривой частной зависимости $\varphi = \varphi(\mathrm{p}c_a)$ воспользовавшись для этой цели выражением (X. 100г). Последнее для нашего случая принимает вид:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_a} = -\frac{\vartheta}{n}\left(\frac{y}{q} + \frac{x}{q}\,\frac{h}{h+K_a}\right). \qquad \text{(X. 132)}$$

Пока $h \gg K_a$, что отвечает условию $\mathrm{pH} \leqslant \mathrm{p}K_a - 1{,}7$, производная равна:

$$\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\,\mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_a} = -\frac{\vartheta}{n}\,\frac{y+x}{q}.$$

Когда $K_a \gg h$, т. е. в области $\mathrm{pH} \geqslant \mathrm{p}K_a + 1{,}7$ угловой коэффициент линейного участка дает значение y, так как:

$$(\partial\Delta\varphi/\partial\mathrm{pH})_{\mathrm{p}c_o,\ \mathrm{p}c_a} = (-\vartheta/n)\,(y/q).$$

В области pH, где сказывается диссоциация кислоты HA, сумму $y + x$ можно найти, если провести графическое определение производной. Тогда с помощью уравнения (X. 132) можно определить y.

После нахождения состава комплексных соединений, образующихся в исследуемой системе, следует вывести уравнение $\Delta\varphi$, а также уравнения линейных участков. Константы устойчивости комплексов находят графически по точкам пересечения продолжений линейных участков или методом последовательных приближений.

Глава XI

ИОНИТЫ И ИОННЫЙ ОБМЕН

XI. 1. ИОННЫЙ ОБМЕН. ТИПЫ ИОНИТОВ

Иониты — это твердые высокомолекулярные, практически нерастворимые полиэлектролиты (полимерные кислоты, основания, и комплексные соединения), способные к эквивалентному и обратимому обмену подвижных ионов — *противоионов* — на ионы из

раствора. Ионный обмен представляет собой гетерогенную реакцию обмена ионов между двумя электролитами, один из которых — ионит, является полиэлектролитом.

В зависимости от знака заряда противоиона, вступающего в обмен, различают *катиониты* и *аниониты*. Первые способны к обмену катионов, а вторые — анионов.

Кроме катионитов и анионитов известны биполярные ионообменники — *амфолиты* — обладающие одновременно свойствами катионита и анионита. В соответствии с природой нерастворимого высокомолекулярного каркаса иониты можно разделить на два больших класса: органические и неорганические.

Ионообменные свойства проявляют в весьма различной степени такие органические вещества, как растительные и животные ткани, белки, дерево, бумага, желатина, шерсть, рог, буры и каменные угли и т. д. Важнейшими природными ионообменными материалами являются почвы, обменные свойства которы определяются как органическими, так и неорганическими составляющими. Наибольшее практическое значение имеют синтетические *ионообменные смолы*.

Ионообменные смолы получают методом поликонденсации или сополимеризации растворимого мономера с сшивающим агентом (например, конденсация фенола с формальдегидом или со полимеризация стирола с дивинилбензолом). При этом активные группы — остатки кислот или оснований — либо содержатс в исходном мономере, либо их вводят в структуру готового по лимера путем специальной обработки (сульфирование, аминиро вание полимеров и т. п.).

Активными группами у катионообменных смол могут быт сульфогруппы — SO_3H (катиониты КУ-2, СДВ-3, СБС, КРС) карбоксильные группы — COOH (катиониты КБ-4, КМД, КРК) группы — PO_3H_2 (катиониты РФ, СФ, ВФ, КФ-1, КРФ), гидро ксильные — OH и некоторые другие.

Реакцию обмена катионов, например, на сульфокатионите можно записать следующим образом:

$$RSO_3H + Na^+ \rightleftarrows RSO_3Na + H^+,$$

где R — символ полимерного каркаса (полимерной матрицы) ионита, $-SO_3^-$ фиксированный ион; H^+ и Na^+ — противоионы, способные к эквивалентном и обратимому обмену.

Применяющиеся в настоящее время на практике анионообменные смолы содержат, как правило, аминогруппы. Амин можно рассматривать как производные аммиака, в которо атомы водорода последовательно замещены углеводородным радикалами. Чем больше атомов водорода замещено на ра дикал, тем сильнее основность аминогруппы.

В водных растворах молекула аммиака из-за координацион ной ненасыщенности азота вступает во взаимодействие с водой в результате чего образуется комплексный катион NH_4^+: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$. Аналогичное взаимодействие с водо

аминогрупп приводит к образованию фиксированных ионов, например:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-.$$

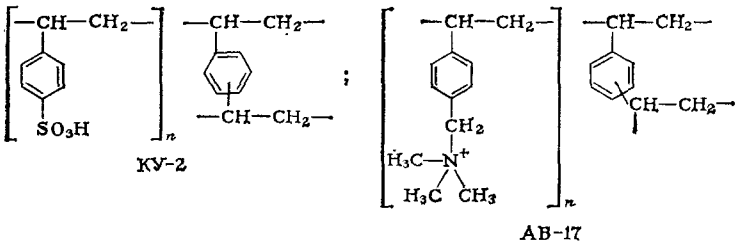
Таким образом, в системе ионит — раствор первичному амину соответствует фиксированный ион $—NH_3^+$, вторичному — $=NH_2^+$, третичному — $\equiv NH^+$. Кроме того, может быть четырехзамещенный аммиак $\equiv N^+$ с избыточным положительным зарядом (четвертичное аммониевое основание). Реакция обмена ионов OH^- и Cl^- на аниоците, например, с первичными аминогруппами, может быть записана следующим уравнением:

$$RNH_3OH + HCl \rightleftarrows RNH_3Cl + H_2O.$$

Примерами наиболее известных промышленных образцов анионитов могут быть: АРА, АВ-17 $[—(CH_3)_3N^+]$, АВ-23, АСД-3, АВ-18 $\left[—\overset{+}{N}\!\!\bigcirc\right]$; АН-18 АН-23 $[\equiv N]$; ЭДЭ-10П $[=NH, \equiv N, —N^+R_3]$; АВ-16 $\left[=NH, \equiv N, —\overset{+}{N}\!\!\bigcirc\right]$.

Иониты, содержащие один тип активных групп, называются *монофункциональными*, содержащие несколько типов активных групп — *полифункциональными*. Примером монофункциональных ионитов могут служить катиониты КУ-2, СДВ-3, СБС, КБ-4, аниониты АВ-17, АВ-18, АСД-(1—5) и ряд других; полифункциональными являются МСФ, КУ-1 $(—SO_3H, —OH)$, КФУ, КФФУ $(—COOH, —OH)$, ЭДЭ-10П $(=NH, \equiv N, —\overset{+}{N}R_3)$ и другие.

Структурные формулы наиболее распространенных сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов, получаемых на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, имеют следующий вид:



КУ-2 ; АВ-17

Содержание сшивающего агента в реакционной смеси при синтезе ионита обычно указывают в характеристике ионита и в его паспортных данных после марки ионита. Например, КУ-2×8, КУ-2×16, АВ-17×20 обозначает, что катиониты содержат 8, 16, 20 % дивинилбензола.

Кроме дивинилбензола, сшивающими агентами могут быть более короткие молекулы [например, дивинила $CH_2=CH—$

— $CH = CH_2$ (катионит СБС)] или более длинные и разветвленные (диаллилфталат, диаллилмалеинат, триазин и др.). В соответствии с длиной молекулы сшивающего агента, определяющей расстояние между цепями сшиваемого полимера, различают *микро- и макросетчатые иониты.*

Природа и количество сшивающего агента играют чрезвычайно важную роль в сорбции воды и явлении *набухания* ионообменных смол. В той или иной степени сорбируют воду все иониты. Сорбция воды может идти из влажного воздуха и из растворов. Причина сорбции воды и набухания — наличие в ионите групп, фиксированных ионов и противоионов, взаимодействие их с водой, электростатическое отталкивание одноименно заряженных ионов. Все это приводит к стремлению полиэлектролита к растворению, ограниченному, однако, только поглощением воды и набуханием. Вода поглощается ионитом до тех пор, пока упругие силы полимерного каркаса, определяемые содержанием сшивающего агента, не уравновесят стремление воды растянуть каркас. Чем меньше сшивающего агента в ионите, тем больше его набухание и наоборот — чем больше сшивающего агента введено при синтезе, тем меньше набухает ионит.

Набухание зависит также от природы противоиона и фиксированного иона. Сильногидратирующиеся противоионы вызывают бо́льшее набухание, чем слабогидратирующиеся. Слабокислотные (слабоосновные) иониты в H- (OH-) форме почти не набухают по сравнению с сильнокислотными (сильноосновными) ионитами, но при переводе в хорошо диссоциированную солевую форму их объем увеличивается (иногда в 3—4 раза) пропорционально степени нейтрализации и в соответствии с содержанием сшивающего агента.

Скорость обмена на сильнонабухающих ионитах значительно выше, чем на слабонабухающих, но для слабосшитых ионитов обычно не характерна *селективность* — избирательность — сорбции. Для улучшения кинетических характеристик более селективных сильносшитых ионитов их синтез ведут в присутствии инертного растворителя или веществ, которые могут быть легко удалены из готового продукта, причем созданная ими система пор и каналов в грануле ионита остается. При сорбции воды на таких макропористых ионитах* часть ее входит в твердую фазу, заполняет макропоры, но при этом не изменяется объем гранулы.

Набухание и перенос растворителя — процессы, сопровождающие обмен ионов на органических ионитах. Чем концентрированнее раствор, контактирующий с ионитом, тем меньше набухание, но более выраженной при этом может оказаться *необменная* или *молекулярная* сорбция электролита. Необменную сорбцию электролита рассматривают либо как распределение молекул элек-

* В отличие от макропористых ионитов все остальные ионообменные органические смолы называют *гелевыми.*

тролита между фазой ионита и фазой раствора, либо как проникновение внешнего раствора электролита между цепями полимерного каркаса (в первом случае зерно ионита рассматривается как гомогенная фаза, во втором — как гетерогенная). Необменная сорбция — это второй процесс, сопровождающий реакцию ионного обмена, проявление которого заметно при высоких концентрациях внешнего раствора (обычно $>1\ M$).

За последние годы достигнуты определенные успехи в синтезе особо *специфичных* ионитов, в структуре которых содержатся функциональные группы комплексообразователей или осадителей, а также жидких ионитов, представляющих собой растворы электролитов в органическом растворителе. Так, растворы аминов с достаточно длинной цепью (обычно 18—27 атомов С) в хлороформе, бензоле, нитробензоле и других органических растворителях обладают анионообменными свойствами. Кислоты, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях, не смешивающихся с водой, могут быть исходным материалом для изготовления жидких катионитов. Пример тому — сложные диалкиловые эфиры фосфорной кислоты и моноалкиловые эфиры алканфосфоновых кислот (с общим числом атомов С 10—17).

Способность к ионному обмену многих *неорганических веществ*, главным образом алюмосиликатов, известна давно. Уже в конце прошлого столетия некоторые природные и синтетические алюмосиликаты нашли применение для умягчения воды, очистки сахарного сиропа от калия. Однако известные в то время неорганические иониты (глинистые минералы, синтетические алюмосиликаты — пермутиты) обладали низкой химической устойчивостью и небольшой *обменной емкостью*, ограничивших их применение. Появление синтетических ионообменных смол привело к длительному забвению неорганических ионитов. Однако развитие в послевоенные годы радиохимии и атомной энергетики потребовало создания радиационно и термически стойких ионообменных материалов, обладающих к тому же высокой селективностью. Этим требованиям не удовлетворяли имевшиеся в то время органические ионообменные смолы, и внимание исследователей разных стран вновь привлекли неорганические соединения.

В настоящее время известно, что способность к *эквивалентному* и *обратимому обмену* ионов — общее свойство многих труднорастворимых соединений: оксидов и гидроксидов многовалентных металлов; фосфатов; ферроцианидов; сульфидов; труднорастворимых солей гетерополикислот. Синтезировано также более пятидесяти типов кислородных соединений, включающих 1—2 элемента IV—VI групп периодической системы (иониты типа фосфата циркония).

В отличие от органических, неорганические иониты могут быть не только аморфными, но и кристаллическими, а также стеклообразными. Способность сорбировать растворитель для

большинства неорганических ионитов мала и сорбция растворителя не сопровождается значительным изменением объема — параметры полимерной решетки изменяются незначительно (на несколько процентов), за исключением слоистых структур.

Многие неорганические иониты способны в зависимости от условий (главным образом в зависимости от pH раствора) к обмену катионов или анионов. Иногда обмен катионов и анионов протекает одновременно. Как и в случае ионообменных смол, для неорганических ионитов возможна молекулярная (необменная) сорбция электролитов.

Из-за относительной жесткости кристаллической решетки для неорганических ионитов в бóльшей степени, чем для органических, характерно проявление *ситового эффекта* — частичного или полного исключения сорбции ионов, диаметр которых превышает диаметр полостей и каналов полимерной решетки.

Ионный обмен и сорбция часто сопровождаются образованием прочных соединений с полимерным каркасом, а также фазовыми превращениями — перестройкой кристаллической решетки, появлением новых фаз.

В силу этих причин селективные свойства неорганических ионитов обычно более многообразны, чем органических ионообменных смол.

Кристаллическая структура многих неорганических ионитов — алюмосиликатов, ферроцианидов, оксидов, сульфидов — достаточно хорошо изучена, что облегчает понимание природы ионообменных свойств этих соединений.

Для большинства неорганических кристаллических веществ характерно полимерное строение. Молекулярные решетки встречаются чрезвычайно редко, что было установлено уже в первых рентгеноструктурных исследованиях. Тогда же было показано, что координационное число элементов кристаллической решетки, как правило, больше числа его обычной валентности (степени окисления), что позволяет рассматривать неорганические полимерные соединения как комплексные. Комплексные составляющие таких неорганических полимеров можно условно выделить на основании анализа кристаллической структуры.

Так, алюмосиликаты построены из тетраэдров $[SiO_{4/2}]^0$ и $[AlO_{4/2}]^-$.* Изоморфное замещение Si(IV) на Al(III), происходящее на стадии образования и кристаллизации соединения, приводит к возникновению избыточного заряда полимерного каркаса, который компенсируется подвижными, способными к обмену противоионами. Предельная обменная емкость алюмосиликатов определяется, таким образом, содержанием в них алюминия.

В солях гетерополикислот противоионы коменсируют заряд более сложных комплексных радикалов. Например, полимерный каркас фосфоровольфрамата аммония $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$

* Здесь и далее числитель в индексе при кислороде — координационное число Si (Al и др.), знаменатель — координационное число кислорода.

строится из анионов $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ {точнее из $[PO_{1/4}(WOO_{1/4}O_{4/2})_{12}]^{3-}$}, заряд которых компенсируется противоионами NH_4^+.

Заряд анионного каркаса ферроцианидов железа $[Fe(III)_{2-x}Fe(II)_x(CN)_6]^{x-}$ определяется соотношением Fe(II) и Fe(III). Заряд каркаса может быть задан как при синтезе, так и в результате гетерогенных окислительно-восстановительных реакций уже на готовом образце.

Кристаллическая сурьмяная кислота (эмпирическая бруттоформула $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$) представляет собой полимерное соединение, построенное из октаэдров $[SbO_{6/2}]^-$, заряд которых компенсируется ионом H_3O^+; поэтому более правильна такая запись формулы сурьмяной кислоты:

$$H_3O^+ \cdot SbO_{6/2} \cdot {}^1/_2H_2O \quad \text{или} \quad H_3O \cdot SbO_3 \cdot {}^1/_2H_2O.$$

Сурьмяная кислота — представитель оксигидратных сорбентов, полимерный каркас которых построен из заряженных комплексных составляющих.

Однако большинство изученных в настоящее время сорбентов этого типа построено из нейтральных составляющих, например, TiO_2 из $[TiO_{6/3}]^0$, $Al(OH)_3$ — из $[Al(OH)_{6/2}]^0$ и т. д. Ионообменные свойства таких нейтральных каркасов определяются поверхностными комплексами металла (Ti, Al), координационная сфера которого достраивается за счет присоединения молекул H_2O (иногда с последующей диссоциацией $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$), анионов и катионов раствора, которые и определяют суммарный заряд поверхности.

Таким образом, и органические, и неорганические иониты — полимерные соединения. У первых активные группы (остатки кислот и оснований) присоединяются к полимерному каркасу, а у вторых «активные группы» могут быть составляющими самого полимерного каркаса. Характерно, что в кристаллических решетках противоионы компенсируют заряд не одной комплексной группировки, а нескольких, поэтому можно говорить о координационном числе комплексных составляющих относительно противоионов. В случае неорганических ионитов термин *активный центр* предпочтителен термину «активная группа».

Следует отметить, что для объяснения ионообменных свойств оксигидратных сорбентов часто привлекается схема диссоциации М—ОН-групп по кислотному или основному механизму, предложенная в «дорентгеноструктурный» период в конце прошлого века, для объяснения амфотерности оксидов и гидроксидов. Схема не учитывает комплексный характер оксигидратных соединений, многочисленны примеры несоответствия между ионообменной емкостью и количеством ОН-групп.

Одна из основных физико-химических характеристик любого ионита — его *обменная емкость* или *обменная способность*. Количество активных групп, определяющих максимальную обменную емкость, в данном ионите всегда постоянно, но их способ-

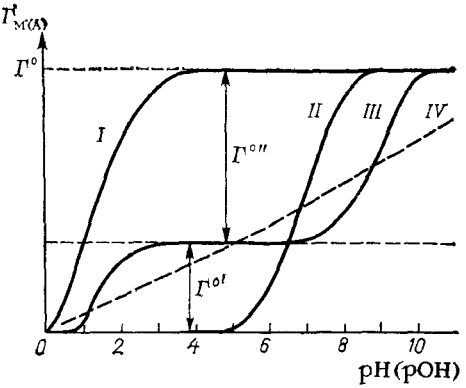


Рис. XI. 1. Зависимость обменной емкости от pH (pOH) для ионитов различных типов.

ность к обмену зависит от природы групп, а также от типа и концентрации в растворе обменивающихся ионов. По этой причине величина емкости будет неопределенной, если не указаны условия, при которых она измерена. *Массовая* обменная емкость Γ_M — это количество эквивалентов (экв) данного иона M^{z+}, поглощенного 1 кг ионита (экв/кг или мэкв/г), находящегося в равновесии с раствором, имеющим определенную концентрацию (активность) этого иона и H^+-ионов. *Объемная* обменная емкость — это число мэкв иона, поглощенных 1 $см^3$ набухшего ионообменного материала. Если все способные к обмену ионы ионита замещены ионом M, то обменная емкость называется *полной* (предельной) Γ^0_M.

Поскольку иониты обладают кислотными или основными свойствами, то при обмене в водных растворах очень большое значение имеет pH среды. В основу предложенной Никольским классификации ионитов, положена зависимость обменной способности от pH.

I тип: иониты, проявляющие свойства сильных кислот или сильных оснований.

Катиониты этого типа характеризуются легкостью вытеснения из них H^+-ионов различными другими катионами. Если графически изобразить Γ_M — количество поглощенных катионитом ионов металла M при постоянной концентрации их в растворе, в зависимости от pH равновесного раствора, то получится кривая *I*, изображенная на рис. XI. 1.

Обменная способность катионитов *I* типа по отношению к ионам металла M^{z+} (Γ_M) быстро возрастает с ростом pH раствора и уже при малых значениях pH достигает предела Γ^0_M, когда практически все H^+-ионы вытеснены из ионита ионами M. При дальнейшем возрастании pH обменная способность остается постоянной (равной Γ^0_M).

Аниониты этого типа характеризуются легкостью обмена ионов OH^- на анионы различных кислот. Графически зависимость обменной способности (Γ_A) анионита *I* типа (по отношению к какому-либо аниону A) от pOH должна выражаться той же кривой (см. рис. XI. 1), если по оси абсцисс вместо pH отложить pOH. Положение кривой *I* несколько смещается в горизонтальном направлении при изменении концентрации в равновесном растворе ионов M^{z+} (или A^{z-}).

Примером ионитов *I* типа могут служить катиониты, содержащие сульфогруппы, и аниониты с группами четвертичного аммониевого основания.

II тип: иониты, проявляющие свойства слабых кислот или оснований.

Обменная способность Γ_M монофункциональных катионитов этого типа при низких значениях pH незначительна. При более высоких значениях pH обменная способность такого катионита начинает быстро возрастать, достигая предельного значения Γ_M^0. Таким образом, изменение обменной способности Γ_M катионитов этого типа от нуля до Γ_M^0 происходит в довольно узкой области pH (см. рис. XI. 1, кривая *II*). Положение этой области зависит от концентрации иона M^{z+} и природы ионита: чем слабее выражены его кислотные свойства, тем более высоким значениям pH соответствует подъем кривой.

Монофункциональные аниониты этого типа характеризуются тем, что при низких значениях pOH (т. е. высоких значениях pH) анионы кислот почти не поглощаются и не вытесняют OH^--ионов. При более высоких значениях pOH обменная способность анионита в узком интервале pOH возрастает и достигает предельного значения Γ_A^0 (кривая *II*). У анионитов, аналогично катионитам, положение области возрастания Γ_A зависит от силы анионита как основания: чем более слабым основанием является анионит, тем более кислым растворам соответствует эта область.

В катионитах *II* типа могут быть активные группы, характерные для слабых кислот, например, —COOH, —OH и др. Аниониты *II* типа могут содержать активные группы $—NH_3^+$, или $=NH_2^+$, или $\equiv NH^+$.

III тип: иониты смешанного типа, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот или оснований.

Зависимость обменной способности Γ_M (Γ_A) таких ионитов от pH (pOH) изображается кривой *III*. При низких значениях pH (pOH) идет обмен катионов металлов (анионов кислот) на ионы $H^+(OH^-)$, соответствующие сильной кислоте (основанию). При более высоких значениях pH (pOH) начинается обмен ионов $H^+(OH^-)$, соответствующих слабой кислоте (основанию).

Иониты этого типа имеют два предельных значения обменной способности: $\Gamma_M^{0\prime}$ и $\Gamma_M^{0\prime\prime}$. Величина $\Gamma_M^{0\prime}$ представляет собой ту обменную емкость ионита, которая обусловлена присутствием в нем сильнокислотных или сильноосновных групп; $\Gamma_M^{0\prime\prime} = \Gamma_M^0 - \Gamma_M^{0\prime}$ представляет собой ту обменную емкость ионита, которая обусловлена присутствием какой-либо из групп, характерных для слабой кислоты (основания).

Примерами ионитов *III*-типа могут служить некоторые сульфофеноловые смолы, содержащие группы —OH и $—SO_3H$, и аниониты, содержащие, например, группы $\equiv NH^+$ и $\equiv N^+$.

IV тип: иониты, обменная способность которых непрерывно возрастает по мере повышения pH (для катионитов) или pOH (для анионитов) в широком интервале их значений (кривая *IV*).

Такие иониты ведут себя подобно смеси многих кислот или оснований различной силы (например, подобно универсальным буферным смесям). У ионитов *IV* типа часто нельзя бывает определить предельное значение обменной способности, так как даже при очень высоких значениях pH (pOH) обменная способность их продолжает изменяться.

Типичные примеры ионитов *IV* типа — почвы, глины, некоторые синтетические неорганические иониты. Особенностью ионитов *IV* типа является то, что их обменная способность изменяется постепенно в широком интервале pH. Иными словами, эти иониты проявляют буферные свойства в очень широкой области значения pH. Например, чернозем обладает большой буферностью во всем исследованном интервале pH (от 3 до 13), в то время как иониты *I* и *II* типов проявляют буферные свойства на протяжении 2—3 единиц pH.

К какому из четырех типов принадлежит ионит, можно определить, построив по экспериментальным данным график зависимости обменной способности ионита от pH.

Все кривые типа *I—III* (рис. XI. 1) смещаются в горизонтальном направлении при изменении природы обменивающегося иона M в разной степени в зависимости от селективности ионита к этим ионам. Для некоторых ионитов, обладающих особенно резко выраженной селективностью к какому-либо иону раствора, это смещение может быть очень значительным. Так, для некоторых неорганических ионитов характер зависимости Γ_M от pH может изменяться от *I* до *II* типа для разных систем $H^+ — M^{z+}$ противоионов.

XI.2. ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

В 1939 г. было установлено* на примере обмена катионов на катионитах, что независимо от того, протекает обмен на поверхности частиц или во всем объеме ионита, процесс обмена ионов A и B, имеющих заряды z_A и z_B:

$$z_B A^{z_A+} + z_A \overline{B}^{z_B+} \rightleftarrows z_B \overline{A}^{z_A+} + z_A B^{z_B+} \qquad \text{(XI. 1)}$$

описывается *уравнением изотермы обмена ионов* (в общем виде)

$$\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \lg a_A^{1/z_A}}\right)_{a_B} = -\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \lg a_B^{1/z_B}}\right)_{a_A}, \qquad \text{(XI. 2)}$$

где A^{z_A+} и B^{z_B+} — ионы в растворе; $\overline{A}^{z_A+}$ и $\overline{B}^{z_B+}$ — ионы в твердой фазе, a_A и a_B — активности ионов A^{z_A+} и B^{z_B+} в растворе.

---

* *Никольский Б. П., Парамонова В. И.* — Усп. хим.; 1939, т. 8, № 10, с. 1535—1565.

Общее решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$\Gamma_A = f\left(a_A^{1/z_A}/a_B^{1/z_B}\right) \quad \text{или} \quad a_A^{1/z_A}/a_B^{1/z_B} = f'(\Gamma_A). \qquad (XI.3)$$

Одно из основных положений, следующих из общего уравнения, состоит в том, что обменная способность ионита по отношению к одному из ионов является функцией не абсолютной концентрации ионов в растворе, а отношения активностей пары ионов, участвующих в обмене, в степенях, обратных валентностям. При обмене равновалентных ионов состав твердой фазы не изменяется с разбавлением раствора, если соотношение концентраций (активностей) ионов в растворе остается постоянным. При обмене разновалентных ионов относительное количество ионов более высокого заряда в твердой фазе будет возрастать с разбавлением раствора.

Уравнения (XI. 2) и (XI. 3) справедливы для любых типов ионообменников. Ограничивающей предпосылкой при выводе этих уравнений является *предположение об идеальности твердой* фазы. Строго говоря, вместо обменной способности следовало бы писать активность ионов в твердой фазе. Из уравнения (XI. 3) следует, что a_A, a_B и Γ_A должны быть связаны между собой:

$$\lg a_B = (z_B/z_A)\lg a_A + \varphi(\Gamma_A), \qquad (XI.4)$$

где $\varphi(\Gamma_A)$ — некоторая функция от Γ_A.

Уравнение (XI. 4) справедливо для обмена любой пары ионов. В частном случае, когда одним из обменивающихся ионов является ион H^+, уравнение (XI. 4) принимает следующий вид:

$$pH = (-1/z_A)\lg a_A + \varphi'(\Gamma_A) \qquad (XI.5)$$

и при $\Gamma_A = \text{const}$:

$$(\partial\, pH/\partial \lg a_A)_{\Gamma_A} = -1/z_A.$$

Наклон прямой, выражающей зависимость pH раствора от $\lg a_A$ любого катиона в равновесном растворе при постоянном количестве поглощенных ионов ($\Gamma_A = \text{const}$) определяется зарядом данного катиона.

Из уравнения (XI. 5) следует также, что при одном и том же значении Γ_A двум различным активностям катиона A (a'_A и a''_A) будут соответствовать два равновесных значений pH, связанные соотношением:

$$pH'' - pH' = (1/z_A)\lg(a'_A/a''_A).$$

Для монофункциональных ионитов уравнение (XI. 3) принимает при некоторых условиях форму закона действующих масс*, для реакции (XI. 1) оно может быть записано следующим об-

* Вывод закона действующих масс для гетерогенной реакции (XI. 1) не отличается от вывода для гомогенной реакции.

разом:

$$K_a = \Gamma_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B} / \Gamma_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}, \qquad (XI.6)$$

где K_a — константа равновесия реакции обмена (XI. 1), точнее кажущаяся *константа обмена.*

Главные условия применимости уравнения (XI. 6) таковы:

равноценность всех связей каждого из двух обменивающихся ионов во всей массе ионита, что соблюдается при обмене ионов на монофункциональных ионитах *I* и *II* типов; A^{z_A+}- и A^{z_B+}-формы ионита образуют твердый раствор (идеальный);

независимость коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе ионита от степени обмена, т. е. от отношения Γ_A/Γ_B.

Тогда, когда обмен $A^{z_A+} - B^{z_B+}$ сопровождается фазовым превращением, т. е. A^{z_A+}- и B^{z_B+}-формы ионита представляют собой две самостоятельные фазы, а не твердый раствор, закон действующих масс дает: $a_B^{1/z_B}/a_A^{1/z_A} = \text{const}$, что отвечает «обмену ионов» при постоянном отношении активностей «обменивающихся» ионов в фазе раствора (появление двух фаз вместо одной соответствует уменьшению степеней свободы на единицу).

При расчете констант обмена отношение активностей отдельных ионов в растворе $a_B^{1/z_B}/a_A^{1/z_A}$ выражают обычно через средние активности соответствующих электролитов. Значение $a_B^{1/z_B}/a_A^{1/z_A}$ можно также найти экспериментально, измерив в растворе, равновесном с ионитом, разность потенциалов электродов, обратимых к ионам A^{z_A+} и B^{z_B+}: $B|B^{z_B+}$ и $A|A^{z_A+}$. Расчет проводится в соответствии с уравнением:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} 2{,}3 \lg \frac{a_B^{1/z_B}}{a_A^{1/z_A}},$$

где E — измеряемая э. д. с.; E° — разность стандартных потенциалов, которая может быть рассчитана по табличным данным или определена экстраполяцией экспериментальных данных.

Очевидно, что метод ограничен только набором имеющихся в настоящее время обратимых селективных электродов.

Во многих реальных случаях в процессе ионного обмена участвует более двух ионов, поэтому существенно важное значение имеет уравнение обмена *нескольких* ионов. Такое уравнение можно вывести в предположении о *независимости обмена* каждой пары ионов от присутствия в растворе других обменивающихся ионов. Для обмена с участием, например, трех ионов это предположение означает, что обмен какой-либо пары ионов должен подчиняться уравнению (XI. 6) также в присутствии третьего иона. При этом: $\Gamma^0 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$. Подставляя значения Γ_2 и Γ_3 из соответствующих уравнений типа (IX. 6) получаем для

случая обмена однозарядных ионов:

$$\Gamma^0 = \frac{\Gamma_1 a_2}{K_{1-2} a_1} + \frac{\Gamma_1 a_3}{K_{1-3} a_1} + \Gamma_1,$$

где K_{1-2} и K_{1-3} — константы обмена ионов 2 и 3 на ион 1.

Отсюда:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma^0}{1 + a_2/a_1 K_{1-2} + a_3/a_1 K_{1-3}}. \qquad \text{(XI. 7)}$$

Аналогично можно получить уравнение для расчета состава твердой фазы при любом числе обменивающихся ионов:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma^0}{1 + \sum_{i=2}^{n} a_i/a_1 K_{1-i}}, \qquad \text{(XI. 8)}$$

где i — любой обменивающийся ион; n — число ионов, участвующих в обмене.

Частным выражением *принципа независимости обмена* двух ионов в присутствии других обменивающихся ионов является соотношение между константами обмена отдельных пар ионов, которое для случая трех ионов имеет вид:

$$K_{1-2} = K_{1-3} K_{3-2}. \qquad \text{(XI. 9)}$$

Экспериментальная проверка уравнений обмена нескольких ионов показала, что, как правило, уравнениями (XI. 7)—(XI. 9) можно пользоваться при ионной силе $I \leqslant 0,1$.

В случае обмена нескольких систем разнозарядных ионов принцип расчета аналогичен, но требует решения более сложных уравнений.

Теория ионообменного равновесия Никольского первоначально была экспериментально проверена на таких малонабухающих ионитах, как силикагель, пермутиты, почва, глауконiты и другие, имеющих сравнительно небольшую обменную емкость.

Исследование ионообменных смол показало, что в общем случае константа обмена уравнения (XI. 6) является функцией степени замещения одного иона другим (состава ионита). Особенно четко эта зависимость проявляется для ионитов с высокой плотностью заряда, т. е. сильно сшитых органических ионитов с высокой обменной емкостью, а также для многих неорганических ионитов. Уравнения (XI. 3) и (XI. 6) применимы в умеренно концентрированных растворах (до 0,1—1 н.) к процессу обмена на ионитах, умеренно селективных относительно поглощаемого иона; при более высоких концентрациях появляются отклонения от простых зависимостей.

Эти отклонения могут быть связаны с взаимодействиями в твердой фазе между заряженными частицами всех типов, взаимодействием ионов с растворителем, а также с процессами переноса воды и необменной сорбции.

При формальном термодинамическом описании ионообменного равновесия эти факторы могут быть учтены введением в

термодинамическое уравнение (XI. 6) коэффициентов активности ионов в твердой фазе. Для расчета последних и термодинамических констант обмена в настоящее время широко применяют следующий метод, предложенный Дэвидсоном и Аргерзингером и независимо от них — Экедалем, Хёгфельдтом и Силленом.

Рассмотрим простейший случай обмена однозарядных ионов, не сопровождающегося переносом растворителя, необменной сорбцией, а также перестройкой полимерного каркаса:

$$A^+ + BR \rightleftharpoons B^+ + AR,$$

где A^+ и B^+ — однозарядные катионы электролита, имеющего общий одиозарядный анион X^- в растворе; AR и BR — компоненты фазы ионита, представляющей двухкомпонентный твердый раствор.

Термодинамическую константу обмена K можно выразить уравнением:

$$K = x_{AR}\gamma_{AR}a_{B^+}/x_{BR}\gamma_{BR}a_{A^+}$$

или

$$K = K_a\gamma_{AR}/\gamma_{BR}, \qquad \text{(XI. 10)}$$

где x_{BR} и x_{AR} — мол. доли компонентов в твердой фазе [$x_{AR} = \bar{n}_{A^+}/(\bar{n}_{A^+}+\bar{n}_{B^+})$, $\bar{n}$ — число моль]; γ_{AR} и γ_{BR} — коэффициенты активности компонентов твердого раствора.

За стандартные состояния при выборе единиц измерения коэффициентов активности γ_{BR} и γ_{AR} авторы метода выбирают ионит, содержащий только один сорт ионов ($\gamma_i = 1$ при $x_i = 1$).

Логарифмируя, а затем дифференцируя уравнение (XI. 10), получаем:

$$\ln K = \ln K_a + \ln \gamma_{AR} - \ln \gamma_{BR}; \qquad \text{(XI. 11)}$$

$$d\ln \gamma_{AR} - d\ln \gamma_{BR} = -d\ln K_a. \qquad \text{(XI. 12)}$$

Решая совместно уравнение (XI. 12) и уравнение Гиббса—Дюгема, примененное к твердой фазе:

$$x_{AR}\, d\ln \gamma_{AR} + x_{BR}\, d\ln \gamma_{BR} = 0$$

получаем:

$$d\ln \gamma_{AR} = -x_{BR}\, d\ln K_a; \qquad \text{(XI.13)} \qquad d\ln \gamma_{BR} = x_{AR}\, d\ln K_a. \qquad \text{(XI. 14)}$$

После интегрирования по частям уравнений (XI. 13) и (XI. 14) (пределы интегрированиия определяются переходом от чистой формы AR до чистой формы BR) получаем уравнения для расчета γ_{AR} и γ_{BR}:

$$\ln \gamma_{AR} = -(1 - x_{AR})\ln K_a + \int_{x_{AR}}^{1} \ln K_a\, dx_{AR}; \qquad \text{(XI. 15)}$$

$$\ln \gamma_{BR} = x_{AR}\ln K_a - \int_{0}^{x_{AR}} \ln K_a\, dx_{AR}. \qquad \text{(XI. 16)}$$

Подставляя полученные значения $\ln \gamma_{AR}$ и $\ln \gamma_{BR}$ из уравнений (XI. 15) и (XI. 16) в уравнение (XI. 11), сокращая подобные члены и объединяя два интеграла, приходим к конечному уравнению для расчета термодинамической константы обмена:

$$\ln K = \int_0^1 \ln K_a \, dx_{AR}. \qquad \text{(XI. 17)}$$

Уравнения (XI. 15)—(XI. 17) могут быть проинтегрированы графически по кривой зависимости $\ln K_a$ от x_{AR}. Метод предполагает экспериментальное определение K_a в широком интервале значений x_{AR}.

В дальнейшем метод расчета термодинамических констант обмена и коэффициентов активности компонентов твердого раствора ионита был распространен на случай обмена разнозарядных ионов, проведен учет переноса растворителя и необменной сорбции электролита.

Очевидно, что в любом случае метод не позволяет рассчитывать значения K на основании каких-либо характеристик ионита и требует исследования ионообменного равновесия.

При описании поведения *полифункциональных ионитов*, содержащих несколько сортов активных групп, отличающихся по химической природе, каждый тип групп должен быть охарактеризован своей константой обмена. В случае кристаллических неорганических ионитов, в которых имеется несколько кристаллографически неравноценных позиций противоионов, подход аналогичен.

Следует отметить, что локальные неоднородности распределения в полимерном каркасе сшивающего агента и активных групп могут приводить к проявлению энергетической неоднородности (полифункциональности) даже на химически монофункциональных ионитах, в предельном случае выражающейся в ступенчатом характере зависимости $\ln K_a$* от степени замещения и появлению так называемых S-образных изотерм обмена — зависимостей экв. доли одного из ионов ($\bar{x}_B$) в фазе ионита от экв. доли того же иона в растворе (x_B). Основные типы изотерм обмена приведены на рис. XI. 2. Энергетическая неоднородность проявляется также и в случае монофункциональных ионитов с идентичными позициями противоионов, но отличающихся высо-

* Здесь смысл величины K_a иной, чем был до сих пор. Раньше все ионы A (или B) в фазе ионита рассматривались как энергетически равноценные. В данном же случае эти ионы можно разделить на группы, внутри которых ионы равноценны, а в различных группах — неравноценны, так что для каждой группы существует своя константа обмена K_i. Общая же константа K_a, входящая далее в уравнение (XI. 18), уже не есть постоянная (константа). По этой причине далее она называется нами *коэффициентом равновесия*. В этом случае общая обменная емкость ионита Γ^0 складывается из емкостей отдельных групп $\Gamma^0 = \sum_i^n \Gamma_i^0$, где n — число групп. Уравнение обмена двух ионов имеет вид: $K_i = \Gamma_{iA} a_B / \Gamma_{iB} a_A$.

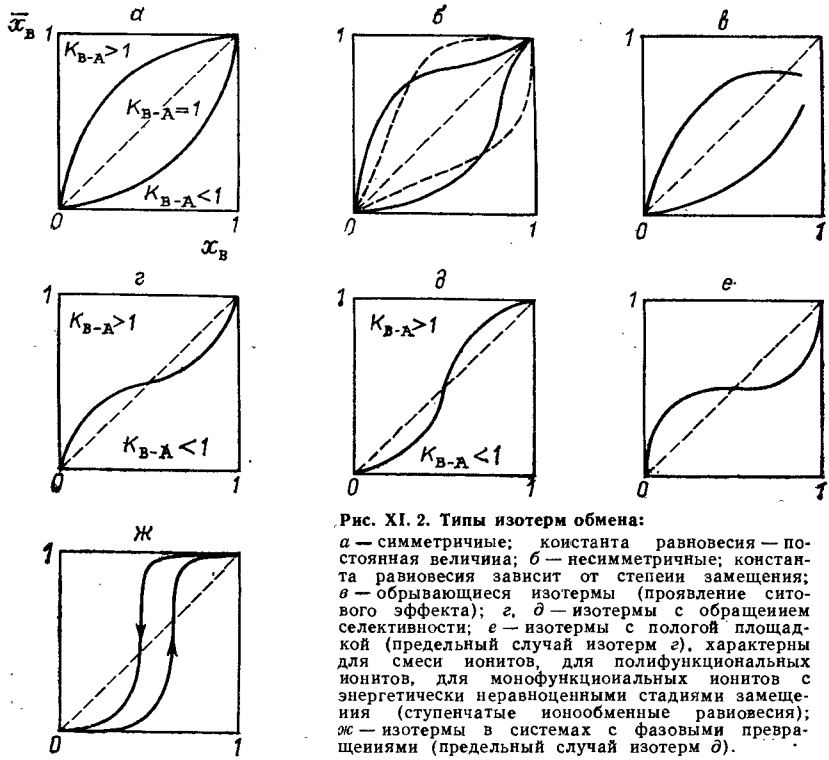


Рис. XI. 2. Типы изотерм обмена:
а — симметричные; константа равновесия — постоянная величина; *б* — несимметричные; константа равновесия зависит от степени замещения; *в* — обрывающиеся изотермы (проявление ситового эффекта); *г*, *д* — изотермы с обращением селективности; *е* — изотермы с пологой площадкой (предельный случай изотерм *г*), характерны для смеси ионитов, для полифункциональных ионитов, для монофункциональных ионитов с энергетически неравноценными стадиями замещения (ступенчатые ионообменные равновесия); *ж* — изотермы в системах с фазовыми превращениями (предельный случай изотерм *д*).

кой плотностью зарядов (высокая обменная емкость, малое набухание).

Проявление полифункциональности может быть описано в рамках двух моделей — полифункционального ионита (МПИ) и ступенчатого обмена (МСО).

Модель полифункционального ионита — это модель параллельных реакций на энергетически неравноценных активных группах (центрах). Суммарная реакция обмена однозарядных противоионов A^+ и B^+:

$$R_{(1)}A + B^+ \rightleftharpoons R_{(1)}B + A^+; \quad k'_1 = \Gamma_{(1)B}a_A/\Gamma_{(1)A}a_B;$$
$$R_{(2)}A + B^+ \rightleftharpoons R_{(2)}B + A^+: \quad k'_2 = \Gamma_{(2)B}a_A/\Gamma_{(2)A}a_B;$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$R_{(n)}A + B^+ \rightleftharpoons R_{(n)}B + A^+; \quad k'_n = \Gamma_{(n)B}a_A/\Gamma_{(n)A}a_B;$$

$$R_{(1)}A + R_{(2)}A + \ldots + R_{(n)}A + nB^+ \rightleftharpoons R_{(1)}B + R_{(2)}B + \ldots + R_{(n)}B + nA^+,$$

где R_i — символ полимерного каркаса с i-м типом активных групп (центров); k'_i — частные константы обмена i-го сорта групп; a_A, a_B — активности противоионов в растворе; $\Gamma_{(i)A}$, $\Gamma_{(i)B}$ — объемные емкости по i-му сорту групп.

Экспериментально определяемые обменные емкости Γ_B, Γ_A, Γ^0, экв. доля $\bar{x}_B$ и коэффициент равновесия K_a в случае МПИ равны:

$$\Gamma_B = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_{(i)B}; \quad \Gamma_A = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_{(i)A}; \quad \Gamma^0 = \Gamma_A + \Gamma_B = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i^0;$$

$$\bar{x}_B = \frac{\Gamma_B}{\Gamma^0} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{1 + (1/k_i')(1 - x_B)/x_B};$$

$$K_a = \frac{\sum_{i=1}^{n} k_i' \Gamma_i^0 / [1 + k_i' x_B/(1 - x_B)]}{\sum_{i=1}^{n} \Gamma_i^0 [1 + k_i' x_B/(1 - x_B)]}. \qquad \text{(XI. 18)}$$

Последние уравнения записаны при условии, что $\Gamma_i^0 = \Gamma_n^0/n$ и $a_A/a_B = x_A/x_B$.

МПИ позволяет описать линейные, криволинейные и ступенчатые зависимости $\ln K_a$ от $\bar{x}_B$. Поскольку для МПИ всегда $k_1' > k_2' > k_3' > \ldots > k_n'$ (обмен начинается на тех группах, для которых k_i' имеет большее значение), то в соответствии с этой моделью K_a может только убывать с увеличением x_B.

Соответственно, изотермы обмена идеальных полифункциональных ионитов $\bar{x}_B = f(x_B)$ могут иметь точку перегиба и пологий участок, положение которых относительно оси x_B связано с реализацией обменной емкости по группам, для которых $10^{-3} \leqslant k' \leqslant 10^3$ при условии, что $k_1' > k_2' > k_3' > \ldots > k_n'$.

Для разных систем противоионов положение на изотермах таких пологих участков должно отличаться на значение Γ_i^0.

В случае монофункциональных ионитов с высокой плотностью заряда более точно физическую сущность обмена отражает модель ступенчатого обмена ионов (МСО).

Модель ступенчатого обмена — это модель последовательных реакций, согласно которой каждая последующая реакция (стадия) может реализовываться только вслед за предыдущей. В МСО ионит рассматривают как соединение BA_n, где n соответствует числу последовательных стадий замещения. Суммарная реакция обмена однозарядных ионов записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
RA_n + B^+ &\rightleftharpoons RA_{n-1}B + A^+; \quad k_1 = b_1 a_A / b_0 a_B; \\
RA_{n-1}B + B^+ &\rightleftharpoons RA_{n-2}B_2 + A^+; \quad k_2 = b_2 a_A / b_1 a_B; \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
RAB_{n-1} + B^+ &\rightleftharpoons RB_n + A^+; \quad k_n = b_n a_A / b_{n-1} a_B \\
\hline
RA_n + nB^+ &\rightleftharpoons RB_n + nA^+,
\end{aligned} \qquad \text{(XI. 19)}$$

где k_i — ступенчатые константы обмена; b_0, b_1, b_2, ..., b_n — содержания в ионите (ммоль/г) одной из форм ступенчатого превращения, причем нижний индекс соответствует числу ионов B^+ в формуле $RA_{n-1}B_i$ ($i = 0, 1, 2, \ldots n$).

Очевидно, что

$$\Gamma_B = b_1 + 2b_2 + 3b_3 + \ldots + nb_n;$$
$$\Gamma_A = nb_0 + (n-1)\,b_1 + (n-2)\,b_2 + \ldots + b_{n-1}; \qquad \text{(XI. 20)}$$
$$\Gamma^0 = n\,(b_0 + b_1 + b_2 + \ldots + b_n).$$

Решая совместно уравнения (XI. 19), выражающие условия ступенчатого равновесия, и (XI. 20) — условия материального баланса в фазе ионита, можно получить выражения для экспериментально определяемых $\bar{x}_B$ и K_a:

$$\bar{x}_B = \frac{1}{n}\,\frac{X_B k_1 + 2X_B^2 k_1 k_2 + \ldots + nX_B^n \prod_{i=1}^{n} k_i}{1 + X_B k_1 + X_B^2 k_1 k_2 + \ldots + X_B^n \prod_{i=1}^{n} k_i};$$

$$K_a = \frac{k_1 + 2X_B k_1 k_2 + 3X_B^2 k_1 k_2^n k_3 + nX_B^{n-1} \prod_{i=1}^{n} k_i}{n + (n-1)\,X_B k_1 + (n-2)\,X_B^2 k_1 k_2 + \ldots + X_B^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} k_i}, \qquad \text{(XI. 21)}$$

где $X_B = x_B/(1 - x_B)$.

Важная особенность МСО, следующая из физических посылок модели, — принципиальная допустимость любых последовательностей значений ступенчатых констант обмена:

$$k_1 > k_2 > k_3 > \ldots > k_n;$$
$$k_1 < k_2 < k_3 < \ldots < k_n,$$
$$k_1 = k_2 = k_3 = \ldots = k_n.$$

В соответствии с уравнением (XI. 21) первой последовательности должно отвечать уменьшение K_a с ростом $\bar{x}_B$, а второй и третьей — увеличение K_a с ростом $\bar{x}_B$. При определенных соотношениях значений k_i и при условии, что $n \geqslant 3$, возможны экстремальные значения K_a.

В заключение следует отметить, что важную роль в осмыслении природы селективности ионного обмена сыграли развитые в 50-е гг. модельные представления, построенные на аналогиях системы ионит — раствор с уже изученными ранее системами: осмотическими ячейками, мембранным равновесием (Бауман и Эйхгорн, Грегор), концентрированными растворами электролитов (Глюкауф), растворами линейных полиэлектролитов (Райс и Гаррис, Качальский).

XI. 3. ОБМЕН ИОНОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Практическое применение ионный обмен и иониты нашли при решении таких важных задач, как обессоливание, замена одного иона на другой (ионообменный синтез), разделение сложных смесей с целью очистки, анализа или препаративного выделения тех или иных веществ (ионообменная хроматография).

Обмен ионов проводят, как правило, в динамических условиях, которые обеспечивают более полное протекание процесса замещения, чем статические условия. Для этой цели используют колонки, заполненные зерненым ионитом. Через колонку фильтруют раствор до «проскока» поглощаемых ионов или до полного насыщения слоя ионита ими. Поглощенные ионы затем могут быть вымыты — *элюированы* — из колонки подходящим вытеснителем — *элюентом*. Рассмотрим простейший случай работы ионообменной колонки: через слой ионита, насыщенного противоионами A^+, фильтруется раствор, содержащий ионы B^+ такого же заряда. При прохождении первых порций раствора в верхнем слое происходит обмен ионов A^+ на ионы B^+ и обедненный ионами B^+ раствор движется вниз; в это же время свежие порции раствора поступают в верхнюю часть колонки. Оставшиеся в протекающем растворе ионы B^+ поглощаются следующим слоем, и вытекающий раствор содержит только ионы A^+ в концентрации, равной исходной концентрации фильтруемого раствора, благодаря эквивалентности обмена.

В результате прохождения некоторого объема раствора верхняя часть колонки (рис. XI. 3) полностью насыщается ионами B^+ — *верхняя зона*); в средней части колонки ионит содержит одновременно ионы A^+ и B^+ — *переходная зона*, а нижняя часть остается насыщенной только ионами A^+ — *нижняя зона*. При дальнейшем протекании раствора переходная зона, двигаясь вдоль колонки, образует *фронт* — область, где концентрация ионов B^+ более или менее резко уменьшается до нуля. Фронт называют острым, если концентрация ионов в этой зоне меняется резко — от некоторого конечного значения до нуля. Ширина переходной зоны характеризует остроту фронта ионов B^+, которая определяется состоянием равновесия и кинетикой ионообменного процесса. Зоны могут быть симметричными и несимметричными (один фронт размыт, другой — острый). Форма зоны определяется характером равновесного распределения ионов между фазами ионита и раствора. Влияние равновесного фактора на остроту фронта переходной зоны связано с типом изотермы обмена, т. е. зависимости концентрации иона в ионите от концентрации его в растворе (см. рис. XI. 2).

Тип изотермы определяется селективностью ионита, количественным выражением которой является константа обмена K_{B-A}. В простейшем случае (рис. XI. 2, *а*) изотерма обмена может быть линейной ($K_{B-A} = 1$), выпуклой ($K_{B-A} < 1$) или вогнутой

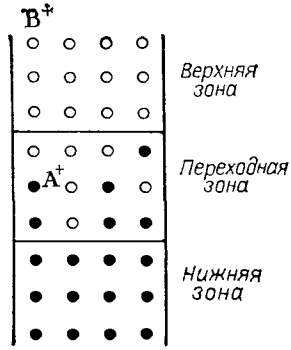


Рис. XI. 3. Схема процесса обмена ионов в колонке.

($K_{B-A} > 1$) относительно оси абсцисс. Вогнутая относительно оси абсцисс изотерма ($K_{B-A} > 1$) означает, что ионы B^+ более избирательно поглощаются ионитом по сравнению с ионами A^+. В этом случае фронт ионов B^+ становится резким, поскольку те ионы B^+, которые оказываются впереди фронта, сразу же задерживаются ионитом за счет повышенной избирательности ионита к ним. В случае выпуклой изотермы обмена ($K_{B-A} < 1$) ионит обладает большей избирательностью к ионам A^+ по сравнению с ионами B^+, в результате чего фронт ионов B^+ постепенно размывается, т. е. переходная зона расширяется.

Если вести процесс так, чтобы скорость обмена была достаточно высокой, т. е. переходная зона находилась бы как можно ближе к равновесному состоянию, то работа ионообменной колонки однозначно может определяться ионообменным равновесием. Достижению последнего способствуют малые размеры зерен ионита, низкая скорость протекания раствора, повышенная температура. В общем случае при полном описании работы ионообменной колонки нужно учитывать кинетику ионообменного процесса и продольную диффузию (диффузия в направлении оси колонки). Разработка теории процессов в проточных колонках — достаточно сложная задача, и в настоящее время имеются только приближенные методы расчета работы ионита в динамических условиях.

Экспериментальными характеристиками работы ионита в динамических условиях являются *выходные кривые*, показывающие графическую зависимость концентрации компонентов в фильтрате от объема прошедшего через колонку раствора. Для получения выходных кривых раствор пропускают с заданной скоростью через колонку, отбирают равные объемы фильтрата (с помощью автоматического коллектора или вручную) и в них определяют концентрации соответствующих компонентов (ионов). В качестве примера рассмотрим выходные кривые для процесса обмена ионов A^+ на ионы B^+. При этом раствор электролита (например, NaCl) пропускают с постоянной скоростью через колонку с ионитом (катионитом), насыщенным ионами A^+ (например, H^+). На рис. XI. 4 изображены получаемые для этого процесса выходные кривые. По оси ординат отложена концентрация ионов A^+ и B^+, по оси абсцисс — объем v пропущенного через колонку раствора. Как видно из рис. XI. 4, проскок иона B^+ — появление в фильтрате иона-вытеснителя — наступает в точке G, затем кривая в соответствии с равновесными и кинетическими характеристиками процесса круто или полого поднимается вверх, и полное вытеснение ионов A^+ наступает в точке

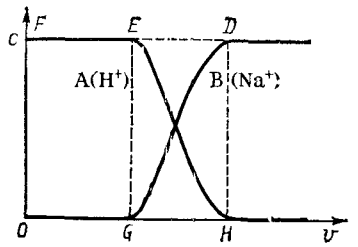


Рис. XI. 4. Выходные кривые при обмене двух ионов A — B.

D *. Вследствие эквивалентности процесса обмена ионов A^+ и B^- выходные кривые для обоих ионов симметричны. Выходная кривая любого иона позволяет графически определить динамическую обменную емкость ионита до проскока и до полного насыщения ионами B^+. Первая определяется площадью $OGEF$, а вторая — площадью $OGDF$. Обе величины выражаются в мэкв/г воздушно-сухого ионита. Нужно отметить, что вид выходной кривой зависит от факторов, определяющих работу слоя ионита в динамических условиях, т. е. от природы и структуры ионита и обменивающихся ионов, размеров колонки, скорости пропускания раствора, концентрации исходного раствора, температуры, зернения ионита.

Рассмотренный процесс пропускания через ионообменную колонку раствора, содержащего один сорт ионов, представляет наиболее простой, но практически важный случай ионного обмена в колонках. Этот процесс используют для замены в растворе одного иона другим, например, ионов Ca^{2+} ионами Na^+ при умягчении воды, для извлечения и концентрирования металлов, для разделения электролита и неэлектролита. Более общий случай применения ионитов в колонках — разделение двух и большего числа ионов. Такого рода процессы осуществляются с помощью *ионообменной хроматографии.*

Ионообменная хроматография — один из видов хроматографического анализа, основы которого были созданы в 1903—1906 гг. Цветом первоначально с целью разделения пигментов группы хлорофилла. Современная хроматография — это метод разделения веществ (молекул или ионов), основанный на различиях в скорости переноса растворенных веществ в системе двух фаз, одна из которых подвижна; компоненты перемещаются через систему только находясь в подвижной фазе, в направлении ее движения. Компоненты, распределяющиеся предпочтительно в неподвижной фазе, двигаются медленнее компонентов, находящихся в основном в подвижной фазе. Таким образом, различия в равновесном распределении компонентов между двумя фазами и в кинетике обмена обуславливают различия в линейных скоростях движения компонентов и в конечном счете ведут к их разделению.

В зависимости от физико-химической природы взаимодействия разделяемых веществ между подвижной и неподвижной

---

* Следует отметить, что положение точек G и D несколько условно и зависит от чувствительности аналитических методов обнаружения ионов A^+ и B^+, а также требуемой степени чистоты растворов, получаемых на выходе из колонки.

фазами, различают следующие наиболее важные виды хроматографии:

ионообменная — в основе лежит процесс стехиометрического обмена ионов;

адсорбционная — в основе лежат явления молекулярной адсорбции, подчиняющейся *уравнению Лэнгмюра* (или *Фрейндлиха*);

распределительная (и ее разновидность — *экстракционная*) — основана на различии в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами;

осадочная — использует для разделения веществ различную растворимость осадков, которые образуются при взаимодействии ионов хроматографируемого раствора с осадителем, нанесенным на высокодисперсное вещество — *инертный носитель*;

гель-хроматография (*эксклюзионная*, *гель-проникающая*), применяемая для разделения молекул, отличающихся по размерам, основана на молекулярно-ситовых эффектах при движении разделяемых веществ через гелеобразную или жесткую пористую неподвижную фазу, обладающей сложной структурой. Чем меньше размер молекул и доступнее для них поры неподвижной фазы, тем больше скорость их движения;

лигандная (*лигандообменная*) — основана на разделении молекул, способных образовывать комплексы с поглощенными катионами металла (противоионами) в фазе ионита;

аффинная (*биоаффинная*, *биоспецифическая*) — может рассматриваться как частный случай лигандной хроматографии; она основана на специфических и обратимых взаимодействиях, свойственных биологическим системам; аффинные лиганды, закрепленные ковалентно на неподвижной фазе, специфически взаимодействуют с веществами, обладающими сродством к выбранному аффианту.

Перечисленные виды хроматографии относятся к *жидкостной* хроматографии (подвижная фаза — жидкость). Кроме этого, существует *газовая* хроматография, в которой подвижной фазой является газовая, а неподвижная фаза может быть твердой или жидкой.

По геометрии хроматографической системы различают *колоночную* хроматографию и *плоскостную*. К последней относится *бумажная* хроматография, являющаяся разновидностью распределительной, в которой роль неподвижной фазы играет вода, сорбнрованная волокнами целлюлозы. К плоскостной также относят и *тонкослойную* хроматографию, в которой могут быть реализованы все виды хроматографии, но неподвижная фаза представляет тонкий слой (закрепленный или не закрепленный) на пластине из инертного материала.

Ионообменная хроматография нашла широкое применение в химическом анализе, в препаративной неорганической и органической химии. В частности, ее используют для выделения и идентификации трансурановых элементов, обогащения изотопов. Та-

кие уникальные возможности ионообменной хроматографии достигаются особыми приемами проведения хроматографического процесса. В зависимости от способа, с помощью которого проводится хроматографическое разделение, различают *фронтальную*, *вытеснительную* и *элюентную* ионообменные хроматографии. Кроме того, при разделении близких по химической природе ионов применяют метод так называемой ионообменной хроматографии с использованием комплексообразования.

При *фронтальной* хроматографии процесс проводят следующим образом. Раствор с разделяемыми ионами непрерывно подают в верхнюю часть колонки до тех пор, пока концентрация его на выходе не станет одинаковой с концентрацией исходного раствора; фильтрат на выходе из колонки собирают равными порциями. В каждой порции фильтрата определяют концентрацию разделяемых ионов. По этим данным строят выходные кривые в координатах $c = f(v)$, реже — в координатах $c = f(t)$. В качестве примера рассмотрим разделение двух ионов (B и C) на колонке с ионитом, насыщенным ионами A, причем селективность ионита к ионам соответствует ряду $C > B > A$. При этих условиях первыми на выходе колонки появляются ионы A, затем ионы B и последними ионы C. Как только весь слой ионита придет в равновесие с раствором, из колонки начнет вытекать раствор, неизменный по составу. Выходные кривые, соответствующие фронтальному разделению, схематически представлены на рис. XI. 5, *а*. На оси ординат нанесена относительная концентрация c_i/c^0, где c^0 — исходная концентрация вытеснителя (ей равна суммарная концентрация обменивающихся ионов в растворе в течение всего процесса); c_i — концентрация i-го противоиона в растворе.

Из рис. XI. 5, *а* отчетливо видно, что первые порции вытекающего раствора до точки *а* содержат только ионы A, в точке *а* появляются ионы B, концентрация которых быстро достигает исходной (c^0) и в точке *с* появляется проскок ионов C. Между точками *b* и *с* фильтрат содержит только ионы B, т. е. в чистом виде при фронтальной хроматографии получают один из электролитов, катион (или, соответственно, анион) которого менее прочно связан с ионитом.

Рассмотрим разделение тех же ионов B и C на ионите, содержащем противоионы A, с помощью *вытеснительной ионообменной* хроматографии. В этом методе небольшую пробу исследуемого раствора вводят однократно в верхнюю часть колонки достаточной длины. При пропускании через слой ионита раствора-*вытеснителя*, который содержит ион D, обладающий значительно большим сродством к иониту, чем разделяемые ионы B и C, происходит разделение. Ионы D образуют острый фронт и вытесняют все другие ионы из верхних слоев колонки, которые располагаются в виде зон с самозаостряющимися фронтами, образующимися по тем же причинам, которые были рассмотреиы выше для случая обмена пары ионов. В вытекающем растворе

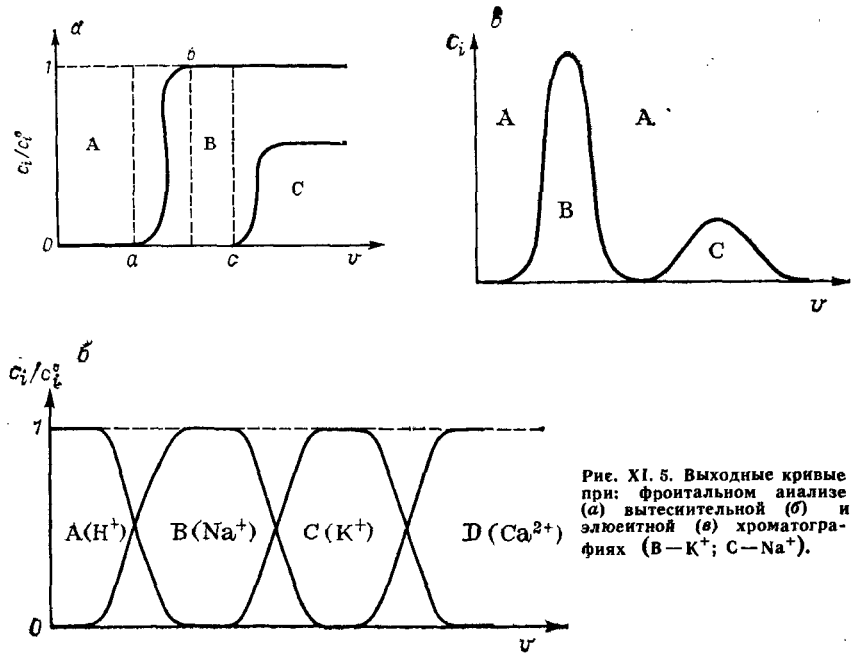


Рис. XI. 5. Выходные кривые при: фронтальном анализе (*а*) вытесинтельной (*б*) и элюентной (*в*) хроматографиях (B—K+; C—Na+).

ионы появляются в следующей последовательности: A, B, C, D. В реальных условиях из-за влияния кинетического фактора при малом различии селективности ионита к отдельным ионам наблюдается некоторое перекрывание зон. Получаемые в результате этого смешанные фракции могут быть повторно разделены. Примером вытеснительной хроматографии ионов может служить разделение смеси NaCl и KCl на H-форме сульфокатионита с использованием в качестве вытесняющего раствора $CaCl_2$. Полученные в этом случае выходные кривые (рис. XI. 5, *б*) иллюстрируют появление отдельных зон по мере пропускания раствора $CaCl_2$ через колонку, первоначально содержавшую в верхней части смешанную зону: ионы Na+ и K+. Вытеснительную хроматографию успешно применяют для препаративных целей.

При *элюентной* хроматографии разделяемые ионы (B и C) также вводят однократно в колонку, где они обмениваются с противоионами A ионита в верхней части колонки. Затем колонку промывают раствором, содержащим тот же ион A, которым насыщен ионит. Хотя ион A выбирают так, чтобы сродство его к иониту было меньше, чем у разделяемых ионов B и C, но при последовательном обновлении раствора ион A вытесняет разделяемые ионы и замещает их в ионите. Ионы B и C в процессе движения через колонку разделяются в соответствии с их сродством к иониту (B < C), но зоны не имеют острых фронтов. Каждая из них, помимо иона B или C, содержит ионы A.

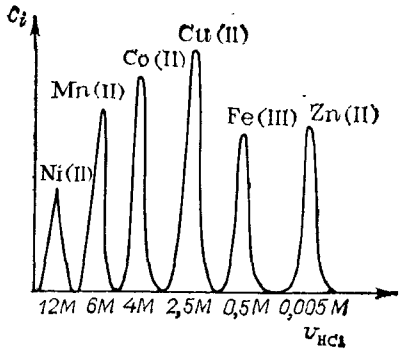


Рис. XI. 6. Выходные кривые при комплексообразующем вымывании.

В соответствии с теорией, учитывающей кинетику процесса, по мере движения через колонку зоны размываются. Когда зоны отдельных компонентов отделены друг от друга, этот метод удобен для аналитических целей. В качестве примера рассмотрим разделение ионов Na^+ и K^+ на катионообменной колонке (сульфокатионит в H^+-форме) с HCl в качестве элюирующего раствора. Выходная кривая для этого случая представлена на рис. XI. 5, *в*. Каждый компонент появляется в виде отдельной полосы, поскольку различие в селективности ионита к разделяемым ионам в этом случае выражено достаточно четко. Элюентная хроматография имеет наибольшее значение при разделении ионов, находящихся в растворе в небольших количествах.

Рассмотренные три способа не могут дать удовлетворительного результата, если ионы очень мало различаются по свойствам и поглощаются ионитом почти одинаково. В этом случае эффективного разделения можно достичь, применяя метод ионообменной хроматографии с *комплексообразователем*, дающим с разделяемыми ионами комплексные соединения различной прочности. Рассмотрим суть этого метода на примере разделения ионов редкоземельных элементов с применением лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Разделяемым катионам дают поглотиться в верхней части катионитовой колонки (сульфокатионит в NH_4- или H-формах). Затем через колонку пропускают растворы цитратного буферного раствора (лимонная кислота + гидроксид аммония), имеющие разные pH. При этом поглощаемые катионы образуют цитратные комплексные отрицательно заряженные анионы, прочность которых (и, следовательно, вымывание из катионитовой колонки) определяется pH и концентрацией цитратного буферного раствора. Так создаются условия для дифференциального вымывания поглощенных катионов. Чем прочнее образующийся комплексный анион, тем легче вымывается катион из колонки.

Та же цель достигается при разделении металлов в виде хлоридных комплексов по *методу Крауса* на анионитах (рис. XI. 6). Рассмотрим разделение малых количеств ионов тяжелых металлов (Ni, Mn, Fe, Cu, Co, Zn) на анионитовой колонке. В солянокислом растворе ионы этих металлов образуют хлоридные комплексы типа $[MCl_3]^-$, $[MCl_4]^{2-}$ прочность которых возрастает в ряду: Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II). Для малых концентраций иона металла величиной, определяющей рав-

новесное распределение комплексного аниона между ионитом и раствором, содержащим в большой концентрации ионы хлора (HCl), является коэффициент распределения*: $K_d = \Gamma_i/c_i$, где Γ_i — число ммоль иона, приходящееся на 1 г ионита; c_i — число ммоль иона в 1 см^3 раствора.

Коэффициенты распределения ионов тяжелых металлов на аниоиите изменяются с концентрацией комплексообразователя (HCl) и могут различаться для разных металлов в пределах нескольких десятков процентов. Это создает возможность эффективно разделять ионы тяжелых металлов. Разделяемую смесь в концентрированном растворе HCl вводят в верхнюю часть анионитовой колонки (анионит в Cl-форме) и вымывают ионы из анионита растворами HCl, концентрация которых подбирается в соответствии с заранее полученными кривыми зависимости коэффициентов распределения от молярности HCl.

XI. 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение физико-химических характеристик ионитов

При использовании ионитов для любого коикретного процесса ионного обмена обычно необходимо знать такие их свойства, как размер зерна, влажность, набухаемость и др.

Размер зерен ионита. Размер зерен — очень важный параметр для подбора наилучших условий работы ионита, так как он определяет скорость ионного обмена, гидравлическое сопротивление и степень взрыхления ионита при промывке методом противотока, равномерность заполнения хроматографической колонки неподвижной и подвижной фазами.

Фракционирование воздушно сухого ионита проводят на стандартном наборе сит (с поддоном), вставленных друг в друга в последовательности, отвечающей уменьшению диаметра отверстий. Ионит (100 г) помещают на верхнее сито, закрывают крышкой и просеивают с помощью аппарата для встряхивания или вручную. Через 10 мин сита открывают и взвешивают фракции на технических весах.

Ионообменные реакции проводят почти всегда в растворах, поэтому существенное значение имеет диаметр набухшего зерна. Его определяют методом мокрого ситового анализа, из результатов которого находят два основных показателя — эффективный размер зерна и коэффициент однородности. *Эффективный* размер зерна соответствует диаметру отверстий сита, задержи-

* Свойства коэффициента распределеиия могут быть установлеиы из уравнения (XI. 6). Если ионы А иаходятся в микрокоицентрации, а ионы В присутствуют в обеих фазах в большом избытке, то отиошение $a_B^{1/z_B}/\Gamma_B^{1/z_B}$ практически не изменяется; следовательно, постояиио и отношеиие $a_A^{1/z_A}/\Gamma_A^{1/z_A}$, т. е. в этих условиях равиовесие определяется постоянством K_d.

вающего 50 % от объема образца. *Коэффициент однородности* — это отношение диаметров отверстий сит, задерживающих 80 и 10 % от объема образца.

Определенное количество набухшего ионита (100 см³) помещают на сито, имеющее наибольший диаметр отверстий и расположенное над фарфоровой или эмалированной чашкой с водой. Затем сито несколько раз опускают и поднимают до удаления зерен, способных пройти через отверстия этого сита. Оставшиеся на сите зерна, смывая водой, аккуратно переносят в мерный цилиндр и измеряют объем полученной (самой крупной) фракции. Зерна, прошедшие через первое сито, помещают на следующее сито с меньшим диаметром отверстий и отделяют таким же способом, что и в первый раз, следующую фракцию и т. д. Объем отдельных фракций ионита рекомендуется определять в одном и том же цилиндре. Объем каждой фракции выражают в процентах от суммарного объема всех фракций.

Результаты изображают графически, откладывая суммарное количество ионита, прошедшего через данное сито (в г или см³), как функцию размера отверстий сит в мм. По экспериментальным точкам строят кривую и определяют интерполяцией по графику размер отверстий сита, через которое могло бы пройти 50 % общего количества ионита, т. е. эффективный размер зерна. Затем аналогичным путем определяют размеры отверстий сит, через которые могли бы пройти 10 и 80 % ионита, и рассчитывают коэффициент однородности. Более точные измерения размеров зерен ионита можно проводить методом визуальной микроскопии, микрофотографии.

Влажность. Ионит высушивают при 60—70 °С в течение 3—4 ч, а затем 24 ч держат на воздухе — получают воздушно-сухой ионит. Навеску последнего ($\approx$2 г) из средней пробы всыпают в предварительно просушенный и взвешенный бюкс. Затем бюкс с ионитом (крышка открыта) выдерживают до постоянной массы при 105—110 °С. Охлаждать бюкс следует закрытым. Содержание влаги рассчитывают по формуле:

$$w = [(g_1 - g_2)/(g_1 - g_0)]\,100\ \%,$$

где g_1, g_2 — массы бюкса с ионитом до и после высушивания; g_0 — масса бюкса.

Этот метод наиболее прост, но не всегда применим, так как многие иониты (аниониты, некоторые конденсационные смолы) химически разлагаются уже при $\approx$100 °С. В этом случае содержание воды можно определить при более низкой температуре — в вакууме, или выдерживая ионит до постоянной массы над водоотнимающими веществами (P_2O_5 и др.). Можно применять экстракционные методы, например, экстракцию воды из ионообменных смол диметилформамидом и др.

Термическая и химическая стойкости. Количественно термостойкость характеризуют уменьшением массы или изменением емкости ионита при нагревании его до определенной темпера-

туры в соответствующих условиях (вода, раствор, сухой вид). По окончании испытания определяют уменьшение массы ионита или изменение емкости. Следует отметить, что полимеризационные смолы более термостойки, чем конденсационные. Большой термостойкостью ($\gg 100$ °С) обладают многие неорганические иониты.

Для определения химической стойкости ионита навеску его заливают тем раствором, по отношению к которому испытывается ионит, и выдерживают ионит не менее 24 ч при постоянном встряхивании. Мерой химической нестойкости ионита могут служить уменьшение количества ионита, потеря емкости, переход в раствор веществ, входящих в состав ионита, изменение окраски раствора.

Сорбция воды и набухание. Набухание ионитов играет важную роль в ионном обмене: от него зависят такие факторы, как доступность ионогенных групп и скорость установления ионообменного равновесия. Изменение объема ионита — сжатие или расширение, связанные с сорбцией воды, необходимо учитывать при практическом применении ионитов: при заполнении колонок, при переводе ионита из одной ионной формы в другую.

К набуханию способны почти все ионообменные смолы и некоторые неорганические иониты.

Объемный метод определения набухания заключается в следующем. В мерный цилиндр насыпают сухие зерна ионита, отмечают объем v_1 и заливают ионит жидкостью, в которой надлежит определить набухание. Через 24 ч отмечают объем набухшего ионита v_2. Набухаемость выражают в процентах по отношению к объему, занимаемому сухим ионитом: $p = [(v_2 - v_1)/v_1]\ 100\ \%$.

Объемный метод определения набухания прост, но его целесообразно применять тогда, когда не требуется высокая точность, например, для предварительной характеристики набухания большого количества образцов.

Более точным методом определения объема ионита является пикнометрический, основанный на измерении плотностей ионита в сухом и набухшем состоянии. Для этой цели в пикнометр вместимостью 10—20 см^3 помещают пикнометрическую жидкость с известной плотностью и определяют вместимость пикнометра при выбранной температуре $v_п = g^0_п/\rho_п$, где $g^0_п$ — масса пикнометрической жидкости в пикнометре без ионита; $\rho_п$ — плотность пикнометрической жидкости.

Затем в тот же сухой пикнометр берут навеску ионита $g_и$ (влажного или сухого), заливают пикнометрической жидкостью до метки, выдерживают в термостате и взвешивают. Зная навеску ионита $g_и$ и массу пикнометрической жидкости $g_п$, рассчитывают объем ионита: $v_и = v_п - g_п/\rho_п$.

Пикнометрическая жидкость не должна вызывать набухания ионита, экстрагировать или смешиваться с растворителем, находящимся в фазе ионита. Для органических ионитов можно реко-

мендовать алифатические углеводороды, например октан (для определения плотности неорганических ионитов часто применяют также CCl_4).

Для определения поглощения воды широко применяют весовой метод. В тех случаях, когда сорбция воды вызывает пропорциональное набухание ионита, весовой метод применяют для характеристики набухания. Естественно, что метод не пригоден для характеристики набухания макропористых ионитов.

Один из вариантов этого метода следующий. Тигель Шотта заполняют жидкостью, в которой в дальнейшем будут определять набухание, а затем жидкость удаляют центрифугированием. Во взвешенный после центрифугирования тигель помещают навеску сухого ионита и заполняют жидкостью. Через 24 ч после набухания ионита, жидкость удаляют центрифугированием, а тигель с ионитом снова взвешивают. Расчет производят по уравнению:

$$p = [(g_2 - g_1)/g_1]\,100\ \%,$$

где g_1 — навеска сухого ионита; g_2 — масса набухшего ионита.

Работа 2. Кривые потенциометрического титрования ионитов

Реакция нейтрализации высокомолекулярных кислот (или оснований) складывается из двух реакций. Первая — гетерогенная реакция обмена ионов, обуславливающая зависимость хода кривых титрования от pH, концентрации и природы применяемого для титрования основания. Вторая реакция — собственно нейтрализация, протекающая в фазе раствора. Скорость суммарной реакции контролируется, как правило, скоростью процесса взаимодиффузии противоионов в фазе ионита или фазе раствора, поэтому при титровании иоиитов применяют метод отдельных навесок (проб), позволяющий контролировать pH во времени в каждой пробе (точке кривой титрования) вплоть до получения равновесного значения.

В остальном кривые титрования высокополимерных кислот и оснований аналогичны кривым титрования соответствующих растворимых мономерных кислот и оснований. Они позволяют определить тип и число активных групп ионита, получить зависимость обменной емкости от pH раствора и определить, к какому типу относится исследуемый ионит.

Кривые титрования ионитов обычно получают при постоянном солевом фоне. Постоянная концентрация солевого фона необходима потому, что обменная способность $\Gamma_м$ является функцией pH и концентрации обменного иона в растворе.

Навески воздушно-сухого ионита (катионит в H-форме, анионит в OH-форме) по 0,5 г помещают в банки (10—12 штук) с плотно закрывающимися пробками. Ионит взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Банки и пробки должны быть предварительно вымыты и высушены. После того, как все навески взяты, в банки наливают в различных соотно-

Таблица XI. 1. **Соотношение объемов растворов при титровании сульфокатионита ($Г^0 = 3$ мэкв/г, навеска ионита в пробе 0,5 г)**

Объем раствора 1 (1 н. NaCl), см³	Объемы растворов 2 или 3 (0,1 н. NaOH или HCl на 1 н. NaCl), см³	Объем раствора 1 (1 н. NaCl), см³	Объемы растворов 2 или 3 (0,1 н. NaOH или HCl на 1н. NaCl), см³
50	0	34,5	15,5
45	5	34	16
40	10	30	20
36	14	25	25
35,5	14,5	10	40
35	15	0	50

шениях растворы 1 (1 н. NaCl) и 2 (0,1 н. NaOH, приготовленный на 1 н. растворе NaCl) или растворы 1 и 3 (0,1 н. HCl, приготовленный на 1 н. растворе NaCl) с таким расчетом, чтобы суммариая концентрация хлорида натрия была постоянной и составляла, например, 1 моль/дм³. Суммарный объем в каждой банке должен быть постоянным (50 см³). Число проб и соотношение растворов определяется емкостью ионита. Например, если титруется сильнокислотный ионит с емкостью $Г^0 = 3$ мэкв/г (1,5 мэкв/0,5 г), то для достижения точки полной нейтрализации необходимо взять 15 см³ раствора 2 (содержащего 1,5 мэкв OH^-) и 35 см³ раствора 1. Для крутого участка кривой титрования вблизи точки эквивалентности необходимо больше точек, чем в буферной области. Примерное соотношение объемов растворов при титровании сульфокатионита с емкостью $Г^0 = 3$ мэкв/г приведено в табл. XI. 1. Если же титруется слабокислотный катионит, кривая титрования которого в широкой области pH ие имеет крутого подъема, то количества добавленной щелочи от пробы к пробе должны изменяться равномерно.

После того, как навески в банках залиты раствором, банки время от времени встряхивают и измеряют pH раствора, находившегося в контакте с ионитом. Обычно измерения производят с помощью стеклянного электрода. Если время установления ионообмеиного равновесия неизвестно заранее, то pH измеряют несколько раз до получения постоянного значения. Время установления равновесия разное для различных ионитов. В зависимости от pH оно изменяется от нескольких минут до нескольких суток. По полученным значениям pH строят график в координатах $pH = f(v, см^3)$ или $pH = f(c, мэкв)$, где v и c — объем или концентрация добавленных NaOH или HCl. На рис. XI. 7 изображены кривые титрования ионитов различных типов.

Для расчета графическим методом обменной емкости в зависимости от pH равновесного раствора снимают кривую титрования в отсутствие ионита. Для этого в чистые сухие банки наливают растворы 1, 2 и 3 в соотношениях, указанных в табл. XI. 2.

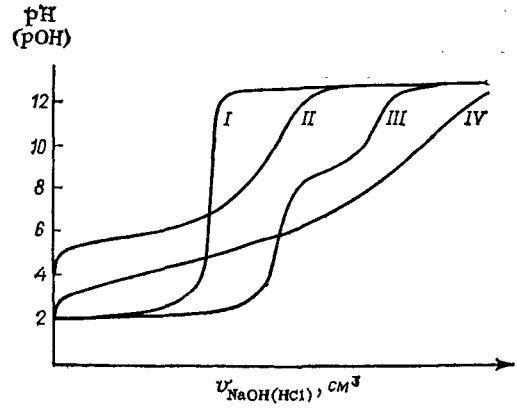


Рис. XI. 7. Кривые потенциометрического титрования ионитов различных типов (см. рис. XI. 1)

Перемешав содержимое банок, измеряют pH растворов и строят на том же графике кривую титрования «чистой соли».

Обменную способность ионита при равных pH определяют по смещению кривой титрования ионита относительно кривой титрования чистой соли. Расстояние между кривыми по оси абсцисс, выраженное в мэкв NaOH, равно обменной емкости 0,5 г смолы $Г_{Na}$ при данном pH, поскольку оно дает количество щелочи, которое нужно добавить в раствор с ионитом для того, чтобы нейтрализовать ионы H^+, вытесненные ионами Na^+.

Таблица XI. 2. **Соотношение объемов растворов при титровании без ионита**

Объем раствора 1 (1 н. NaCl), см³	Объем раствора 2 (0,1 н. NaOH на 1 н. NaCl), см³	Объем раствора 3 (0,1 н. HCl на 1 н. NaCl), см³	Объем раствора 1 (1 н. NaCl), см³	Объем раствора 2 (0,1 н. NaOH на 1 н. NaCl), см³	Объем раствора 3 (0,1 н. HCl на 1 н. NaCl), см³
50,0	0	0	49,9	0	0,1
49,9	0,1	0	49,5	0	0,5
49,5	0,5	0	49,0	0	1,0
49,0	1,0	0	45,0	0	5,0
45,0	5,0	0	40,0	0	10,0
40,0	10,0	0			

Следует отметить, что потенциометрический метод титрования дает достоверные результаты только в том случае, когда кроме обменного взаимодействия между ионитом и раствором не происходит других процессов, ведущих к изменению pH раствора (например, растворения ионита).

Работа 3. Определение обменной емкости

Следует различать предельную обменную емкость и обменную емкость в данных условиях, которая всегда меньше первой. Выбор метода определения предельной обменной емкости — в статических или динамических условиях — зависит от природы ионита.

В динамических условиях обычно поглощение ионов не доводят до равновесного значения, поэтому статическая и динами-

ческая емкости могут отличаться. Динамическую емкость определяют по выходным кривым (см. Работу 6). Статическую емкость в зависимости от pH равновесного раствора определяют с помощью кривых потенциометрического титрования.

Предельная обменная емкость ионитов любых типов. Навеску 1 г катионита в H-форме (анионит в OH-форме) заливают 100 см³ 0,1 н. раствора NaOH (HCl). После установления ионообменного равновесия титрованием аликвотной части равновесного раствора кислотой (щелочью) определяют количество непрореагировавшей щелочи (кислоты) и рассчитывают Γ^0.

Предельная обменная емкость сильнокислотного катионита. У сильнокислотных катионитов предельная обменная емкость реализуется уже в кислых растворах при pH $\geqslant 2$ (рис. XI. 1), поэтому в данном случае ее можно определять по растворам солей. Две тщательно вымытых, сухих воронки Шотта № 2 (колонки) с зажимами на концах закрепляют в штативе. В воронки помещают навески ионита (в H-форме) по 1 г (ионит взвешивают на аналитических весах в бюксе с точностью до 0,001 г), закрывают зажимы и наливают в воронки по 50 см³ 1 н. раствора хлорида металла (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ или другие — по указанию преподавателя). Затем воронки закрывают часовыми стеклами или пробками и оставляют ионит в контакте с раствором не менее 4 ч. На следующий день зажим открывают и сливают раствор в колбу Эрленмейра (для контроля установления равновесия ионит еще раз заливают исходным раствором хлорида на несколько часов). Затем фильтраты титруют 0,1 н. раствором NaOH, определяя тем самым количество ионов H^+, вытесненных из ионита ионами металла; значение (в мэкв/г) рассчитывают по формуле: $\Gamma^0 = v_{NaOH}c_{NaOH}/g$, где v_{NaOH} и c_{NaOH} — объем (в см³) и концентрация (в н.) раствора NaOH, пошедшего на титрование; g — навеска ионита, г.

Метод титрования ионообменной смолы в присутствии постоянной солевой добавки. Навеску катионита в H-форме массой 1—0,5 г помещают в сосуд и заливают 2 н. раствором NaCl (25 см³), включают мешалку и перемешивают в течение 1 ч. Затем вытесненные ионы H^+ оттитровывают постепенно 0,1 н. раствором NaOH до pH = 6. Контроль за pH ведется с помощью стеклянного электрода, находящегося в том же сосуде. Аналогичным путем можно определить емкость анионита в OH-форме* титрованием кислотой.

Этот метод применим к сильнокислотным катионитам и сильноосновным анионитам, для которых количество щелочи или кислоты, пошедшее на титрование, отнесенное к навеске ионита, характеризует полную обменную способность ионита. Для сла-

* В OH-форму сильноосновные аниониты следует переводить непосредственно перед определением обменной способности, так как сильноосновные аниониты способны к обмену с углекислотой воздуха.

бокислотных и слабоосновных ионитов используется метод определения обменной способности по кривым титрования (см. Работу 2).

Метод насыщения ионита из буферных растворов. Применим тогда, когда необходимо знать обменную способность ионита при определенном значении pH. Навеску катионита или анионита (1—5 г) помещают в колонку и приводят в равновесие с буферным раствором определенной ионной концентрации и заданным значением pH. Затем через колонку пропускают небольшое количество воды, достаточное для вымывания буферного раствора, задержанного на поверхности зерен ионита. После этого поглощенный ион вытесняют 0,5 н. раствором HCl (катионит) или NaOH (анионит) и определяют в фильтрате количество вытесненных ионов. Метод можно применять к любым ионитам, но следует учитывать скорость установления ионообменного равновесия.

Определение величин поглощения ионов из 0,1 н. растворов солей. Широко принятая характеристика сорбционной способности и селективности ионита — величина поглощения из 0,1 н. растворов солей. Это сравнительная характеристика ионитов при их предварительных исследованиях.

Одинаковые навески различных образцов ионитов заливают 0,1 н. раствором соли так, чтобы соотношение навески ионита (г) и объема раствора ($см^3$) было 1 : 100. После установления равновесия (для контроля ставят параллельные пробы, которые вскрывают через различные промежутки времени) определяют убыль сорбируемого катиона в растворе и рассчитывают значение поглощения (мэкв/г). Определение в равновесном растворе концентрации обменивающихся противоионов и коиона позволяет на этом этапе исследования судить об эквивалентности обмена и постоянстве (или изменении) концентрации коионов.

Методически наиболее просты определения величин поглощения на H-форме катионитов и OH-форме анионитов. Полученные таким способом обменные емкости в общем случае ниже предельной обменной емкости.

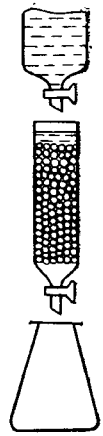
Работа 4. Определение коэффициента равновесия (кажущейся константы обмена) сильнокислотных ионитов

Общие понятия. Кажущаяся константа обмена ионов A и B, имеющих заряды z_A и z_B (см. реакцию XI. 1),

$$K_c = \Gamma_A^{1/z_A} c_B^{1/z_B} / \Gamma_B^{1/z_B} c_A^{1/z_A}$$

характеризует селективность ионита. Последняя зависит от таких факторов, как природа активной группы, степень сшивания (чем более сшита смола, тем большую селективность может проявить ионит), природа и размер обменивающихся ионов, заряд

Рис. XI. 8. Схема установки для определения предельной обменной емкости ионита.



ионов и концентрация раствора (с уменьшением концентрации раствора предпочтительно поглощается ион с большим зарядом). Иногда для разделения ионов используют так называемое *ионно-ситовое действие ионита*, обусловленное наличием в нем поперечных связей, из-за чего некоторые крупные органические и комплексные ионы поглощаются ионитом только частично (количество их определяется объемом полостей ионита) или совсем не поглощаются. Наиболее четко ситовой эффект проявляется на неорганических ионитах, в частности, на цеолитах и полевых шпатах, которые могут «отсеивать» даже сравнительно небольшие неорганические ионы. Иногда селективность поглощения какого-либо элемента можно изменить в ту или иную сторону, меняя его состояние добавкой в раствор комплексообразователя, изменением pH, переводом в коллоид.

Существуют динамические и статические методы определения кажущейся константы обмена.

Динамический метод. I. В общем случае этот метод заключается в том, что навески ионита (по 1 г) помещают в колонки (одна из них показана на рис. XI. 8), через которые пропускают растворы с разными отношениями концентраций обменивающихся ионов. Удобно брать, например, отношения концентраций ионов 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. При этом необходимо, чтобы ионная сила каждого из растворов оставалась постоянной и не превышала 0,1, так как при этих условиях отношение активностей обменивающихся ионов мало зависит от состава раствора. По достижении равновесия ионита с раствором (концентрация вытекающего из колонки раствора должна равняться исходной концентрации), поглощенные ионы вытесняются разбавленным раствором кислоты (в случае катионита) или щелочи (в случае анионита). Задержанный колонкой раствор учитывается по массе или отмывается водой. Вытесненные ионы определяют аналитически. Зная концентрации обменивающихся ионов в растворе и ионите, легко вычислить K_c.

II. Наиболее просто определение K_c в случае обмена иона H^+ на ион M^{z+} (если ионит сильнокислотный и химически устойчив). Для этого приготавливают исходные растворы HCl и соли металла (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и др.) концентрации 0,1 экв/дм^3, а затем смешивают их по массе в соотношении 1 : 3, 1 : 1 или 3 : 1 (по указанию преподавателя). Общий объем смешанного раствора должен быть 400—500 см^3. Собирают установки типа изображенной на рис. XI. 8.

В чистую, сухую колонку (или фильтр Шотта) помещают навеску 1 г катионита в H-форме и пропускают через нее раствор

со скоростью 50 см³/ч, собирая фильтрат по 50 см³ в заранее взвешенные сухие колбы Эрленмейера. Колбы с растворами взвешивают с точностью до 0,01 г, растворы в колбе перемешивают, отбирают пипеткой 20 см³ раствора и титруют 0,1 н. раствором NaOH. Каждый раствор пропускают до тех пор, пока концентрация кислоты в фильтрате не станет равной исходной. Необходимо следить, чтобы при пропускании раствора его уровень в колонке был выше ионита на 1—2 см.

Суммарное количество вытесненных в раствор ионов H^+ численно равно Γ_M — количеству сорбированных катионов металла. Оставшееся в ионите количество H^+-ионов есть разность: $\Gamma^0 - \Gamma_M$. Полную обменную емкость Γ^0 следует определить в отдельном опыте (см. Работу 3). Кажущуюся константу обмена рассчитывают по формуле:

$$K_c = \Gamma_M^{1/z_M} c_H / \Gamma_H c_M^{1/z_M},$$

где $\Gamma_H = \Gamma^0 - \Gamma_M$;

$$\Gamma_M = \frac{(v_1 + v_2 + v_3 + \ldots + v_n)\, c_{NaOH} - (V_1 + V_2 + V_3 + \ldots + V_n)\, c_{HCl}}{g},$$

$v_1, v_2, v_3, \ldots, v_n$ — объемы раствора NaOH нормальности c_{NaOH}, пошедшие на титрование фракций $V_1, V_2, V_3, \ldots, V_n$; $V_1, V_2, V_3, \ldots, V_n$ — объемы фильтратов в колбочках 1, 2, ..., n (полагая, что плотность 0,1 н. растворов равна 1, приравниваем массы фильтратов их объемам); c_{HCl} — нормальность HCl в исходном растворе; g — навеска воздушно-сухого ионита.

Аналогичным методом можно определить константу обмена и для слабокислотного ионита, но при этом следует значительно увеличить время контакта ионита с раствором для получения равновесных данных.

Статический метод. Применим к любым ионитам, но наиболее удобен тогда, когда ионообменное равновесие устанавливается медленно. Серию навесок ионита в определенной ионной форме (А) заливают различными количествами раствора электролита, содержащего ионы В. Концентрация исходного раствора во всех случаях должны быть одна и та же (0,01, 0,1 или 1 н.). При необходимости можно увеличивать или уменьшать навески ионита в отдельных пробах, что позволит получить более разнообразное соотношение обменивающихся ионов в равновесном растворе.

Контролируют установление равновесия, определяя в растворе, находящемся в контакте с ионитом, концентрацию одного из обменивающихся ионов, например при обмене H^+-ионов на ионы M^{z+} измеряют pH через различные промежутки времени. После установления равновесия определяют концентрацию обменивающихся ионов в растворе. Сумма их в пределах погрешности определения должна быть равна исходной концентрации электролита. В противном случае следует проверить соблюдение эквивалентности обмена на данном ионите и выяснить, не участвуют ли в обмене H^+-ионы. Ионит быстро промывают по возможности малым количеством воды и определяют его состав,

вытесняя сорбированные катионы разбавленным раствором HCl (или проведя элементарный анализ ионита). При необходимости находят содержание противоионов в фазе ионита.

Наиболее прост эксперимент при изучении обмена H^+-ионов на какой-либо ион M^{z+}. Заранее определяют полную обменную емкость ионита, а затем серию одинаковых навесок ионита в Н-форме приводят в равновесие с различными объемами раствора соли металла. После установления равновесия определяют титрованием концентрацию ионов H^+, перешедших в раствор. Зная концентрацию и количество раствора, навеску и полную обменную способность ионита, легко рассчитать константу равновесия.

Результаты представляют в виде изотерм обмена $\bar{x}_B = f(x_B)$, а также зависимости $\ln K_a = f(\bar{x}_B)$, позволяющей провести расчет термодинамической константы обмена графическим интегрированием в соответствии с уравнением (XI. 17).

Работа 5. Определение необменной (молекулярной) сорбции электролита

Существует два метода определения количества необменно-сорбированного электролита:

набухший ионит в В-форме приводят в равновесие с концентрированным раствором электролита ВХ и определяют изменение концентрации электролита в аликвоте равновесного раствора;

набухший ионит в В-форме приводят в равновесие с концентрированным раствором электролита ВХ, отделяют ионит от раствора и вымывают водой сорбированный электролит с последующим определением его количества по коиону; при этом количество электролита, перешедшего в воду, складывается из механически задержанного на поверхности гранул и молекулярно сорбированного фазой ионита.

В 1-м методе велика ошибка определения, так как о количестве сорбированного электролита судят по разности концентраций двух достаточно концентрированных растворов. Во 2-м необходим учет электролита, механически задержанного на поверхности гранул, который можно оценить достаточно точно, изучая кинетику вымывания электролита. Ниже дается описание 2-го метода.

Навеску воздушно-сухого ионита (10 г) заливают 3 н. или 5 н. раствором NaCl. Через 24 ч раствор от ионита отделяют центрифугированием или на фильтре Шотта с помощью вакуумного насоса, количественно быстро переносят влажный ионит во взвешенный бюкс и определяют массу набухшего ионита. В 8—10 фильтров Шотта помещают одинаковые навески влажного ионита, соответствующие 1 г сухого ионита. Закрывают фильтры снизу (они должны быть снабжены либо стеклянным краном, либо одетой на конец резиновой трубкой, которая пережимается зажимом), а затем последовательно навески ионита

приводят в контакт с одинаковыми объемами воды (10—15 см³). Первый фильтр заливают водой и через 10 с, фиксируемых секундомером, сливают воду в заранее подготовленную колбочку. Второй фильтр заливают водой на 20 с, последующие соответственно — на 30, 40, 50 с, 1, 1,5, 2, 4, 6 мин. В собранных фильтратах определяют количество ионов Cl^- объемным титрованием раствором $Hg_2(NO_3)_2$ и по полученным данным строят график в координатах: $\bar{c}_{Cl^-}$ (н.) — в фильтрате, в пересчете на 1 г сухого иона — $\sqrt{t}$ (с). Интерполируя зависимость на нулевое время контакта, определяют количество механически задержанного электролита, которое отмывается «мгновенно». Разность между количеством вымытого электролита, отвечающем на графике горизонтальному участку кривой вымывания, и значением при $t = 0$, равно количеству необменно-сорбированного электролита из раствора NaCl выбранной концентрации.

Работа 6. Построение выходных кривых

Для построения выходных кривых приготавливают 0,5 дм³ соли какого-либо металла ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$ — по указанию преподавателя) концентрации 0,1 н. Перед началом опыта тщательно моют и сушат делительную воронку *1*, колонку *2* и приемник фракции *3* (рис. XI. 9).

Предварительно калибруют приемник фракций, который представляет собой устройство, позволяющее отмерять на выходе из колонки постоянные объемы вытекающего раствора. Для этой цели из делительной воронки через приемник фракций сливают 4—5 объемов воды во взвешенную колбу, после чего ее взвешивают снова и по разности рассчитывают суммарную массу фракций, а затем — среднюю массу одной фракции.

Собирают установку (см. рис. XI. 9) (в нижнюю часть колонки вводят ватный тампон). В отдельных стаканчиках взвешивают $\approx$50 см³ дистиллированной воды и 6 г ионита (с точностью до 0,01 г). Воду из взвешенного стаканчика (20—25 см³) вливают в делительную воронку и спускают ее до заполнения $^1/_2$ объема колонки. Затем в колонку с водой всыпают из взвешенного стаканчика постепенно ионит в Н-форме до равномерного заполнения колонки (оставляя незаполненными 1—1,5 см до шлифа). При таком способе заполнения колонки ионит успевает набухнуть. В противном случае, т. е. при быстром засыпании ионита, может развиться большое давление набухания, способное разорвать колонку. Вставляют в верхнюю часть колонки ватный тампон и закрывают колонку пробкой. Спускают из делительной воронки воду в тот же стаканчик с дистиллированной водой. Взвешивают оба стаканчика с оставшимися количествами воды и ионита. Рассчитывают количество ионита и воды в колонке.

Калибруют (путем определения массы вытекающей жидкости) приемник фракций. Приготовляют для снятия выходных

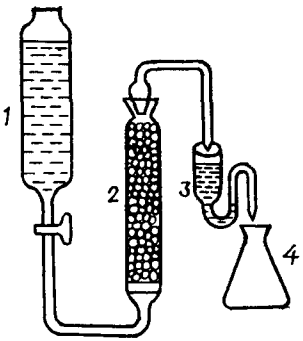


Рис. XI. 9. Схема установки для получения выходных кривых:
1 — делительная воронка; *2* — колонка; *3* — приемник фракций; *4* — колба Эрленмейера.

кривых два рабочих раствора соли какого-либо металла по 0,5 дм^3 с концентрацией 0,1 н.

В делительную воронку наливают доверху соответствующий раствор. Открывают (осторожно) краны обеих воронок и начинают пропускать растворы через колонки с катионитом в Н-форме со скоростью 40—50 см^3/ч. Отбирают отдельные фракции с помощью приемника в колбы Эрленмейера. Доводят объем каждой фракции до 100 см^3 и определяют в одной порции фильтрата ионы H^+, в другой — ионы M^{z+}(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}) трилонометрически. Продолжают собирать фракции до тех пор, пока в фильтрате не исчезнут H^+-ионы, а концентрация катиона M^{2+} станет равной исходной. Строят выходные кривые и рассчитывают графически динамическую обменную емкость (в мэкв/г) до проскока соответствующего иона и до полного насыщения ионита этим ионом (ее называют полной динамической обменной емкостью, ПДОЕ).

Работа 7. Хроматографическое разделение ионов тяжелых металлов

Колонку высотой 20—30 см и диаметром $\approx$3 мм заполняют до расширенной части дистиллированной водой путем засасывания снизу с помощью резиновой груши. В заполненную водой колонку вводят небольшими порциями анионит (ЭДЭ-10П в Cl-форме) до уровня, находящегося на 3 см ниже расширенной части. Затем воду спускают и через колонку пропускают 50 см^3 концентрированной соляной кислоты ($\approx$12 *М*) со скоростью 50 см^3/ч. Раствор кислоты сливают и в верхнюю часть вводят исследуемый раствор, содержащий смесь двух или трех катионов. Жидкость пропускают со скоростью 10 см^3/ч и выжидают 15—20 мин.

В отдельных колбах приготовляют по 100 см^3 растворов HCl тех концентраций, которые указаны на рис. XI. 6. Наливают наиболее концентрированный раствор HCl в хроматографическую колонку и отбирают фракции фильтрата по 2 см^3 (скорость пропускания 10 см^3/ч, $\approx$2 капли в мин) с помощью мерного цилиндра. После того, как будет отобрано 2 см^3 фильтрата, отставляют цилиндр и сразу же вместо него подставляют другой. В первый цилиндр доливают дистиллированную воду до 10 см^3 и выливают жидкость в колбу Эрленмейера для титрования. Промывают цилиндр 4 раза водой (по 10 см^3) и все промывные

воды сливают в ту же колбу. Доводят объем жидкости в колбе до 100 см^3, добавляют индикатор, аммиачный буферный раствор и титруют 0,05 н. раствором трилона Б.

После вытеснения первого иона из колонки сливают раствор HCl и в колонку наливают более разбавленный раствор HCl (см. рис. XI.6). Отбирают фракции по 2 см^3, подготавливают пробы к титрованию, как описано выше, и титруют. Раствор кислоты пропускают до полного вытеснения второго иона.

Все операции повторяют и для каждого следующего вытесняемого иона. Строят графики $c_м$ (мэкв/см^3) — v (см^3) и по площади пиков выходных кривых рассчитывают количества разделенных катионов.

Работа 8. Хроматографическое разделение галоген-ионов

Анионы Cl^-, Br^- и I^- разделяют на сильноосновном аниоците (амберлит IRA-401, дауэкс 1×10) элюированием растворами нитрата натрия, что позволяет затем провести меркуриметрическое определение галогенидов.

Во избежание чрезмерного расширения полос элюирования, соответствующих наиболее прочно удерживаемым ионам, используют ступенчатое элюирование, т. е. после вытеснения первого иона из колонки меняют концентрацию элюирущего раствора.

Колонку высотой $\approx$10 см и диаметром 1 см заполняют анионитом в NO_3-форме. Устанавливают скорость протекания раствора 1,5 см^3/мин. Затем спускают воду (каждый раз жидкость из колонки спускают до уровня, находящегося на 1—2 мм выше верхнего слоя ионита) и в верхнюю часть колонки вводят исследуемый раствор, содержащий смесь анионов. Предварительно приготовляют растворы нитрата натрия с концентрацией 0,1, 1,0 и 2,0 *М*. После того, как исследуемый раствор опустится до верхнего слоя ионита, в колонку наливают 0,1 *М* раствор $NaNO_3$ и отбирают фракции фильтрата по 10 см^3 с помощью мерного цилиндра. Когда в цилиндре будет собрано 10 см^3 фильтрата, его отставляют и вместо него подставляют другой. Фильтрат из цилиндра переносят в колбу Эрленмейера для титрования и титруют ион хлора 0,05 н. раствором $Hg(NO_3)_2$ с индикатором нитропруссидом натрия.

После вытеснения первого иона из колонки, в колонку наливают 1,0 *М* раствор $NaNO_3$. Концентрацию ионов Br^- в фильтрате определяют так же, как и ионов Cl^-.

Ионы I^- вытесняют 2,0 *М* раствором $NaNO_3$ и титруют раствором $Hg(NO_3)_2$ без индикатора *.

---

* Иодид титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$ при непрерывном перемешивании до появления неисчезающей красной мути. Концентрацию ионов рассчитывают по формуле: $c = c_{Hg(NO_3)_2} v_{Hg(NO_3)_2} / v_{фил}$.

Строят выходные кривые c_A-(мэкв/см^3) — v(см^3) и по площади пиков рассчитывают количество каждого иона в исходном растворе.

Дополнение к работам 3, 4, 6, 7, 8 (комплексонометрическое титрование).

Определение Ca^{2+}. К исследуемому раствору прибавляют 10 см^3 аммиачного буферного раствора, доводят общий объем раствора до 100 см^3, прибавляют ложечку индикатора — кислотный хром темно-синий.

Титруют трилоном Б от винно-красного цвета до сине-фиолетового при постоянном перемешивании. Для правильного определения точки эквивалентности необходимо присутствие раствора «свидетеля».

Вблизи конечной точки титрование замедляют.

Определение Mg^{2+}, Zn^{2+}. К исследуемому раствору прибавляют 10 см^3 аммиачного буферного раствора, доводят общий объем до 100 см^3, прибавляют ложечку индикатора — хромоген черный (ЕТ-00). Титруют трилоном Б до перехода красной окраски в синюю. Вблизи конечной точки титрование замедляют.

Определение Ni^{2+}, Co^{2+}. К 25 см^3 анализируемого раствора, разбавленного водой до 100 см^3, прибавляют индикатор — мурексид. Вносят по каплям раствор аммиака до тех пор, пока окраска раствора не изменится от оранжево-желтой до желтой. Титруют трилоном Б до резкого изменения окраски: желтая переходит в фиолетовую.

Если по мере титрования желтая окраска раствора переходит в оранжевую, прибавляют раствор аммиака по каплям до возвращения желтой окраски и продолжают титрование.

Меркуриметрическое определение галогенидов. К анализируемому раствору прибавляют 5 см^3 азотной кислоты (1 : 5), 1 каплю метилового красного и 5—7 капель раствора нитропруссида натрия. Титруют полученную смесь раствором $Hg(NO_3)_2$ до появления опалесценции.

Глава XII

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика — это наука о скоростях и механизмах химических превращений, о явлениях, сопровождающих эти превращения, и о факторах, влияющих на них.

Кинетика по способу описания делится на два раздела. В формальной, или феноменологической кинетике сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. Молекулярная кинетика изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

XII. 1. ПРОСТАЯ РЕАКЦИЯ. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Рассмотрим гомогенную реакцию в закрытой системе. Система считается закрытой, если концентрации веществ изменяются только в результате реакции.

Заранее неизвестно, сколько стадий включает процесс химического превращения, описываемый стехиометрическим уравнением:

$$\nu_1 R_1 + \ldots + \nu_\alpha R_\alpha + \nu_{\alpha+1} R_{\alpha+1} + \ldots + \nu_n R_n = 0, \qquad \text{(XII.1)}$$

где $R_1, \ldots, R_\alpha$ — исходные вещества, или *реагенты*; $R_{\alpha+1}, \ldots, R_n$ — конечные вещества, или *продукты*; для реагентов стехиометрические коэффициенты $\nu_i < 0$, для продуктов $\nu_i > 0$.

Если реакция идет в одну стадию, т. е. в результате столкновения ν_1 частиц R_1, ..., ν_α частиц R_α возникают $\nu_{\alpha+1}$ частиц $R_{\alpha+1}$, ..., ν_n частиц R_n, причем роль обратного процесса пренебрежимо мала, то такую реакцию называют простой. *Простая реакция* — это одностадийный, односторонний химический процесс. Отметим, что *стадия* реакции — это не только химическое превращение, но и переход частицы в особое состояние, например, в возбужденное. Возбужденные частицы реагируют быстрее.

Сложные реакции — это многостадийные процессы. Последовательность стадий называется *механизмом* или *схемой* реакции.

Скоростью реакции называется величина:

по реагенту R_i —

$$\omega_i = -\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}; \qquad \text{(XII. 2)}$$

по продукту R_j —

$$\omega_j = \frac{1}{V}\frac{dn_j}{dt}, \qquad \text{(XII. 3)}$$

где n_i, n_j — числа моль или молекул в объеме V.

При $V = \text{const}$:

$$\omega_i = dc_i/dt; \quad \text{(XII.4)} \qquad \omega_j = dc_j/dt, \quad \text{(XII. 5)}$$

где c_i и c_j — объемные концентрации; размерность ω — об. конц./время.

В кинетике принимают, что $\omega \geqslant 0$. Поэтому знак минус в формулах (XII. 2) и (XII. 4) стоит потому, что сами производные отрицательны.

Согласно стехиометрии: $\omega_i/|\nu_i| = \omega_j/\nu_j$, т. е. если $|\nu_i| \neq \nu_j$ то скорость зависит от того, по какому из веществ ее рассчитывают.

Химической переменной называется величина ξ, дифференциал которой равен: $d\xi = dn_r/\nu_r$, $r = 1, 2, \ldots, n$. Скорость реакции по химической переменной равна:

$$\omega = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}. \qquad \text{(XII. 6)}$$

Как видно, ω одинакова для всех веществ R_1, ..., R_n. Скорость химической реакции ω равна числу актов химического превращения (выраженного в моль) за единицу времени в единице объема.

XII. 2. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Методы измерения скорости реакции весьма разнообразны. Задача здесь состоит в исследовании изменения состава системы со временем, обусловленного химическим превращением. Методы анализа, применяемые в кинетике, можно разделить на две группы: химические и физико-химические. Последние основаны не на непосредственном определении количеств веществ, а на измерении меняющегося со временем физического свойства системы.

XII. 2.1. Химические методы

Эти методы позволяют непосредственно определять изменение количеств веществ со временем. Из реакционного сосуда время

от времени отбирают пробу. Реакцию быстро останавливают, например, путем резкого охлаждения, разбавления или путем перевода одного из реагентов в нереакционноспособное состояние. Пробу анализируют, устанавливая в ней содержание реагента или продукта реакции. По этой схеме исследуются кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров, иодирование ацетона (см. разд. XIII. 9.2 и XIII 9.3).

В некоторых случаях используют метод внутреннего титрования. Его отличительная черта состоит в том, что титрант небольшими порциями добавляют в реагирующую смесь, содержащую также индикатор. Моменту израсходования титранта отвечает изменение окраски раствора. Этот метод анализа используют в работах, в которых изучают окисление иодид-ионов пероксидом водорода и ионами персульфата (см. разд. XIII. 9.1).

Эти методы анализа отличает простота, доступность и хорошая точность.

XII. 2.2. Физико-химические методы

I. Измерение давления. Если газовая реакция идет с изменением числа частиц, то за ее кинетикой можно следить по изменению давления в закрытой системе (см. работу «Разложение *трет*-бутилпероксида», разд. XIII. 9.5).

II. Измерение объема (волюмометрия). Если в ходе жидкофазной реакции образуется газ, то по объему выделившегося газа можно измерить скорость реакции. Так изучается кинетика реакции разложения пероксида водорода (см. разд. XIII. 9.1).

III. Измерение оптического вращения (поляриметрия). Если в реакции участвуют оптически активные вещества, то в ходе реакции меняется вращение плоскости поляризации линейно-поляризованного света. Поляриметрический метод анализа применяется при исследовании кинетики гидролиза сахарозы (см. разд. XIII. 9.4).

Кроме названных методов анализа, следует отметить также измерение электрической проводимости, спектроскопию, рефрактометрию, дилатометрию (измерение объема) и др. При использовании физико-химических методов нет необходимости в отборе пробы. Анализ можно вести непрерывно, исследуя реакцию во всем объеме образца. Но нужно знать закон, связывающий измеряемое физическое свойство с концентрацией.

XII. 2.3. Обработка экспериментальных данных

Изобразим графически зависимость концентрации реагента или продукта от времени (рис. XII. 1). Тогда согласно (XII. 4) и (XII. 5) скорость реакции численно равна тангенсу угла наклона кривой в данной точке.

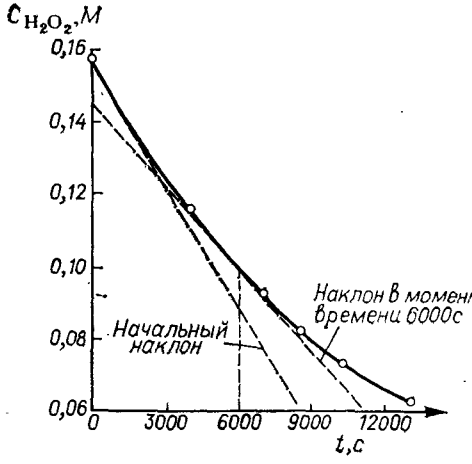


Рис. XII. 1. Разложение H_2O_2 в щелочном растворе при 40 °С.

Для реакции разложения *

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2,$$

$$-\frac{d\,H_2O_2}{dt} = -\frac{0{,}156 - 0{,}060}{0 - 8400} =$$

$$= 1{,}14 \cdot 10^{-5} \text{ м/с для } t = 0 \text{ с};$$

$$-\frac{0{,}142 - 0{,}060}{0 - 11\,300} = 0{,}73 \cdot 10^{-5} \text{м/с}$$

для $t = 6000$ с.

Обычно измерение таких величин, как давление, объем выделившегося газа, угол вращения, объем титранта и т. д. используют при вычислении констант скорости без последующего пересчета в единицы концентрации.

Пусть X — некоторое физическое свойство, линейно зависящее от концентрации. Тогда X будет линейной функцией химической переменной. Обозначим X_0, X и X_∞ — величины, относящиеся ко временам $t = 0$, t и к моменту практического завершения реакции. Если c_0 — начальная концентрация реагента, а c — текущая, то нетрудно видеть, что c_0 пропорционально разности $X_\infty - X_0$, т. е.:

$$c_0 \sim X_\infty - X_0 \quad \text{и} \quad c \sim X_\infty - X. \qquad \text{(XII. 7)}$$

XII. 3. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КВАЗИПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ

Установление по экспериментальным данным вида кинетического уравнения составляет одну из задач феноменологической кинетики. Сформулируем *закон действующих масс*, связывающий скорость реакции с концентрациями реагентов (см. также разд. VI. 2 и VI. 3). Рассмотрим реакцию (XII. 1), протекающую в газе или в разбавленном растворе при $T = \text{const}$. Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов (исходных), возведенных в степени, равные абсолютным значениям стехиометрических коэффициентов:

$$\omega = \kappa \prod_{i=1}^{\alpha} c_i^{|\nu_i|}. \qquad \text{(XII. 8)}$$

В некоторых случаях для сложных реакций справедливо выражение типа

$$\omega = \kappa \prod_{i=1}^{\alpha} c_i^{\beta_i}, \qquad \text{(XII. 9)}$$

* Здесь и далее вместо принятой ранее формы записи концентрации $[H_2O_2]$ мы используем курсивное написание H_2O_2.

которое отличается от (XII. 8) лишь тем, что β_i могут отличаться от стехиометрических коэффициентов.

Показатель степени при концентрации c_i называют *порядком реакции* по веществу R_i. Различают порядки *стехиометрические* ($|\nu_i|$) и *кинетические* (β_i). Для простых реакций порядки совпадают $|\nu_i| = \beta_i$; в случае же сложных — порядки могут быть равны, но могут быть и неравны (*признак сложной реакции*). Сумма всех порядков называется *общим* или *суммарным* порядком. Порядок реакции может быть любым числом: целым $|\nu_i|$, β_i, дробным (β_i), положительным (как стехиометрический, так и кинетический), отрицательным (β_i)*.

Наибольшее значение имеют реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Если сложная реакция описывается уравнением скорости вида (XII. 9), то ее можно назвать *квазипростой*.

Коэффициент пропорциональности κ называется *константой скорости* или *удельной скоростью*, поскольку $\omega = \kappa$, если все c_i или их произведение равны единице. Иногда κ, оставаясь постоянной в ходе опыта, меняется при изменении условий реакции (добавление посторонних веществ, смена растворителя и т. д.). В этом случае κ следует назвать *коэффициентом скорости*. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции и находится по формуле:

$$\kappa = \omega \Big/ \prod_{i=1}^{\alpha} c_i^{\beta_i};\ [\text{об. конц.}]^{1-\beta}/\text{время},$$

где общий порядок реакции $\beta = \sum_{i=1}^{\alpha} \beta_i$.

Наиболее принятыми единицами измерения концентрации для газовых реакций являются моль/см^3, для реакций в растворах — моль/дм^3 (M); время измеряют в с. Часто в литературе можно встретить и другие единицы.

Важная характеристика реакции — ее *молекулярность*. Для простой реакции молекулярность — это число частиц, принимающих участие в элементарном акте. В данном случае порядок и молекулярность равны. Реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. В сложных реакциях конечный продукт образуется в результате протекания нескольких стадий, тем не менее понятие молекулярности применяют и в этом случае, но понимают под ним число частиц, испытывающих химическое превращение в соответствии со сте-

---

* Формальное применение закона действующих масс к сложной реакции может давать переменные значения порядков реакции.

хиометрическим уравнением реакции*. Здесь порядок и молекулярность могут быть и не равны.

В заключение отметим, что относительно сложных реакций степенное выражение (XII.9) выполняется не часто.

XII.4. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

В «чистом виде» простые реакции почти ие встречаются. В подавляющем большинстве случаев это стадии сложиых химических процессов.

Рассмотрим кратко закономерности развития реакций во времени, когда стехиометрический и кинетический порядок реакции совпадают н равны единице, двум и трем. Наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядка. Реакции других порядков сравнительно редки.

XII.4.1. Реакции первого порядка

Для реакции, представленной в виде схемы: $A \rightarrow$ Продукты, идущей при T, $V = \text{const}$, согласно закону действующих масс имеем:

$$-dA/dt = \kappa A. \qquad \text{(XII. 10)}$$

Найдем зависимость концентрации A от времени. Проинтегрируем (XII. 10) при условии $A = A_0$ при $t = 0$

$$\int_{A_0}^{A} dA/A = -\kappa t; \quad \ln (A/A_0) = -\kappa t. \qquad \text{(XII. 11)}$$

Отсюда получаем уравнение зависимости текущей концентрации вещества A от времени:

$$A = A_0 \exp(-\kappa t). \qquad \text{(XII. 12)}$$

Кинетическая кривая, отвечающая соотношению (XII. 12), изображена на рис. XII. 2.

Получим формулу для расчета κ. Из (XII. 11) следует:

$$\kappa = (1/t) \ln (A_0/A). \qquad \text{(XII. 13)}$$

С учетом (XII. 7) получим:

$$\kappa = (1/t) \ln [(X_\infty - X_0)/(X_\infty - X)]. \qquad \text{(XII. 14)}$$

Перепишем (XII. 11) в виде:

$$\ln A = -\kappa t + \ln A_0. \qquad \text{(XII. 15)}$$

Это — линейное уравнение в координатах $\ln A - t$; значение κ численно равно тангенсу угла наклона прямой, взятому с противоположным знаком (рис. XII. 3). Штриховая линия является продолжением прямой, построенной по экспериментальным точ-

* Приведенное понятие молекулярности для сложной реакции сформулировано в соответствии с «естественной классификацией» Вант-Гоффа, который связывал молекулярность ие с кинетикой, а со стехиометрией. Эта традиция сохранеиа в киистике до сих пор, когда говорят о моно- и бимолекулярных реакциях, связывая эти понятия со стехиометрней, а не с кинетикой.

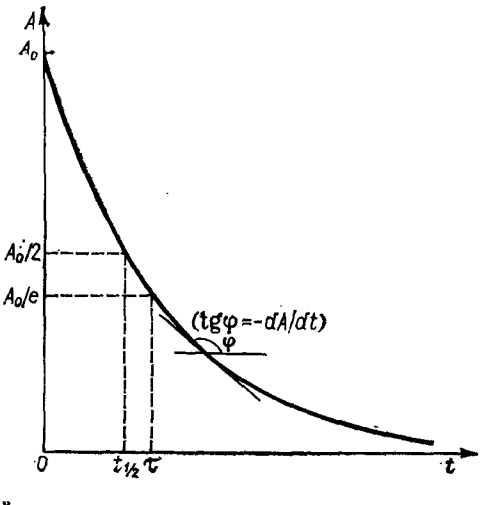


Рис. XII. 2. Кинетическая кривая реакции первого порядка: $t_{1/2}$ — время полупревращения; τ — среднее время жизни.

кам. Она отсекает на оси ординат отрезок, равный $\ln A_0$. Этот прием, называемый *экстраполяцией*, позволяет найти при $t = 0$ значение $\ln A_0$. Уравнения (XII. 13) — (XII. 15) широко используют для расчета κ.

При уменьшении концентрации реагента вдвое, т. е. до значения $A_0/2$, используя формулу (XII. 11), можно рассчитать время достижения этой концентрации — время *полупревращения*:

$$t_{1/2} = (1/\kappa) \ln 2 = 0{,}693/\kappa. \qquad \text{(XII.16)}$$

Как видно, $t_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации реагента; это отличительный признак реакции первого порядка.

Рассчитаем *среднее время жизни* τ. Пусть dN — число частиц реагента A, превращающихся в продукты за промежуток времени dt, спустя время t от начала реакции. Тогда:

$$\tau = \int_0^{N_0} t\, dN/N_0, \qquad \text{(XII. 17)}$$

где N_0 — начальное число частиц.

Переходя к концентрации, перепишем (XII. 17):

$$\tau = \int_0^{A_0} t\, dA/A_0.$$

Интегрируя по частям, получим:

$$\int_0^{A_0} t\, dA = tA\Big|_0^{A_0} - \int_0^{A_0} A\, dt = -\int_0^{A_0} A\, dt.$$

Здесь было учтено, что $A_0 t \exp(-\kappa t) \to 0$ при $t \to \infty$. С учетом (XII. 10) имеем:

$$-\int_0^{A_0} A\, dt = \frac{1}{\kappa} \int_0^{A_0} dA = \frac{A_0}{\kappa},$$

откуда $\tau = 1/\kappa$.

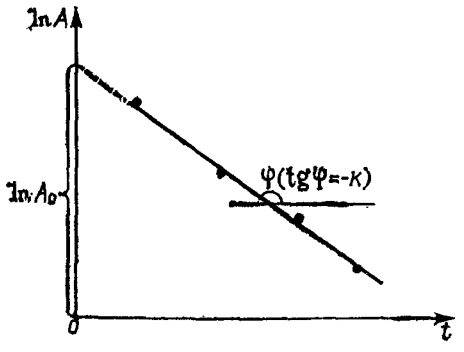


Рис. XII. 3. Линеаризация кинетической кривой.

Нетрудно установить, что время τ равно времени, когда начальная концентрация уменьшается в e раз; действительно, если $A = A_0/e$, то, как следует из (XII. 13), $\tau = 1/\kappa$.

С учетом сказанного кинетическое уравнение (XII. 10) принимает вид:

$$-dA/dt = A/\tau. \qquad \text{(XII. 18)}$$

Размерность κ для реакции первого порядка — время$^{-1}$.

XII. 4.2. Реакции второго порядка

Эти реакции идут по схемам:

$$2A \longrightarrow \text{Продукты или } A + B \longrightarrow \text{Продукты}.$$

Для первого случая кинетическое уравнение имеет вид: $-dA/dt = \kappa A^2$.

Из стехиометрии следует, что производная вдвое больше, чем скорость реакции, выраженная через число актов химического превращения. Интегрируем для условия $A = A_0$ при $t = 0$:

$-\int_{A_0}^{A} dA/A^2 = \kappa t$; откуда:

$$1/A - 1/A_0 = \kappa t; \quad \kappa = (1/t)\,(1/A - 1/A_0). \qquad \text{(XII. 19)}$$

Для графических построений удобно соотношение

$$1/A = \kappa t + 1/A_0, \qquad \text{(XII. 20)}$$

представляющее линейное уравнение в координатах $1/A - t$. Коэффициент κ равен тангенсу угла наклона прямой. Время полупревращения $t_{1/2}$ рассчитывается из (XII. 19), если положить $A = A_0/2$: $t_{1/2} = 1/\kappa A_0$.

Как видно, $t_{1/2}$ обратно пропорционально A_0; это — отличительный признак реакции второго порядка типа: $2A \longrightarrow$ Продукты.

Кинетическое уравнение для второго случая имеет вид

$$-dA/dt = \kappa AB. \qquad \text{(XII. 21)}$$

Разность концентраций веществ остается постоянной, т. е.:

$$\Delta = A_0 - B_0 = A - B = \text{const} \neq 0. \qquad \text{(XII. 22)}$$

С учетом (XII. 22) придадим уравнению (XII. 21) вид: $-dA/dt = \kappa A(A - \Delta)$.

Разлагая дробь на сумму простых дробей, получаем:

$$\frac{1}{A(A-\Delta)} = -\frac{1}{\Delta A} + \frac{1}{\Delta(A-\Delta)}.$$

Берем интеграл, полагая $A = A_0$ при $t = 0$:

$$\frac{1}{\Delta}\int_{A_0}^{A}\frac{dA}{A} - \frac{1}{\Delta}\int_{A_0}^{A}\frac{dA}{A-\Delta} = \kappa t;$$

откуда:

$$\frac{1}{\Delta}\ln\frac{A(A_0-\Delta)}{A_0(A-\Delta)} = \kappa t.$$

С учетом (XII. 22) получаем:

$$\frac{1}{A_0-B_0}\ln\frac{AB_0}{A_0B} = \kappa t; \quad \text{(XII.23)} \qquad \kappa = \frac{1}{t(A_0-B_0)}\ln\frac{AB_0}{A_0B}. \quad \text{(XII. 24)}$$

Уравнение (XII. 24) используют для расчета κ по экспериментальным данным. Приведем соотношение (XII. 23) к виду

$$\ln(A/B) = (A_0 - B_0)\,kt + \ln(A_0/B_0). \quad \text{(XII. 25)}$$

Это линейное уравнение в координатах $\ln(A/B) - t$ позволяет рассчитать κ, равное частному от деления тангенса угла наклона прямой на разность $(A_0 - B_0)$. При условии $A_0 = B_0$ рассматриваемый случай сводится к предыдущему. Размерность κ для реакции второго порядка — (об. конц.)$^{-1}$ × время$^{-1}$.

XII. 4.3. Реакции третьего порядка

Эти реакции идут по схемам

1. 3A ⟶ Продукты; 2. A + 2B ⟶ Продукты; 3. A + B + C ⟶ Продукты.

Рассмотрим наиболее типичный 2-й случай. Если x — расход A, то скорость реакции равна:

$$dx/dt = \kappa(A_0 - x)(B_0 - 2x)^2.$$

Коэффициент 2 в третьем сомножителе учитывает тот факт, что вещество B расходуется в два раза быстрее. Разделение переменных и разложение на простые дроби приводит к выражению:

$$\frac{1}{(2A_0-B_0)^2}\int_0^x\left[\frac{1}{A_0-x} + \frac{2(2A_0-B_0)}{(B_0-2x)^2} - \frac{2}{B_0-2x}\right]dx = \kappa t.$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{1}{(2A_0-B_0)^2}\left[\ln\frac{A_0}{A_0-x} + (2A_0-B_0)\left(\frac{1}{B_0-2x} - \frac{1}{B_0}\right) + \ln\frac{B_0-2x}{B_0}\right] = \kappa t.$$

Учитывая выражение для текущих концентраций $A = A_0 - x$ и $B = B_0 - 2x$, приводим соотношение к следующему виду:

$$\kappa t = \frac{1}{(2A_0-B_0)^2}\left[\ln\frac{A_0B}{AB_0} + \frac{(2A_0-B_0)(B_0-B)}{BB_0}\right]. \quad \text{(XII. 26)}$$

Эта формула не позволяет выразить в явном виде зависимость концентраций веществ от времени. Размерность κ — (об. конц.)$^{-2} \times$ (время)$^{-1}$.

XII. 5. ПСЕВДОПОРЯДОК

Усложняющаяся стехиометрия реакции и возрастание ее порядка не только затрудняют решение задачи о нахождении зависимости концентрации веществ от времени, но и приводят к сложному виду конечных интегральных выражений. Существует прием, позволяющий понижать порядок реакции и упрощать тем самым анализ кинетических уравнений.

Если кинетическое уравнение имеет вид: $-dA/dt = \kappa' AB^2$, а B присутствует в значительном избытке, то его концентрация остается практически постоянной, т. е. $B \approx B_0$; объединяя B_0^2 с κ' получим новую коистанту: $\kappa = \kappa' B_0^2$; в результате этого кинетическое уравнение упрощается:

$$-dA/dt = \kappa A. \qquad \text{(XII. 27)}$$

С помощью приведенного приема порядок кинетического уравнения понизился с третьего до первого. Интегральное выражение для реакции первого порядка [уравнение (XII. 12)] имеет более простой вид, чем для третьего порядка [уравнение (XII. 26)]. Соотношение типа (XII. 27) называют кинетическим уравнением псевдопервого порядка, а κ — константой (коэффициентом) скорости псевдопервого порядка.

Понижения порядка кинетических уравнений можно достичь не только путем создания избытков, но и с помощью специальных приемов проведения опыта. Можно, например, добавить в систему специально подобранное вещество, которое быстро реагирует с продуктом изучаемой реакции и приводит к регенерации реагента. В итоге концентрация реагента в ходе опыта не изменяется. Того же можно добиться, если проводить реакцию в буферном растворе.

Кинетический анализ может быть также упрощен с помощью приготовления стехиометрической смеси, т. е. такой смеси, в которой отношение концентраций реагентов равно отношению b их стехиометрических коэффициентов:

$$b = c_1/|\nu_1| = c_2/|\nu_2| = \ldots = c_\alpha/|\nu_\alpha|.$$

С учетом этого кинетическое уравнение (XII. 9) преобразуется к более простому виду:

$$\omega = \left(\kappa' \prod_{i=1}^{\alpha} |\nu_i|^{\beta_i}\right) b^\beta = \kappa b^\beta, \qquad \text{(XII. 28)}$$

где β — общий порядок (см. разд. XII. 3).

XII. 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Определение порядка реакций — необходимый этап установления кинетического уравнения и механизма реакции.

XII. 6.1. Дифференциальные методы

С помощью понижения порядка реакции или путем приготовления стехиометрической смеси кинетическое уравнение можно привести к виду (XII. 28), где β — порядок по реагенту, присутствующему в очень малой концентрации, или общий порядок реакции.

Метод Вант-Гоффа. Для двух моментов времени t_1 и t_2 на кинетической кривой из уравнения (XII. 28) имеем (если $\kappa =$ $=$ const)

$$\ln \omega_1 = \ln \kappa + \beta \ln c_1; \quad \ln \omega_2 = \ln \kappa + \beta \ln c_2.$$

Это — система двух уравнений с двумя неизвестными: $\beta = \ln(\omega_1/\omega_2)/\ln(c_1/c_2)$.

Следовательно для расчета β надо знать концентрации и скорости в моменты времени t_1 и t_2. Расчет скорости по кинетической кривой рассмотрен в разд. XII. 2.

Метод начальных скоростей. Является модификацией предыдущего. Пусть начальная скорость реакции ω_0 дается выражением:

$$\omega_0 = \kappa A_0^{\alpha} B_0^{\beta} \ldots . \qquad \text{(XII.29)}$$

Предположим, что имеются смеси, в которых начальные концентрации всех веществ B, ..., кроме A_0, одинаковы. Тогда для двух разных составов имеем

$$\omega_0' = \kappa A_0'^{\alpha} B_0^{\beta} \ldots ; \quad \omega_0'' = \kappa A_0''^{\alpha} B_0^{\beta} \ldots .$$

Поделив одно уравнение на другое и прологарифмировав, получаем: $\alpha = \dfrac{\ln(\omega_0'/\omega_0'')}{\ln(A_0'/A_0'')}$.

Таким путем можно найти последовательно и все остальные порядки β, ...

Следует иметь в виду, что разница в значениях начальных концентраций не должна быть слишком малой, иначе из-за ошибок в определении скорости ошибка расчета α может быть большой. С другой стороны, нельзя слишком сильно варьировать начальную концентрацию, так как это может привести к выходу за пределы справедливости уравнения (XII. 29) — изменение механизма реакции, непостоянство κ и т. д.

XII. 6.2. Интегральные методы

Метод подбора кинетического уравнения. На основании интегральных форм кинетических уравнений типа (XII. 13) для реакции первого порядка и (XII. 19) и (XII. 24) для реакций второго порядка рассчитываются константы скорости реакции для

большого числа точек на кинетической кривой. Постоянство значений κ считается весомым аргументом в пользу выбранного уравнения. При этом однако, следует иметь в виду, что непостоянство константы, обусловленное расчетом по «неправильному» уравнению, должно превышать случайную ошибку, когда для вычисления используют это же уравнение, но являющееся справедливым. Наиболее отчетливо этот критерий проявляется на заключительных фазах кинетической кривой при большой глубине превращения.

Другой вариант этого метода — представление экспериментальных данных в координатах, дающих линейные зависимости. Для реакции первого порядка график будет линейным в координатах $\ln A - t$ [уравнение (XII.15)]. Для реакций второго порядка — в координатах $1/A - t$ или $\ln(A/B) - t$ [уравнения (XII.20) и (XII.25)].

Метод времени превращения на 1/p часть. Допустим, что кинетическое уравнение имеет вид: $-dc/dt = \kappa c^{\beta}$.

Интегрируя при $\beta \neq 1$, получим:

$$\frac{1}{\beta - 1}\left(\frac{1}{c^{\beta-1}} - \frac{1}{c_0^{\beta-1}}\right) = \kappa t.$$

Пусть к моменту времени $t_{1/p}$ прореагировала $^1/_p$ часть реагента ($p > 1$), т. е. $c = c_0 - c_0/p$, тогда:

$$c_0^{1-\beta}\left\{\frac{1}{\beta - 1}\left[\left(\frac{p}{p-1}\right)^{\beta-1} - 1\right]\right\} = \kappa t_{1/p}.$$

После логарифмирования имеем:

$$\ln t_{1/p} = \ln Q + (1 - \beta) \ln c_0,$$

где $\ln Q$ включает все постоянные величины.

На практике берут разные начальные концентрации c_0 и находят время превращения на одну и ту же часть $1/p$. Тогда наклон прямой в координатах $\ln t_{1/p} - \ln c_0$ дает $1 - \beta$.

XII.7. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции между веществами в подавляющем большинстве случаев являются многостадийными химическими процессами.

В кинетике существует положение о *независимом протекании* отдельных стадий сложной реакции: значение константы скорости отдельной стадии не зависит от наличия в системе других стадий.

Этот принцип справедлив не всегда, однако для реакций, рассматриваемых ниже, он выполняется.

XII.7.1. Обратимые реакции

Обратимой называется реакция, идущая как в прямом, так и в обратном направлении. Рассмотрим простейший тип реакции $A \rightleftarrows B$. Изменение концентрации веществ складывается из про-

цессов накопления и расходования, поэтому $-dA/dt = \kappa_1 A - \kappa_2 B$, где κ_1 и κ_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Пусть x — уменьшение концентрации A, равное увеличению концентрации B; тогда $A = A_0 - x$; $B = B_0 + x$ и

$$dx/dt = \kappa_1 (A_0 - x) - \kappa_2 (B_0 + x) = (\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) - (\kappa_1 + \kappa_2) x.$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до x, получаем:

$$\int_0^x \frac{dx}{(\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) - (\kappa_1 + \kappa_2) x} = t$$

$$\ln \frac{(\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) - (\kappa_1 + \kappa_2) x}{\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0} = -(k_1 + k_2) t.$$

Возвращаясь к концентрациям и потенцируя, имеем:

$$(\kappa_1 A - \kappa_2 B)/(\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) = \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2) t]. \qquad \text{(XII. 30)}$$

По окончании реакции, т. е. при $t \to \infty$ правая часть (XII. 30) становится равной нулю, а A и B становятся равными равновесным значениям A_p и B_p; т. е.:

$$(\kappa_1 A_p - \kappa_2 B_p)/(\kappa_1 A_0 - \kappa B_0) = 0.$$

Из равенства числителя нулю следует известное положение, что в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны: $\kappa_1 A_p = \kappa_2 B_p$. Принимая отношение B_p/A_p за K — константу равновесия, что справедливо для газов и разбавленных растворов, находим:

$$K = \kappa_1/\kappa_2 = B_p/A_p. \qquad \text{(XII. 31)}$$

Поделим числитель и знаменатель в (XII. 30) на κ_2, а отношение констант скорости заменим отношением концентраций по формуле (XII. 31); тогда после логарифмирования получим уравнение

$$\ln[(AB_p - A_p B)/(A_0 B_p - A_p B_0)] = -(\kappa_1 + \kappa_2) t,$$

позволяющее рассчитать сумму $\kappa_1 + \kappa_2$, если известны начальная, текущая и равновесная концентрация веществ A и B. Затем с учетом (XII. 31) находят κ_1 и κ_2 в отдельности.

XII. 7.2. Последовательные реакции

Реакция называется последовательной, когда продукт первой стадии является реагентом второй. Найдем зависимость изменения концентрации веществ со временем для простейшей реакции:

$$\text{A} \xrightarrow{\kappa_1} \text{P} \xrightarrow{\kappa_2} \text{B};$$

$$dA/dt = \kappa_1 A; \quad dP/dt = \kappa_1 A - \kappa_2 P. \qquad \text{(XII. 32)}$$

Изменение концентрации промежуточного вещества P обусловлено его образованием и расходованием. Зависимость изме-

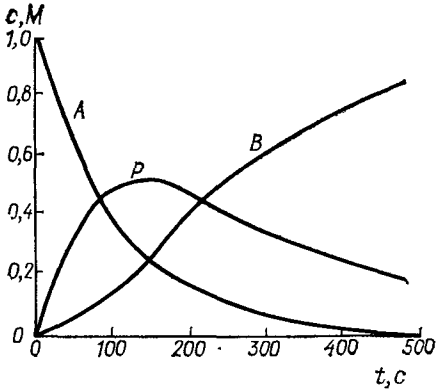


Рис. XII. 4. Зависимость концентрации веществ A, P и B от времени для последовательной реакции.

нения концентрации от времени описывается системой двух дифференциальных уравнений. Третье уравнение для продукта B получается суммированием двух записанных и, являясь тем самым линейной комбинацией первых двух, не включается в систему.

Интегрирование первого уравнения дает [см. (XII. 12)]:

$$A = A_0 \exp(-\kappa_1 t). \qquad \text{(XII. 33)}$$

Тогда второе уравнение принимает вид:

$$dP/dt = \kappa_1 A_0 \exp(-\kappa_1 t) - \kappa_2 P; \quad dP/dt + \kappa_2 P = \kappa_1 A_0 \exp(-\kappa_1 t).$$

Домножим обе части уравнения на $\exp(\kappa_2 t)$, тогда левая часть преобразуется так:

$$\frac{dP}{dt}\exp(\kappa_2 t) + \kappa_2 [\exp(\kappa_2 t)] P = \frac{dP \exp(\kappa_2 t)}{dt}.$$

Учитывая это, имеем:

$$\frac{dP \exp(\kappa_2 t)}{dt} = \kappa_1 A_0 \exp[-(\kappa_1 - \kappa_2) t].$$

Интегрируем методом разделения переменных, считая $P = 0$ при $t = 0$:

$$P \exp(\kappa_2 t) = \frac{\kappa_1 A_0}{\kappa_1 - \kappa_2} \{1 - \exp[-(\kappa_1 - \kappa_2) t]\}.$$

Отсюда:

$$P = \frac{\kappa_1 A_0}{\kappa_1 - \kappa_2} [\exp(-\kappa_2 t) - \exp(-\kappa_1 t)]. \qquad \text{(XII. 34)}$$

Если $B_0 = 0$, то согласно условию материального баланса имеем:

$$A_0 = A + P + B. \qquad \text{(XII. 35)}$$

Тогда для концентрации продукта B с учетом (XII. 33) и (XII. 34) получаем:

$$B = A_0 \left\{1 + \frac{1}{\kappa_1 - \kappa_2} [\kappa_2 \exp(-\kappa_1 t) - \kappa_1 \exp(-\kappa_2 t)]\right\}. \qquad \text{(XII. 36)}$$

В качестве иллюстрации на рис. XII. 4 приведены зависимости A, P и B от времени для случая $\kappa_1 = 0{,}01$ и $\kappa_2 = 0{,}005$ с$^{-1}$; $A_0 = 1$. Концентрация A монотонно падает, концентрация P проходит через максимум. На начальном участке концентрация B сравнительно мала — *индукционный период* — но скорость накоп-

ления B растет (концентрация P увеличивается). Максимум скорости достигается в точке P_{max}, далее скорость падает. Кривая накопления B имеет S-образную форму.

XII.7.3. Лимитирующая стадия. Метод квазистационарных концентраций

Выражения (XII.34) и (XII.36) упрощаются в двух предельных случаях.

I. $\kappa_1 \gg \kappa_2$; при таком соотношении между константами скоростей исходное вещество A быстро превращается в P и концентрация A уменьшается практически до нуля. Уравнения (XII.34) и (XII.36) преобразуются к такому виду:

$$P = A_0 \exp(-\kappa_2 t); \quad B = A_0 [1 - \exp(-\kappa_2 t)].$$

Примем скорость накопления продукта B за скорость химической реакции ω; тогда, учитывая условия материального баланса $A_0 = P + B$, получаем:

$$\omega = dB/dt = -dP/dt = \kappa_2 A_0 \exp(-\kappa_2 t) = \kappa_2 P.$$

Как видно, скорость реакции зависит лишь от κ_2 — константы скорости второй стадии. Такие стадии называют *скоростьлимитирующими* или *скоростьопределяющими.*

II. $\kappa_1 \ll \kappa_2$; промежуточное вещество P быстро превращается в продукт реакции и концентрация его очень мала. Спустя время $t > 1/\kappa_2$ зависимость концентрации P от времени дается приближенно выражением:

$$P = (\kappa_1 A_0/\kappa_2) \exp(-\kappa_1 t) \approx 0.$$

Отсюда следует, что и скорость изменения концентрации P тоже мала

$$dP/dt \approx 0, \qquad \text{(XII.37)}$$

т. е. скорость накопления P почти равна скорости его расходования.

Из условия материального баланса (XII.35) с учетом (XII.37) получаем: $-dA/dt \approx dB/dt$, т. е. скорость реакции ω равна скорости распада:

$$\omega = \kappa_1 A_0 \exp(-\kappa_1 t) = \kappa_1 A. \qquad \text{(XII.38)}$$

Здесь лимитирующей является первая стадия процесса.

Реакция в этом случае идет в особом режиме, называемом *квазистационарным.* Он возникает в реакциях, сопровождающихся образованием высокореакционноспособных промежуточных соединений (атомов, радикалов, ионов, промежуточных комплексов и т. д.). Их концентрация в ходе превращения очень мала и в течение большого промежутка времени протекания реакции скорость образования равна с хорошим приближением скорости расходования: $\omega_{об} \approx \omega_р$. Поэтому скорость изменения концентрации почти равна нулю.

Математическим выражением метода является выражение (XII. 37). Замена дифференциального уравнения алгебраическим существенно упрощает решение системы дифференциальных уравнений сложного химического процесса типа (XII. 32). Действительно, из условия $dP/dt = 0$ находим квазистационарную концентрацию $P = \kappa_1 A/\kappa_2$. Скорость реакции легко находится из выражения: $dB/dt = \kappa_2 P = \kappa_1 A = \kappa_1 A_0 \exp(-\kappa_1 t)$, что совпадает с (XII. 38).

Метод квазистационарных концентраций широко используется в дальнейшем при решении задач о зависимости скорости сложной реакции от концентрации.

XII. 7.4. Параллельные и конкурирующие реакции

Реакция называется параллельной, если вещество одновременно реагирует по нескольким направлениям. Например:

$$\mathrm{A} \begin{cases} \longrightarrow \mathrm{B}; & \kappa_1; \quad dB/dt = \kappa_1 A; \\ \longrightarrow \mathrm{C}; & \kappa_2; \quad dC/dt = \kappa_2 A. \end{cases}$$

Сложим первое уравнение со вторым и поделим первое на второе:

$$d(B + C)/dt = (\kappa_1 + \kappa_2) A;$$
$$dB/dC = \kappa_1/\kappa_2.$$

Проинтегрируем второе уравнение при условии $B_0 = C_0 = 0$ при $t = 0$:

$$B = (\kappa_1/\kappa_2) C. \qquad \text{(XII. 39)}$$

Условие материального баланса имеет вид:

$$A_0 = A + B + C. \qquad \text{(XII. 40)}$$

Отсюда:

$$d(B + C)/dt = -dA/dt = (\kappa_1 + \kappa_2) A.$$

Интегрируя при условии $A = A_0$ при $t = 0$, получаем:

$$A = A_0 \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2) t]. \qquad \text{(XII. 41)}$$

Из уравнений (XII. 39)—(XII. 41) находим зависимости концентраций веществ от времени

$$B = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 + \kappa_2} A_0 \{1 - \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2) t]\};$$

$$C = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2} A_0 \{1 - \exp[-(\kappa_2 + \kappa_2) t]\}.$$

Для нахождения констант скоростей κ_1 и κ_2 прологарифмируем (XII. 41): $\ln A = \ln A_0 - (\kappa_1 + \kappa_2) t$.

Сумму $\kappa_1 + \kappa_2$ находят из наклона прямой, построенной в координатах $\ln A - t$; отношение κ_1/κ_2 равно отношению концентраций продуктов B/C. Зная сумму $\kappa_1 + \kappa_2$ и отношение κ_1/κ_2, находим константы порозн

Рассмотрим более сложный случай.

Пусть реагент A взаимодействует с веществами D и E:

$$A + D \longrightarrow F; \quad \kappa_1; \qquad A + E \longrightarrow G; \quad \kappa_2.$$

Приведенные реакции называют *конкурирующими*. Из системы кинетических уравнений

$$dF/dt = \kappa_1 AD \quad \text{и} \quad dG/dt = \kappa_2 AE$$

находим:

$$dF/dG = (\kappa_1/\kappa_2)(D/E).$$

Если начальные концентрации подчиняются условиям: $A_0 \ll D_0$, E_0 и $F_0 = G_0 = 0$, то, интегрируя последние уравнения, получаем:

$$\kappa_1/\kappa_2 = (F_\infty/G_\infty)(E_0/D_0),$$

где F_∞ и G_∞ — конечные концентрации.

Если известны величины правой части этого уравнения, то можно определить отношение κ_1/κ_2, характеризующее реакционную способность вещества D относительно вещества E в их совместной реакции с веществом A. Это отношение называют *относительной реакционной способностью*. Если дополнительно известно значение одной из констант скоростей, то появляется возможность вычисления другой.

Этот метод определения констант скоростей — *метод конкурирующих реакций* — широко применяют особенно при изучении быстрых реакций, когда получение кинетических данных об изменении концентраций веществ во времени — сложная экспериментальная задача.

Рассмотренные здесь стадии сложных реакций имели первый порядок. Эти простейшие схемы приводили к интегрируемым в квадратурах системам дифференциальных уравнений. В других более сложных случаях возможны лишь приближенные решения с применением численных методов.

Конкретные примеры простых и сложных химических реакций будут рассмотрены далее.

XII. 8. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА — АРРЕНИУСА

Температура оказывает сильное влияние на константу скорости химической реакции: как правило, она увеличивается с ростом температуры *. Существует эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, согласно которому:

возрастание температуры на 10° вызывает увеличение константы скорости в 2—4 раза.

---

* Для реакции третьего порядка $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ константа скорости уменьшается с ростом T (см. разд. XIII. 4).

Зависимость κ от T для реакций описывается уравнением Вант-Гоффа — Аррениуса:

$$d \ln \kappa / dT = E_a / RT^2, \qquad \text{(XII. 42)}$$

где E_a — аррениусовская (экспериментальная) *энергия активации.*

Если $E_a = \text{const}$, то интегрирование дает:

$$\kappa = A \exp(-E_a/RT), \qquad \text{(XII. 43)}$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Выражения (XII. 42) представляют собою дифференциальную, а (XII. 43) — интегральную формы *уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса.* Величины E_a и A — важнейшие характеристики химической реакции.

Используя уравнение изохоры реакции, Вант-Гофф объяснил, почему наблюдающиеся зависимости имеют такой вид, какой дается уравнениями (XII. 42) и (XII. 43). Запишем уравнение изохоры реакции:

$$d \ln K / dT = \Delta U^\circ / RT^2, \qquad \text{(XII. 44)}$$

где K — константа равновесия (в ед. об. конц.); ΔU° — тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$ *.

Как известно, для обратимой реакции:

$$A + B \underset{\kappa_2}{\overset{\kappa_1}{\rightleftarrows}} C + D,$$

идущей в газе или в разбавленном растворе, константа равновесия равна: $K = \kappa_1/\kappa_2$.

Запишем тепловой эффект как разность: $\Delta U^\circ = E_1 - E_2$; тогда (XII. 44) примет вид:

$$d \ln k_1/dT - d \ln k_2/dT = (E_1 - E_2)/RT^2,$$

Последнее соотношение можно разбить на два уравнения

$$d \ln \kappa_1/dT = E_1/RT^2 + B; \quad d \ln \kappa_2/dT = E_2/RT^2 + B,$$

где E_1 и E_2 — имеют размерность энергий, а величины B имеют одинаковые значения для прямой и обратной реакции и, как показывает обработка опытных данных, $B = 0$; отсюда получено (XII. 42) и (XII. 43).

Для объяснения физического смысла величины E_a Аррениус предположил, что в реакцию способны вступать не все частицы, а лишь те из них, которые находятся в *активированном состоянии.* Последние, в отличие от молекул, находящихся в нормальном состоянии, имеют избыток энергии. Молекулы в активированном состоянии энергетически возбуждены и неустойчивы, а в нормальном — стабильны. Между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Доля частиц в возбужденном состоянии относительно мала. Число же частиц в нормальном состоянии практически равно общему числу частиц. Поскольку процесс активации эндотермический, то константа равновесия для этого процесса растет с увеличением температуры.

* Подробнее см. разд. VI. 2.4 — уравнение изохоры реакции (VI. 55).

Поэтому возрастает концентрация частиц в активированном состоянии. Вместе с нею растет скорость реакции. В результате увеличивается и константа скорости реакции, так как концентрация нормальных частиц практически не изменилась. Энергию E_a можно определить как тепловой эффект процесса активации. Это — избыток внутренней энергии активированных молекул по сравнению с нормальными. Энергия активации — эта та энергия, которую должны накопить нормальные молекулы, чтобы иметь возможность прореагировать.

Изложенное здесь относилось к простой химической реакции. Если наблюдаемая константа скорости сложной реакции представляет собой некоторую комбинацию констант скоростей для простых реакций, то в этом случае E_a — некоторая сложная эффективная энергетическая характеристика всего процесса в целом. Однако и в этом случае ее называют энергией активации.

XII. 9. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ

XII. 9.1. Температурная зависимость константы скорости

Для расчета энергии активации E_a по экспериментальным данным используют уравнение (XII. 43), логарифмирование которого дает:

$$\ln \kappa = \ln A - E_a/RT. \qquad \text{(XII. 45)}$$

Следозательно, $\ln \kappa$ линейно зависит от обратной абсолютной температуры (рис. XII. 5). Значение E_a находят по тангенсу угла наклона: $E_a = -R \operatorname{tg} \varphi$. Предэкспоненциальный множитель A определяется отрезком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при $1/T = 0$.

Если имеются данные при двух температурах, то из (XII. 45) получаем:

$$E_a = R\,[T_1T_2/(T_2 - T_1)] \ln (\kappa_2/\kappa_1), \qquad \text{(XII. 46)}$$

k_1 и k_2 — константы скоростей при T_1 и T_2.

Энергия активации E_a имеет размерность энергия/моль и измеряется в единицах Дж/моль, но используются и другие единицы измерения энергии. Размерность A совпадает с размерностью константы скорости.

Теория и экспериментальные данные (для широкого температурного интервала) показывают, что E_a и A зависят от температуры. Однако эту зависимость можно не учитывать, если реакции исследуются в достаточно узком температурном интервале.

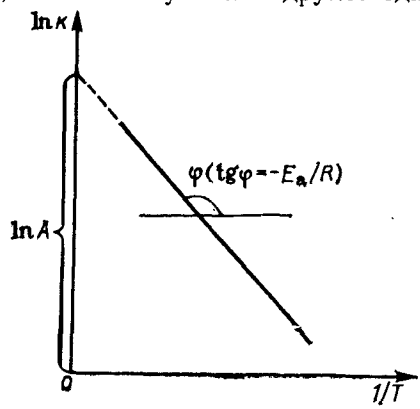


Рис. XII. 5. Аррениусовская диаграмма температурной зависимости константы скорости реакции.

XII. 9.2. Метод трансформации кинетических кривых

Изложенные методы расчета E_a предполагали, что константы скорости реакций известны. Расчет по методу трансформации не требует знания κ. Пусть при температурах T_1 и T_2 в смесях одного и того же начального состава протекает химическая реакция. Если к моментам времени t_1 и t_2 реакция прошла на одну и ту же глубину, то отношение скоростей реакций равно:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{dc/dt_1}{dc/dt_2} = \frac{dt_2}{dt_1}.$$

Принимая, в соответствии с законом действующих масс, для скоростей реакций степенные выражения (XII. 8) или (XII. 9) получаем: $\kappa_1/\kappa_2 = dt_2/dt_1$.

Полагая, что для неширокого температурного интервала A, $E_a = \text{const}$ находим

$$\exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] = \frac{dt_2}{dt_1}.$$

Разделение переменных и интегрирование дают:

$$\exp\left[-E_a(T_2 - T_1)/RT_1T_2\right] = t_2/t_1.$$

Следовательно, при заданных T_1 и T_2 отношение t_1/t_2 для реакций, протекающих на одну и ту же глубину, постоянно. Следовательно, кинетические кривые могут быть легко трансформированы одна в другую путем простого изменения масштаба времени; отношение t_1/t_2 называют *коэффициентом трансформации*. Если коэффициент трансформации t_1/t_2 известен, то расчет E_a ведут по формуле:

$$E_a = R\left[T_1T_2/(T_2 - T_1)\right] \ln(t_1/t_2). \qquad \text{(XII. 47)}$$

Некоторые сведения о величинах A и E_a приведены в табл. XIII. 2, XIII. 3 и XIII. 4.

Глава XIII

МОЛЕКУЛЯРНАЯ КИНЕТИКА

Для того чтобы произошла химическая реакция, сначала молекулы должны сблизиться до довольно малого расстояния, или, как говорят, молекулы должны столкнуться. Одни из возможных результатов этого — химическое превращение, сопровождающееся разрывом «старых» связей и образованием «новых». Теория, описывающая на основании свойств реагирующих молекул кинетику реакции, тем или иным образом решает как задачу расчета чисел столкновений реагирующих молекул, так и задачу о собственно химическом превращении в комплексе столкнувшихся частиц.

Ниже излагаются две основные *теории* молекулярной кинетики, а именно: *столкновений* и *переходного состояния*. Описание кинетики реакции на основании свойств реагирующих частиц в этих теориях неодинаково. В частности, в теории столкновений больше внимания уделяют расчету чисел столкновений молекул. Напротив, в теории переходного состояния подробнее исследуется сам акт химического взаимодействия в комплексе столкнувшихся частиц.

XIII. 1. ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ

XIII. 1.1. Основные понятия

Теория столкновения использует результаты, полученные в кинетической теории газов. В наиболее простом варианте газ рассматривается как совокупность сферических частиц конечных размеров. До столкновения они не взаимодействуют друг с другом. При столкновении же возможны два качественно различных результата: либо частицы не меняют химического строения, либо это происходит и возникают новые частицы. В момент столкновения, длящийся $10^{-12}-10^{-13}$ с, кинетическая энергия поступательного движения частиц переходит в энергию внутренних видов движения (колебательную, вращательную и т. д.). Если накопленная в момент соударения энергия используется на преодоление энергетического (потенциального) барьера реакции, то результатом такого неупругого столкновения будет химическое превращение. Это — так называемое *реакционное столкновение*.

Рассмотрим пару сферических частиц с радиусами r_1 и r_2 движущихся со скоростями $\vec{V}_1$ и $\vec{V}_2$ (рис. XIII. 1, *а*). Здесь $\vec{V}$ — вектор относительной скорости, равный $\vec{V}_2 - \vec{V}_1$, а α — угол между ним и линией, соединяющей центры частиц. В момент соударения центры частиц будут находиться на расстоянии $r_1 + r_2$ (рис. XIII. 1, *б*), а центр 1-й частицы — на поверхности внешней сферы радиуса $r_1 + r_2$. Если считать частицы твердыми, то расстояние между центрами равно, очевидно, сумме радиусов. Реальные молекулы не являются таковыми и говорить о расстоянии $r_1 + r_2$ можно лишь как о таком, на котором силы отталкивания достаточно велики. Его значение зависит как от межмолекулярного взаимодействия, так и от интенсивности столкновения. Поэтому r_1 и r_2 рассматривают как некоторые средние эффективные радиусы. Величину

$$\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2 \qquad \text{(XIII. 1)}$$

называют *сечением соударения*; оно численно равно площади круга с радиусом $r_1 + r_2$.

Опытные данные по константам скорости реакций указывают на то, что химические последствия столкновения зависят не столько от кинетической энергии относительно движения $\mathscr{E} = \mu V^2/2$, сколько от кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров: $\mathscr{E} = \mu \vec{V}_n^2/2$, где $\vec{V}_n$ — нормальная составляющая скорости V; $\vec{V}_n = V \cos \alpha$; $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ —

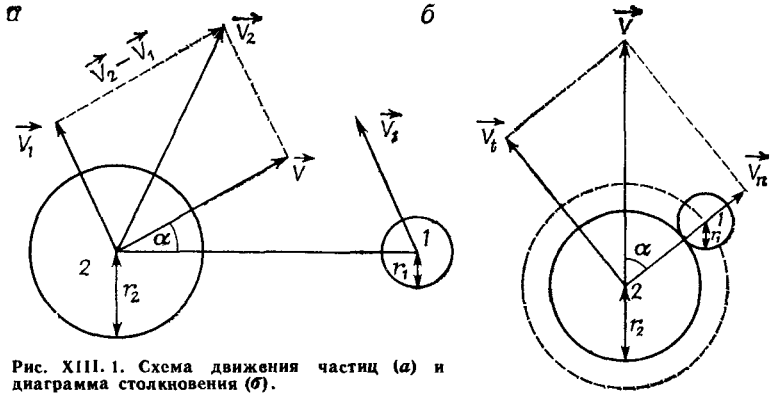


Рис. XIII. 1. Схема движения частиц (*а*) и диаграмма столкновения (*б*).

приведенная масса; m_1 и m_2 — массы частиц; принимается, что тангенциальная составляющая скорости $\vec{V}_t$ не существенна при активации.

К химической реакции приводит не всякое столкновение, а только сильное. Это означает, что значение $\mathscr{E}$ — энергии относительного движения вдоль линии центров для сталкивающихся частиц должно превышать некоторое значение $\mathscr{E}^*$. Столкновения с энергией $\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*$ называют *активными*. Энергия $\mathscr{E}^*$ определяет энергию активации реакции.

XIII. 1.2. Числа столкновений

Если распределение по скоростям поступательного движения частиц максвелловское, то для чисел активных столкновений $Z(\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*)$ справедливо:

$$Z(\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*) = Z \exp(-\mathscr{E}^*/kT), \qquad \text{(XIII. 2)}$$

где Z — общее число двойных столкновений.

Числа столкновений рассчитывают на единицу объема газа за единицу времени. Обозначим через N_i и N_j числа частиц i- и j-го сорта в единице объема газа. Тогда для чисел пар справедливы соотношения:

пары, образованные частицами i и j — N_iN_j;
пары, образованные частицами i — $N_i(N_i-1)/2 \approx N_i^2/2$;
делитель 2 появляется для того, чтобы одну и ту же пару не учитывать дважды.

Объединение этих соотношений дает:

$$N_iN_j/\sigma_{ij}; \quad \begin{matrix} \sigma_{ij}=1 & \text{для } i \neq j; \\ \sigma_{ij}=2 & \text{для } i=j, \end{matrix}$$

где σ_{ij} — фактор симметрии.

Если Z_0 — удельное число парных столкновений, т. е. число столкновений при концентрациях N_i и N_j, равных 1, то общее

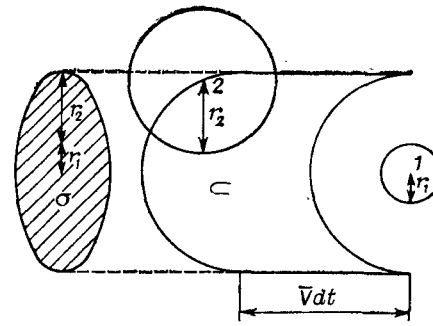


Рис. XIII. 2. К расчету числа двойных столкновений.

число столкновений Z определяется формулой:

$$Z = Z_0 N_i N_j / \sigma_{ij}. \quad \text{(XIII.3)}$$

Величина Z_0 характеризует вероятность столкновения пары частиц за единицу времени в единице объема газа. Примем, что интервал времени dt много меньше среднего времени свободного пробега. За время dt столкновение может произойти, но может и не произойти, т. е. оно является случайным событием. Тогда $Z_0 dt$ есть вероятность очередного двойного столкновения. В качестве основы вывода введем условия:

частицы до столкновения не взаимодействуют;

система находится в статистическом равновесии.

Обратимся к рис. XIII. 2. Как видно, за время dt столкновение в среднем произойдет, если центр 2-й частицы, движущейся в направлении частицы 1, находится внутри фигуры $\subset$. Эта фигура образована поверхностью цилиндра радиуса $r_1 + r_2$ и сферическими основаниями того же радиуса. Объем ее равен объему цилиндра с основанием σ (σ — сечение столкновения) и высотою, равной произведению средней скорости относительного движения $\bar{V}$ на dt. Если взять отношение этого объема к единичному, то получим вероятность столкновения за время dt, т. е. $Z_0 dt$. Учитывая, что согласно молекулярно-кинетической теории $\bar{V} = (8\pi kT/\mu)^{1/2}$, и принимая во внимание формулу (XIII. 1), для Z_0 получаем следующее соотношение:

$$Z_0 = (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2. \quad \text{(XIII. 4)}$$

Отсюда, с учетом (XIII. 3) получаем формулы для чисел столкновений частиц 1 и 2:

разиого сорта —

$$Z = (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 N_1 N_2; \quad \text{(XIII. 5)}$$

одиого сорта —

$$Z = 4 (\pi kT/m)^{1/2} d^2 (N^2/2). \quad \text{(XIII. 6)}$$

Приведенные в табл. XIII. 1 значения чисел столкновений для газов при нормальных условиях, рассчитанные по формулам

Таблица XIII. 1. **Числа столкиовений**

Газ	Мол. масса	Диаметр d, нм	$Z \cdot 10^{-28}$, молекула/(см^3·с)	$Z_0 \cdot 10^{10}$, см^3/(молекула·с)
H_2	2	0,274	20,4	5,7
O_2	32	0,361	8,9	2,6

(XIII.4) и (XIII.6), показывают, что значение Z — очень велико и, кроме того, для несложных молекул примерно одинаково. Выведенные соотношения позволяют записать формулу для числа активных столкновений. Из (XIII.2) с учетом (XIII.3) и (XIII.5) получаем:

$$Z(\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*) = \frac{N_1 N_2}{\sigma_{1\,2}} \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 \exp(-\mathscr{E}^*/kT).$$

XIII.1.3. Скорость бимолекулярной реакции

Выведем выражение для скорости бимолекулярной реакции по теории столкновений. Рассмотрим реакции:

обмена — $A + B \longrightarrow X + Y$;

присоединения — $A + B \longrightarrow AB$.

В реакциях обмена избыточная кинетическая энергия не накапливается на внутренних степенях свободы, а переходит в кинетическую энергию разлетающихся частиц X и Y. Эти реакции возможны как результат единственного столкновения молекул A и B.

Напротив, в реакциях присоединения избыток энергии накапливается на внутренних степенях свободы (колебательных, вращательных и др.). Возбужденная молекула AB^* неустойчива и легко может распасться на исходные частицы. Поэтому необходима ее стабилизация, которая может быть результатом, например, следующего, второго столкновения с любой из частиц: $AB^* + M \longrightarrow AB + M$. Если A и B — атомы, то реакции присоединения идут лишь через тройное соударение: $A + B + M \longrightarrow AB + M$. Это усложняет рассмотрение реакций присоединения с позиций теории столкновений (см. разд. XIII.4).

Применим теорию столкновений к реакциям обмена при условии выполнения всех тех предположений, которые использовались при выводе основных соотношений. Будем считать частицы A и B сферическими или такими, что их реальную форму можно заменить на сферическую эквивалентную кинетическую оболочку. Ее диаметр рассчитывают из формул кинетической теории газов на основании измерений вязкости, теплопроводности, диффузии, т. е. по данным о нереакционных столкновениях. Предполагается также, что реакция протекает достаточно медленно и равновесное статистическое распределение Максвелла по скорости практически не нарушается. Считается, что колебательные, вращательные и другие внутренние виды движения не возбуждены, т. е. все частицы находятся в основном состоянии. Это предположение выполняется, если энергия перехода частиц из основного состояния в первое возбужденное значительна.

Введем $\mathscr{E}^*$ — некеторое критическое значение $\mathscr{E}$ — кинетической энергии относительного движения вдоль линии центров. Причем, если $\mathscr{E} < \mathscr{E}^*$, то химическое превращение при столкновении

не происходит. Если же $\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*$, то химическое превращение может произойти, но может и не произойти, т. е. оно является случайным событием. Существование энергии $\mathscr{E}^*$ связано с тем, что при сближении молекул растут силы отталкивания. Преодоление действия последних требует определенного запаса кинетической энергии.

Определим величину p, характеризующую вероятность химического превращения при столкновении с энергией $\mathscr{E}$, как *долю активных столкновений*, заканчивающихся реакцией. Введение ее связано с тем, что молекулы имеют определенную структуру, и их взаимная ориентация в момент столкновения может быть неблагоприятной для осуществления реакции. С учетом сказанного для скорости реакции запишем:

$$\omega = pZ \ (\mathscr{E} \geqslant \mathscr{E}^*), \qquad \text{(XIII. 7)}$$

где p — *стерический фактор* (множитель).

Запишем различные варианты формулы (XIII. 7). Учитывая (XIII. 2), получим:

$$\omega = pZ \exp (-\mathscr{E}^*/kT).$$

Принимая во внимание (XIII. 3), (XIII. 5) и (XIII. 6), запишем для частиц:

разного сорта —

$$\omega = pZ_0 \left[\exp (-\mathscr{E}^*/kT)\right] N_1 N_2; \qquad \text{(XIII. 8)}$$

одного сорта —

$$\omega = pZ_0 \left[\exp (-\mathscr{E}^*/kT)\right] N^2/2. \qquad \text{(XIII. 9)}$$

Как видно, бимолекулярная реакция — это реакция второго порядка; из (XIII. 8) для константы скорости получим:

$$\kappa = pZ_0 \exp (-\mathscr{E}^*/kT), \qquad \text{(XIII. 10)}$$

а с учетом (XIII. 4):

$$\kappa = p \ (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 \exp (-\mathscr{E}^*/kT). \qquad \text{(XIII. 11)}$$

Эти выражения с позиций молекулярной теории вскрывают физический смысл параметров уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса (XII. 42) Теория столкновений не дает соотношений для расчета $\mathscr{E}^*$, поэтому вычисление константы скорости по формуле (XIII. 11) как правило невозможно. Эту формулу чаще используют для расчета по экспериментальным данным стерического фактора p.

Размерность κ совпадает с размерностью Z_0 и равна: $[\kappa] = $ $= \text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с}) = N_{\text{Ав}} \ \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; $N_{\text{Ав}} = 6{,}022 \cdot 10^{23}$; тогда:

$$\kappa = pZ_0 N_{\text{Ав}} \exp (-\mathscr{E}^{**}/RT), \qquad \text{(XIII. 12)}$$

где $\mathscr{E}^{**} = N_{\text{Ав}} \mathscr{E}^*$; размерность $\mathscr{E}^{**}$ определяется размерностью газовой постояниой $R = 8{,}3144$ Дж/(моль·К) $= 1{,}987$ кал/(моль·К).

Найдем связь A и E_a в уравнении Вант-Гоффа — Аррениуса с величинами, характеризующими константу скорости по теории

столкновений. Запишем интегральную и дифференциальную формы уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса:

$$\text{интегральная} - \kappa = A \exp(-E_a/RT); \qquad \text{(XIII. 13)}$$

$$\text{дифференциальная} - d \ln \kappa / dT = E_a/RT^2, \qquad \text{(XIII. 14)}$$

где A и E_a — экспериментальные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации; в нешироком температурном интервале A и E_a не зависят от T.

Прологарифмируем (XIII. 12) и продифференцируем по T:

$$d \ln \kappa / dT = (\mathscr{E}^{**} + {}^1/_2 RT)/RT^2. \qquad \text{(XIII. 15)}$$

Сравнение (XIII. 15) и (XIII. 14) дает:

$$E_a = \mathscr{E}^{**} + {}^1/_2 RT, \qquad \text{(XIII. 16)}$$

т. е. экспериментальная энергия активации определяется критическим значением кинетической энергии $\mathscr{E}^{**}$ относительного движения вдоль линии центров; если $\mathscr{E}^{**} \gg {}^1/_2 RT$, то $E_a \approx \mathscr{E}^{**}$.

Далее, приравняем (XIII. 13) и (XIII. 12) и учтем выражение (XIII. 16); тогда:

$$A = pZ_0 N_{\text{Ав}} e^{1/2}, \ \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \qquad \text{(XIII. 17)}$$

Как видно, A определяется стерическим фактором и удельным числом столкновений. В соответствии с этим и уравнением (XIII. 16) константа скорости [в $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$] может быть представлена в виде:

$$\kappa = pZ_0 e^{1/2} \exp(-E_a/RT). \qquad \text{(XIII. 18)}$$

Теория столкновений внесла в теорию кинетики важные идеи об активных столкновениях и энергии активации. К достоинствам теории относятся:

вывод теоретического уравнения (XIII. 10) для константы скорости, совпадающего по форме с уравнением Вант-Гоффа — Аррениуса (XIII. 13);

интерпретация на молекулярном уровне важнейших характеристик реакции: энергии активации и предэкспоненциального множителя;

возможность в некоторых случаях вычислений константы скорости при наличии экспериментальных данных по энергии активации.

XIII. 1.4. О некоторых применениях теории столкновений для газо- и жидкофазных реакций

Рассмотрим газофазные реакции. Если есть основания полагать, что $p = 1$, то формула (XIII. 17) позволяет рассчитать по данным о массах и размерах молекул предэкспоненциальный множитель [с учетом (XIII. 4) для Z_0]:

$$A = (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 N_{\text{Ав}} e^{1/2}.$$

Подобная простая ситуация встречается нечасто, поскольку обычно $p \neq 1$. Тогда по (XIII. 16) и (XIII. 17) можно рассчитать

Таблица XIII.2. **Параметры уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса для некоторых бимолекулярных реакций**

Реакция	E_a, кДж/моль	lg A [см³/(моль·с)]	p
$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$	44	11,3	$7.5 \cdot 10^{-4}$
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	102	13,0	$\sim 0{,}04$
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	163	14,1	~ 1
$D_2 + HCl \longrightarrow HD + DCl$	222	15,5	>1

$\mathscr{E}^{**}$ и p, если дополнительно есть экспериментальные данные об энергии активации и предэкспоненциальном множителе; некоторые полученные данные приведены в табл. XIII.2.

Реакции между некоторыми простыми частицами имеют $p \approx 1$ (см. табл. XIII.2); их называют *нормальными*. Если реагируют частицы более сложного строения, то, как и следовало ожидать, $p < 1$; реакции же, у которых $p \ll 1$ нельзя объяснить в рамках теории столкновений. Эта задача решается в теории переходного состояния. Здесь проявляется недостаток теории столкновений, а именно: она не учитывает в рассмотренном простейшем варианте внутренние виды движения: колебательные, вращательные и др. Реакции, для которых $p \ll 1$, называют *медленными*.

Реакции со значением $p > 1$, называют *быстрыми*. В этом случае экспериментальное значение A больше рассчитанного по теории столкновений. В реакциях многоатомных частиц энергия внутренних видов движения (колебательная, вращательная и др.) может способствовать преодолению энергетического барьера. В итоге число столкновений как будто бы увеличивается.

Рассмотрим применение теории столкновений к жидкофазным реакциям, имеющим некоторые существенные особенности по сравнению с газофазными. Это связано с различиями между газообразным и жидким состоянием вещества. Расстояние между частицами в жидкости меньше их собственных размеров, поэтому большая часть объема занята самими частицами. Потенциальная энергия взаимодействия последних больше средней кинетической энергии их движения. Само движение имеет сложный характер: каждая молекула колеблется и вращается в ячейке, которую создают окружающие ее частицы, а диффузия есть результат последовательных перескоков частиц из одной ячейки в другую (см. разд. IV.5.5).

С учетом изложенного, необратимая реакция частиц A и B в растворителе протекает двухстадийно и может быть описана следующей простейшей схемой:

$$A + B \underset{k_{\text{диф}}}{\overset{k_{\text{диф}}}{\rightleftharpoons}} A \cdot B \xrightarrow{k'} \text{Продукты}, \qquad \text{(XIII.19)}$$

где $k_{диф}$ и $\nu_{диф}$ — константы скорости диффузии процесса образования A·B и диффузии частиц из ячейки.

В результате диффузии частицы A и B попадают в одну ячейку, где в течение некоторого среднего времени $\tau = 10^{-9} - 10^{-11}$ с сталкиваются друг с другом. Если частицы обладают энергией не меньшей, чем энергия активации, и, кроме того, если они должным образом сориентированы, то за время τ в диффузионной паре A·B произойдет химическая реакция с константой скорости κ'.

Частицы продуктов реакции, находящиеся в ячейке, считаются неотличимыми от частиц, покинувших ее. Если химическая реакция не произошла, то через время τ частицы покидают ячейку.

Если рассматривать диффузионную пару в качестве реакционноспособной частицы, то можно применить *метод квазистационарных концентраций*. В случае разбавленного раствора для константы скорости получим соотношение:

$$\kappa = \kappa' \kappa_{диф} / (\kappa' + \nu_{диф}).$$

Если $\kappa' \gg \nu_{диф}$, то $\kappa = \kappa_{диф}$, т. е. химическая реакция лимитируется диффузией; в этом случае говорят, что реакция идет в *диффузионной области*. Один из примеров таких процессов — реакции переноса протона; ниже приведены значения констант скоростей при 25 °C:

Реакция	κ, дм³/(моль · с)
$OH^- + HOCOO^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{2-}$	$7 \cdot 10^9$
$OH^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$	$3{,}3 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + SH^- \longrightarrow H_2O + H_2S$	$7{,}5 \cdot 10^{11}$

В приведенных реакциях отсутствует изменение ковалентных связей. Вследствие высоких значений констант скоростей этих реакций их называют *очень быстрыми*.

Если $\kappa' \ll \nu_{диф}$, то

$$\kappa = \kappa' \kappa_{диф} / \nu_{диф} = K_{AB} \kappa',$$

где K_{AB} — константа равновесия.

Поскольку лимитирующей стадией реакции является химическое превращение, то говорят, что реакция идет в *кинетической области*.

Использование модельных представлений позволяет в некоторых случаях получить формулы для расчета K_{AB} и κ' и оценить, таким образом, κ. В частности, если между частицами A и B действуют только дисперсионные силы взаимодействия, то оказывается, что реакция в жидкости идет в ≈ 100 раз быстрее, чем в газе. Оценки показывают также, что $K_{AB} \approx 1$ дм³/моль. Изложенное позволяет заключить, что при переносе частиц из газа в раствор, число столкновений между ними изменяется не очень сильно.

Этот вывод подтверждается и опытами, которые проводились с использованием механической модели. Лоток, на котором находилось некоторое число шаров, встряхивали и регистрировали столкновения шаров: малым числом шаров имитировали газовую фазу, а большим с плотной упаковкой — жидкую. Было установлено, что частота столкновений между данной парой почти не зависит от общего числа шаров. Кроме того, в местах скоплений шаров вокруг шара возникало что-то вроде ячейки.

Результаты опытов и расчетов послужили основанием применения формул простейшей теории столкновений для кинетики жидкофазных реакций.

Если реакция (XIII. 19) идет в кинетической области, то выражение константы скорости (в дм^3/моль·с) по теории столкновений имеет вид:

$$\kappa = pZ_{0\,ж}N_{AB} \cdot 10^{-3} \exp\left(-E_a/RT\right),$$

где $Z_{0\,ж}$ — удельное число парных столкновений, рассчитываемое по формулам для газов:

$$Z_{0\,ж} = Z_0 = (8\pi kT/\mu)^{1/2}(r_1 + r_2)^2. \qquad \text{(XIII.20)}$$

Тогда окончательно:

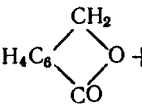
$$\kappa = pN_{AB} \cdot 10^{-3}\,(8\pi kT/\mu)^{1/2}(r_1 + r_2)^2 \exp\left(-E_a/RT\right). \qquad \text{(XIII.21)}$$

Как видно, формулы (XIII. 21) и (XIII. 18) для констант скоростей в жидкости и газе совпадают, с той лишь разницей, что в первом стоит сомножитель $N_{AB} \cdot 10^{-3}$, а во второй — не сильно отличающийся от единицы множитель $e^{1/2}$. Этот вывод подтверждается также и экспериментальными данными. Действительно, есть реакции, для которых расчет $Z_{0\,ж}$ по формуле (XIII. 20) приводит к результату, согласующемуся с экспериментальными данными для предэкспоненциального множителя A в уравнении Вант-Гоффа — Аррениуса (табл. XIII. 3).

Как и в случае газофазных, жидкофазные реакции бывают нормальными ($A \approx Z_{0\,ж} \approx 10^{11}$ дм^3/моль·с, $p \approx 1$, см. табл. XIII. 3), быстрыми ($A \gg 10^{11}$, $p \gg 1$) и медленными ($A \ll 10^{11}$, $p \ll 1$) — табл. XIII. 4.

Приведенные в табл. XIII. 4 данные показывают, что в реакциях с участием ионов значение A сильно зависит от заряда ионов. Причем, если ионы заряжены противоположно, то значение A необычайно велико, когда же знаки зарядов ионов одинаковы, то значения A — ненормально малы. Таким образом, налицо очень сильное влияние электростатических притяжения и отталкивания. Распределение ионов по объему в растворах электролитов имеет ряд особенностей. Вокруг центрального иона, имеющего, например, положительный заряд, концентрация ионов противоположного знака (отрицательных) выше, чем в среднем по объему. Концентрация ионов, имеющих заряд того же знака (положительных), напротив, ниже. В результате удельное число столкновений (а отсюда — и предэкспоненциальный множитель),

Таблица XIII.3. **Сравнение вычисленных и экспериментальных характеристик для некоторых бимолекулярных реакций в растворах**

Реакция	Растворитель	$A \cdot 10^{-11}$, дм³/(моль·с)	$Z_0 \cdot 10^{-11}$, дм³/(моль·с)	E_a^*, кДж/моль	$\kappa^{**}_{выч}/\kappa_{эксп}$
$C_2H_5ONa + CH_3I$	C_2H_5OH	2,42	1,93	81,5	0,8
$C_2H_5ONa + C_6H_5CH_2I$	C_2H_5OH	0,15	2,17	83,2	14,5
$C_6H_5ONa +$ *изо*-C_3H_7I	C_2H_5OH	1,74	2,31	92,5	1,3
n-$CH_3C_6H_4ONa + CH_3I$	C_2H_5OH	8,49	1,99	87,4	0,2
$(CH_3)_2SO_4 + NaCNS$	CH_3OH	0,19	1,91	72,6	10,0
$CH_2ICOO^- + C_6H_5O^-$	H_2O	0,4	1,85	87,9	4,6
$CH_2OHCH_2Cl + OH^-$	H_2O	25,5	2,78	83,1	0,1
$CH_3S(CH_2)_2Cl + I^-$	$(CH_3)CO$	0,085	1,57	86,8	18,5
$C_3H_6Br + I^-$	CH_3OH	1,07	1,39	105,0	1,3
	H_2O	41,7	2,93	52,3	0,07

* Значение определено из экспериментальных данных.
** Результат расчета по (XIII.21) в предположении $p=1$.

Таблица XIII.4. **Экспериментальные значения *A* для некоторых быстрых и медленных реакций**

Реакция	*A*, дм³/(моль·с)	Реакция	*A*, дм³/(моль·с)
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^-$	$\approx 10^{19}$	$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	$2 \cdot 10^6$
$Co(NH_3)_5Br_3^+ + OH^-$	$5 \cdot 10^{17}$	$S_2O_4^{2-} + S_2O_4^{2-}$	$2 \cdot 10^4$
$Co(NH_3)_5Br_2^+ + Hg^{2+}$	$\approx 10^8$		

в расчете на среднюю концентрацию в первом случае оказывается больше, а во втором — меньше значения, рассчитанного по формуле (XIII.20).

Анализ $\approx$200 реакций в растворах позволил сделать заключение, что $\approx$80 реакций — это нормальные реакции, т. е. их предэкспоненциальные множители близки к значениям Z_0, приведенным в табл. XIII.3.

XIII.2. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Несмотря на определенные достижения в объяснении скоростей химических реакций теорией столкновений, некоторые важные вопросы остались невыясненными. В простейшем варианте теории сам акт химического превращения остается по существу не изученным, теория неприменима к реакциям частиц, форма которых сильно отличается от сферической. Эти и ряд других проблем рассматриваются в теории переходного состояния. Ее также называют тео-

рией *активированного комплекса* или теорией *абсолютных скоростей реакций*. К ее основным задачам следует отнести:

исследование энергетического взаимодействия в комплексе реагирующих частиц;

расчет скорости химической реакции.

XIII.2.1. Поверхность потенциальной энергии

Простая химическая реакция молекул R_1 и R_2 —

$$R_1 + R_2 \longrightarrow R_3 + R_4 \qquad \text{(XIII.22)}$$

— это процесс перераспределения ядер и электронов в системе, образованной ядрами и электронами пары молекул R_1 и R_2. В ходе реакции изменяются межъядерные расстояния и состояния электронов. Если отвлечься от перемещения и вращения системы как целого, то положение ядер в системе определяется заданием $3N-6$ координат (N — сумма ядер в паре R_1 и R_2). Если учитываются или вводятся дополнительные ограничения на движение ядер, то число координат уменьшается до $3N-6-\alpha$, где α — число дополнительных ограничений.

Пусть $r_1, r_2, \ldots, r_{3N-6-\alpha}$ — пространственные переменные, определяющие взаимное расположение ядер; ими могут быть, например, и межъядерные расстояния. Точка в координатном пространстве с осями $r_1, r_2, \ldots, r_{3N-6-\alpha}$ характеризует взаимное расположение ядер. В ходе реакции изображающая точка движется по траектории из области координатного пространства, отвечающей реагентам, в другую область, соответствующую продуктам реакции.

В квантовой механике установлено, что движение ядер характеризуется потенциальной энергией $\mathscr{E}(r_1, r_2, \ldots, r_{3N-6-\alpha})$. Она соответствует энергии системы в основном состоянии, когда координаты ядер фиксированы. Для сокращения записи будем обозначать ее $\mathscr{E}(r)$. Энергия $\mathscr{E}(r)$ определяется путем решения волнового уравнения Шредингера для электронов, ее называют также энергией электронов. Гамильтониан, или оператор энергии, состоит из оператора кинетической энергии электронов и полной потенциальной энергии ядер и электронов. Он не содержит оператора, отвечающего кинетической энергии ядер. Энергия $\mathscr{E}(r)$ представляет собой собственное значение оператора энергии, отвечающего фиксированным ядрам.

Разделение ядерного и электронного движений определяет суть так называемого *адиабатического приближения*. Оказывается, что ввиду несоизмеримости масс электронов и ядер, электроны успевают совершить много циклов движения за время, необходимое для заметного изменения конфигурации ядер. Энергия $\mathscr{E}(r)$ используется в качестве функции потенциальной энергии на следующем этапе при решении задачи о нахождении полной энергии системы.

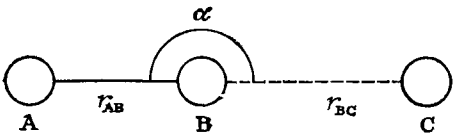


Рис. XIII. 3. Взаимное расположение молекулы AB и атома C.

Расчеты показывают, что $\mathscr{E}(r)$ является однозначной и непрерывной функцией координат ядер. Зависимость $\mathscr{E} = \mathscr{E}(r)$ задает поверхность потенциальной энергии в координатах $\mathscr{E}$ и r_1, r_2, .., ..., $r_{3N-6-\alpha}$.

Химические реакции, которые не сопровождаются переходом электронов из одного состояния в другое (например, из основного состояния в возбужденное или из одного спинового состояния в другое) называются *адиабатическими*. В этом случае реакцию можно представить как перемещение изображающей точки по одной поверхности потенциальной энергии.

Рассмотрим систему трех ядер с тремя электронами, образованную двухатомной молекулой и атомом. Между ними происходит реакция:

$$AB + C \longrightarrow A + BC. \qquad \text{(XIII.23)}$$

Положение ядер зададим тремя параметрами: двумя межъядерными расстояниями r_{AB} и r_{BC} и углом α (рис. XIII. 3). Если при реакции $\alpha = \text{const}$, например, $\alpha = \pi$, то $\mathscr{E}$ будет зависеть от двух межъядерных расстояний $\mathscr{E} = \mathscr{E}(r_{AB}, r_{BC})$. Результаты квантово-химического расчета представлены качественно на рис. XIII. 4. На рис. XIII. 4, *а*, *в* изображена зависимость $\mathscr{E}$ от r_{BC} и r_{AB} при условии, что атомы A и C удалены от молекул на большое расстояние, а на рис. XIII. 4, *б* приведена проекция линий уровня поверхности потенциальной энергии на плоскость $r_{AB} - r_{BC}$. Сплошные линии отвечают равной энергии. Линия со стрелками — путь реакции, или *координата реакции*. Она получается путем усреднения большого числа траекторий. Точка $\mathscr{P}$ — максимум $\mathscr{E}$ вдоль пути реакции (рис. XIII. 5). Линия, нормальная к пути реакции в точке $\mathscr{P}$ и к линиям уровня, называется *водораздельной линией*, или *линией перевала*. В точке $\mathscr{P}$ имеем минимум $\mathscr{E}$ вдоль линии перевала; $\mathscr{P}$ — *седловинная* точка, или точка *минимакса*. Поверхность $\mathscr{E}$ такова, что имеются две долины, отвечающие реагентам и продуктам, которые отделены потенциальным барьером с перевалом.

Затраты энергии на преодоление потенциального барьера минимальны для траекторий, пересекающих линию перевала вблизи точки $\mathscr{P}$. Большая часть траекторий будет проходить в окрестности этой точки. Состояние ядерно-электронной системы, отвечающее самой точке $\mathscr{P}$, называется *переходным*. Система в переходном состоянии называется *активированным комплексом*. Активированный комплекс отличается от обыкновенной молекулы тем, что внутреннее движение в нем в одном направлении, а именно: вдоль координаты реакции приводит к распаду частицы.

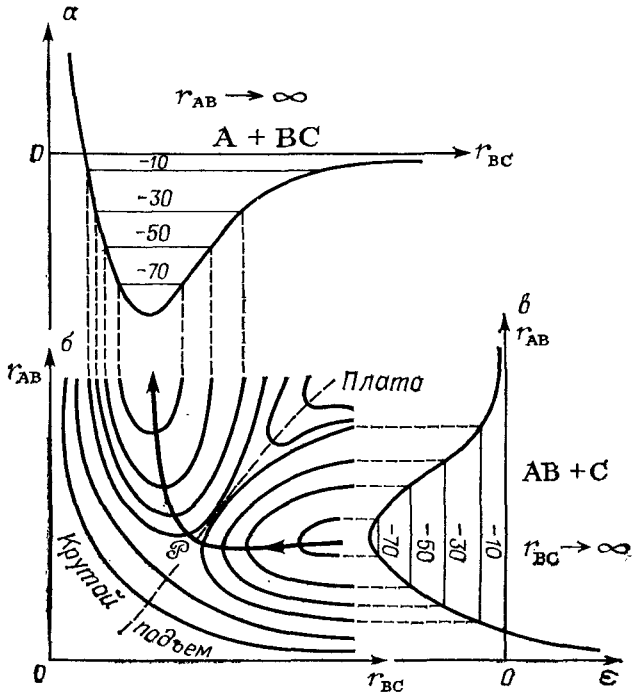


Рис. XIII. 4. Диаграмма поверхности потенциальной энергии для трех атомов A, B и C.
Значение $\varepsilon = 0$, когда атомы удалены друг от друга на большое расстояние. Кривые потенциальной энергии для двухатомных молекул развернуты на 90° относительно диаграммы и лежат в плоскости чертежа.
Координата или путь реакции (—←—) — водораздельная линия или линия перевала (— — —).

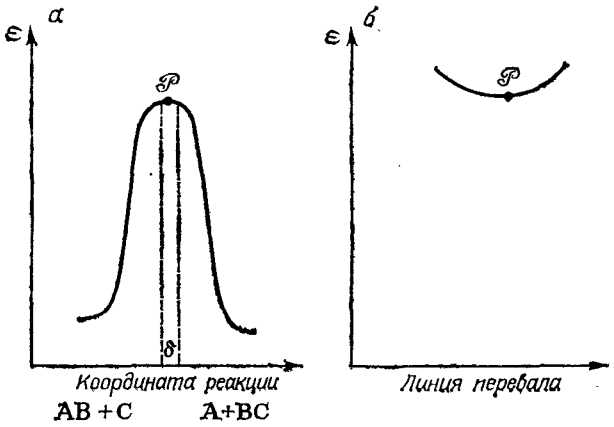


Рис. XIII. 5. Профили потенциальной энергии.

XIII. 2.2. Основные уравнения теории переходного состояния

Скорость реакции. Рассмотрим элементарную химическую реакцию (XIII. 22), детальная схема которой может быть записана в виде:

$$R_1 + R_2 \longrightarrow P^+ \longrightarrow R_3 + R_4, \qquad \text{(XIII. 24)}$$

т. е. мы рассматриваем односторонний процесс. Комплексы P+ движутся в положительном направлении вдоль координаты реакции. Примем, что реакция протекает в газовой фазе при изотермо-изохорических условиях. Рассмотрим участок δ на вершине потенциального барьера вдоль координаты реакции (см. рис. XIII. 5). На этом участке энергия $\mathscr{E}$ почти постоянна. Всякую ядерно-электронную систему, принадлежащую интервалу δ будем называть активированным комплексом. Это позволяет ввести понятия: концентрации активированного комплекса P^+ и среднего времени его жизни τ. Время τ было определено в разд. XII. 4.1 [см. (XII. 17)] для реакций первого порядка. Активированный комплекс разлагается мономолекулярно в продукты, а возникает из реагентов в бимолекулярной реакции. Поэтому зависимость концентрации P^+ от времени иная, чем в односторонней реакции первого порядка. Понятие среднего времени жизни относится лишь к процессу разложения P+ в продукты. Если, начиная с момента времени t' от начала реакции (XIII. 24), концентрация активированных комплексов, достигшая величины $P^{+\prime}$, изменяется только в результате процесса их превращения в продукты реакции, то среднее время жизни рассчитывается по формуле: *

$$\tau = \int_0^{P^{+\prime}} (t - t')\, dP^+/P^{+\prime}.$$

Легко установить, что τ — это время, отсчитываемое от момента t', за которое в результате процесса разложения концентрация $P^{+\prime}$ уменьшится в e раз.

Скорость реакции $\omega = dR_3/dt = dR_4/dt$ равна числу активированных комплексов в единице объема, которые пересекают барьер потенциальной энергии за единицу времени в положительном направлении (слева направо на рис. XIII. 5). Тогда с учетом формулы (XII. 18) для скорости реакции запишем:

$$\omega = P^+/\tau. \qquad \text{(XIII. 25)}$$

Концентрация активированного комплекса. Для расчета P^+ по известным концентрациям исходных веществ R_1 и R_2 делается предположение, что между активированным комплексом P+ и последними существует «равновесие». Слово равновесие здесь

* Как и в гл. XII, нами для упрощения формул вместо записи концентрации в виде [P] принято обозначение P; например, вместо d [H_3O^+] мы пишем $d\,H_3O^+$.

берется в кавычки потому, что то явление, которое оно обозначает, не является на самом деле химическим равновесием. Последнее существует только тогда, когда потоки комплексов, движущихся в положительном P^+ и отрицательном P^- направлениях, скомпенсированы. Комплексы P^- отвечают реакции (XIII. 24), но идущей в обратном направлении; комплексы P^+ непосредственно в реагенты не превращаются, поэтому слово равновесие взято в кавычки. Иногда это явление называют *квазиравновесием*. Представим себе, что в систему, в которой протекает реакция (XIII. 24), добавляются продукты R_3 и R_4 до концентраций, обеспечивающих химическое равновесие между реагентами и продуктами. При этом концентрации R_1, R_2 и P^+ остаются без изменения. Согласно принципу детального равновесия, при химическом равновесии исходных и конечных веществ оно устанавливается во всех промежуточных реакциях, т. е. существует между реагентами и активированными комплексами P. Под комплексами P понимают комплексы P^+ и P^-, поэтому для концентраций комплексов имеем: $P = P^+ + P^-$. При равновесии потоки активированных комплексов должны быть скомпенсированы, поэтому:

$$P^+ = P_p^- = P_p/2, \qquad \text{(XIII. 26)}$$

где P_p^- и P_p — равновесные концентрации.

Концентрация P_p может быть рассчитана методами статистической термодинамики.

В (XIII. 26) мы предположили, что P^+ не зависит от наличия или отсутствия потока комплексов P^-. В самом деле, «удалим» мгновенно из смеси все продукты R_3 и R_4 и комплексы P^-. В отсутствии обратного потока скорость реакции в прямом направлении таже, что и была до удаления частиц, поскольку концентрация реагентов прежняя. Но коль скорость не изменилась, то не изменилась и концентрация P^+ *.

Для химического равновесия введем константу равновесия:

$$K = P_p/R_1R_2. \qquad \text{(XIII. 27)}$$

Как известно из статистической термодинамики

$$K = \frac{z_P}{z_{R_1}z_{R_2}} \exp(-\mathscr{E}_0/kT), \qquad \text{(XIII. 28)}$$

где z_i — статистическая сумма частицы в расчете на единицу объема (1 см^3) при условии, что ее энергия отсчитывается от нулевого энергетического уровня $\mathscr{E}_{0\,i}$; $\mathscr{E}_0$ — разность нулевых энергий активированного комплекса и реагентов

$$\mathscr{E}_0 = \mathscr{E}_{0\,P} - \mathscr{E}_{0\,R_1} - \mathscr{E}_{0\,R_2}. \qquad \text{(XIII. 29)}$$

Напомним, что (XIII. 28) получается, если учесть выражения:

* Об определении P^+ по методу квазистационарных концентраций подробней см.: *Жаров В. Т., Первухин О. К.* — Вестн. ЛГУ, 1981, № 4.

для химического потенциала молекулы газа —

$$\mu_i = \mathscr{E}_{0\,i} - kT \ln z_i + kT \ln c_i; \qquad \text{(XIII.30а)}$$

для химического равновесия —

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \qquad \text{(XIII. 30б)}$$

где размерность концентрации c — молекула/см^3.

Статистические суммы z_{R_1} и z_{R_2} могут быть рассчитаны из молекулярных характеристик. Статистическая сумма z_P имеет важную особенность: в активированном комплексе кривая потенциальной энергии для движения вдоль координаты реакции имеет не минимум (как у устойчивой молекулы), а максимум (см. рис. XIII. 5). Поэтому движение изображающей точки на вершине барьера имеет не колебательный, а поступательный характер. Это приводит к уменьшению числа колебательных степеней свободы нелинейного комплекса до $3N-7$ (линейного до $3N-6$). Принимается, что:

$$z_P = z_x z^{\neq},$$

где z_x — статистическая сумма поступательного движения активированного комплекса вдоль координаты реакции; $z^{\neq}$ — статистическая сумма активированного комплекса; она учитывает все остальные виды движения; в квазиклассическом приближении

$$z_x = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2kT}\right) m^*\, dv \cdot \delta = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}\,\delta; \qquad \text{(XIII. 31)}$$

m^* — эффективная масса активированного комплекса, соответствующая движению изображающей точки вдоль координаты реакции; v — скорость движения изображающей точки.

Эффективная масса m^* не есть действительная масса активированного комплекса. Ее находят решением задачи о приведении кинетической энергии ядер к диагональному виду. В этом случае выражение для кинетической энергии содержит лишь сумму квадратичных членов.

Потенциальная энергия $\mathscr{E}$, отвечающая участку δ, учитывается величиной $\mathscr{E}_{0P}$. Пределы интегрирования от $-\infty$ до ∞ означают, что учитываются комплексы обоих направлений. С учетом (XIII. 27) для K, а также (XIII. 28) и (XIII. 31) формула (XIII. 26) запишется в виде:

$$P^+ = \frac{1}{2} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}\,\delta \frac{z^{\neq}}{z_{R_1} z_{R_2}} \left[\exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right)\right] R_1 R_2. \qquad \text{(XIII. 32)}$$

Среднее время жизни. Рассчитывают по формуле: $\tau = \delta/\bar{v}$, где $\bar{v}$ — средняя скорость движения изображающей точки в положительном направлении на участке δ.

Предполагается, что применимо распределение по скорости:

$$dw\,(v) = G \exp\left(-\, m^* v^2/2kT\right) dv, \qquad \text{(XIII. 33)}$$

где $dw(v)$ — вероятность принадлежности скорости v интервалу dv.

Нормировочный множитель G найдем по формуле:

$$1/G = \int_0^\infty \exp(-m^*v^2/2kT)\, dv = (\pi kT/2m^*)^{1/2},$$

где интегрирование ведется от 0 до ∞, поскольку рассматриваются лишь комплексы P^{+} *.

Распределение (XII.33) по своему характеру является максвелловским, но лишь для комплексов P^{+}:

$$\bar{v} = (2m^*/\pi kT)^{1/2} \int_0^\infty v \exp(-m^*v^2/2kT)\, dv = (2kT/\pi m^*)^{1/2};$$

тогда:

$$\tau = (\pi m^*/2kT)^{1/2}\, \delta. \qquad \text{(XIII.34)}$$

Константа скорости. Воспользуемся для расчета ω формулой (XIII.25); P^{+} и τ даются соотношениями (XIII.32) и (XIII.34):

$$\omega = \frac{kT}{h} \frac{z^{\neq}}{z_{R_1} z_{R_2}} \left[\exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right)\right] R_1 R_2.$$

Отсюда для константы скорости реакции получим:

$$\kappa = \frac{kT}{h} \frac{z^{\neq}}{z_{R_1} z_{R_2}} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right). \qquad \text{(XIII.35)}$$

Часто последнее соотношение записывают в виде:

$$\kappa = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{z^{\neq}}{z_{R_1} z_{R_2}} \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right). \qquad \text{(XIII.36)}$$

Трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ — это доля активированных комплексов, достигших вершины потенциального барьера и превратившихся в продукты реакции. С помощью $\varkappa$ учитывают главным образом следующее:

эффект отражения; бывает, что активированные комплексы, преодолевшие потенциальный барьер, отражаются, пересекают барьер в обратном направлении и вновь разлагаются на исходные молекулы; изменение электронного состояния; иногда возможно пересечение поверхностей потенциальной энергии, отвечающих разным состояниям электронов.

Переходы имеют обычно очень малую вероятность и приводят поэтому к очень малым значениям трансмиссионных коэффициентов. Однако для большинства реакций названные здесь эффекты не играют существенной роли, так что $\varkappa$ не сильно отличается от 1.

Соотношения (XIII.35) и (XIII.36) более совершенны формул простой теории столкновений. Уравнения (XIII.35) и

* Интеграл равен половине интеграла Пуассона.

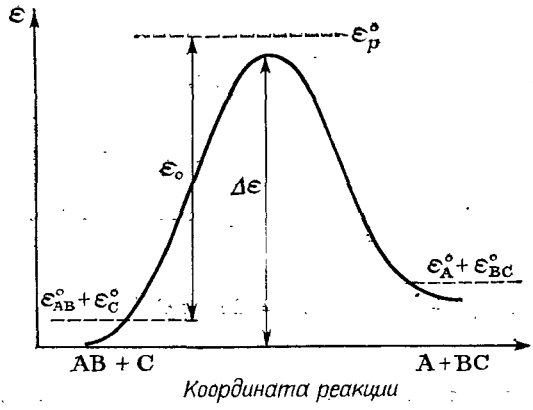


Рис. XIII. 6. Энергетическая диаграмма профиля поверхности потенциальной энергии по координате реакции.

(XIII. 36) позволяют, в принципе, рассчитывать скорость без привлечения дополнительных экспериментальных данных по кинетике.

XIII. 2.3. Истинная энергия активации

Энергию $\mathscr{E}_0$ в формулах (XIII. 35) и (XIII. 36) называют истинной энергией активации, согласно (XIII. 29): $\mathscr{E}_0 = \mathscr{E}_{0P} - \mathscr{E}_{0R_1} - \mathscr{E}_{0R_2}$. Как указывалось в разд. II. 5.4, энергия частицы в основном состоянии $\mathscr{E}_{0i}$ включает как потенциальную энергию (она же энергия электронов в основном состоянии), так и колебательную энергию ядер в основном состоянии. Следует помнить, что в активированном комплексе число колебательных степеней свободы на единицу меньше.

Энергетическая диаграмма для реакции (XIII. 23) приведена на рис. XIII. 6. Как видно, истинная энергия активации $\mathscr{E}_0$ и высота потенциального барьера $\Delta\mathscr{E}$ не равны друг другу. На рис. XIII. 6 за нуль отсчета энергии принята потенциальная энергия начального состояния. Такой выбор не единственный. За нуль можно принять потенциальную энергию разъединенных атомов (см. рис. XIII. 4).

Возможности теории можно продемонстрировать, если сравнить экспериментальные данные с вычисленными, например, для предэкспоненциальных множителей бимолекулярных реакций. Как следует из данных табл. XIII. 5, имеется вполне удовлетворительное соответствие между этими результатами.

Таблица XIII. 5. **Предэкспоненциальные множители для реакций атома с двухатомной молекулой**

Реакция	lg A [см³/(моль·с)]	
	эксперимент	расчет
$H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$	13,7	13,7
$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$	13,5	14,1

XIII. 2.4. Термодинамика процесса активации. Связь теории переходного состояния с другими теориями

Рассмотрим реакцию в газе:

$$\sum_r \nu_r A_r \longrightarrow P^+ \longrightarrow \sum_s \nu_s B_s. \qquad \text{(XIII. 37)}$$

По теории переходного состояния для константы скорости справедливо:

$$\kappa = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{z^{\neq}}{\prod_r z_r^{\nu_r}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \qquad \text{(XIII. 38)}$$

где $E_0 = N_{Ав}\mathscr{E}_0$; для общего порядка реакции $n = \sum_r \nu_r$; размерность κ—[см^3/ /молекула]$^{(n-1)} \cdot c^{-1}$; здесь статистические суммы вычислены для молекулы в 1 см^3.

Определим константу равновесия между переходным состоянием и исходным:

$$K^{\neq} = \frac{z^{\neq}}{\prod_r z_r^{\nu_r}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \qquad \text{(XIII. 39)}$$

Здесь не учтена статистическая сумма движения активированного комплекса вдоль координаты реакции. С учетом (XIII. 39) формула (XIII. 38) принимает вид:

$$\kappa = \varkappa (kT/h) K^{\neq}. \qquad \text{(XIII. 40)}$$

Это выражение представляет собой наиболее общее уравнение для константы скорости в теории переходного состояния.

Константа равновесия связана с параметрами активации. Для изотермо-изохорных условий [см. уравнение (VI. 46), разд. VI. 2.3] определим характеристическую функцию:

$$\Delta F^{\neq} = -RT \ln K^{\neq}, \qquad \text{(XIII. 41)}$$

где $\Delta F^{\neq}$ — гельмгольцева энергия активации.

Теперь (XIII. 40) можно представить в виде:

$$\kappa = \varkappa (kT/h) \exp(-\Delta F^{\neq}/RT). \qquad \text{(XIII. 42)}$$

Константа скорости определяется гельмгольцевой энергией активации; поскольку

$$\Delta F^{\neq} = \Delta U^{\neq} - T\Delta S^{\neq}, \qquad \text{(XIII. 43)}$$

то:

$$\kappa = \varkappa (kT/h) \exp(\Delta S^{\neq}/R) \exp(-\Delta U^{\neq}/RT), \qquad \text{(XIII. 44)}$$

где $\Delta U^{\neq}$ — внутренняя энергия, или теплота активации; $\Delta S^{\neq}$ — энтропия активации.

Функции $\Delta F^{\neq}$, $\Delta U^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ не учитывают статистическую сумму движения активированного комплекса вдоль координаты

реакции; в случае идеального газа они являются функциями от T.

Преобразуем уравнение (XIII.39) так, чтобы в нем фигурировала экспериментальная энергия активации. Выразим E_a через производную $\ln \kappa$ по температуре; для κ используем выражение (XIII.40):

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln \kappa}{dT} = RT^2\left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\neq}}{dT}\right) = RT^2\left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta U^{\neq}}{RT^2}\right).$$

Здесь мы учли, что $d \ln K^{\neq}/dT = \Delta U^{\neq}/RT^2$; тогда

$$E_a = \Delta U^{\neq} + RT; \qquad \text{(XIII. 45)}$$

с учетом этого соотношение (XIII.44) принимает вид:

$$\kappa = \varkappa (kTe/h) \exp(\Delta S^{\neq}/R) \exp(-E_a/RT). \qquad \text{(XIII. 46)}$$

Воспользуемся соотношением (XIII.30а) для химического потенциала, и запишем уравнение изотермы химической реакции для процесса активации в таком виде:

$$\Delta F = E_0 - RT \ln\left(z^{\neq}/\prod_r z_r^{\nu_r}\right) + RT \ln\left(P/\prod_r A_r^{\nu_r}\right),$$

где ΔF характеризует изменение гельмгольцевой энергии в течение реакции для процесса активации при условии, что движение вдоль координаты реакции ие учтено; P и A_r — текущие значения объемных концентраций активированного комплекса и реагентов; если P и все $A_r = 1$, то

$$\Delta F = E_0 - RT \ln\left(z^{\neq}/\prod_r z_r^{\nu_r}\right);$$

с учетом (XIII.39) и (XIII.41) получаем: $\Delta F = \Delta F^{\neq}$.

Состояние, когда P и все $A_r = 1$ (не обязательно в единицах молекула/см^3), называют в теории переходного состояния стандартным, а $\Delta F^{\neq}$ — стандартной энергией Гельмгольца процесса активации. Величины $\Delta U^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ называют поэтому стандартной внутренней энергией (теплотой) и стандартной энтропией активации.

Уравнение (XIII.40) служит также для анализа реакций в растворах. Они протекают при изотермо-изобарических условиях. Когда концентрации веществ малы, плотность почти не меняется. Свойства раствора близки к свойствам идеального. Определим характеристическую функцию:

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln K^{\neq},$$

называемую энергией Гиббса процесса активации. Справедливо соотношение

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T \Delta S_c^{\neq}, \qquad \text{(XIII. 47)}$$

где $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S_c^{\neq}$ — энтальпия (теплота) и энтропия активации; индекс c указывает объемные единицы измерения концентрации.

С учетом данных соотношений формула (XIII. 40) принимает вид:

$$\kappa = \varkappa\,(kT/h)\,\exp\left(-\Delta G^{\neq}/RT\right) = \varkappa\,(kT/h)\,\exp\left(\Delta S_c^{\neq}/R\right)\exp\left(-\Delta H^{\neq}/RT\right). \tag{XIII. 48}$$

Численные оценки показывают, что для реакций в растворах разницей в значениях производных $(\partial \ln \kappa/\partial T)_p$ и $(\partial \ln \kappa/\partial T)_V$ можно пренебречь; поэтому, учитывая, что $(\partial \ln K^{\neq}/\partial T)_p = \Delta H^{\neq}/RT^2$, находим

$$E_a = RT^2\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T}\right)_V \approx RT^2\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T}\right)_p =$$

$$= RT^2\left[\frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial T}\right)_p\right] = RT^2\left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT^2}\right). \tag{XIII. 49}$$

Из соотношения (XIII. 49) получаем:

$$E_a = \Delta H^{\neq} + RT; \tag{XIII. 50}$$

тогда (XIII. 48) можно записать в виде:

$$\kappa = \varkappa\,(kTe/h)\,\exp\left(\Delta S_c^{\neq}/R\right)\exp\left(-E_a/RT\right). \tag{XIII. 51}$$

Сравнение формул (XIII. 46) для газовых реакций и (XIII. 51) для реакций в растворе с уравнением Вант-Гоффа — Аррениуса позволяет выразить предэкспоненциальный множитель таким образом:

$$A_{\text{г}} = \varkappa\,(kTe/h)\,\exp\left(\Delta S^{\neq}/R\right); \quad A_{\text{раств}} = \varkappa\,(kTe/h)\,\exp\left(\Delta S_c^{\neq}/R\right). \tag{XIII. 52}$$

По теории столкновений A для бимолекулярной реакции определяется удельным числом столкновений Z_0 и стерическим фактором [формула (XIII. 17)]: $A = pZ_0N_{\text{Ав}}e^{1/2}$; для p с учетом (XIII. 52) получаем:

$$p = \varkappa\left(kTe^{1/2}/hZ_0N_{\text{Ав}}\right)\exp\left(\Delta S^{\neq}/R\right), \tag{XIII. 53}$$

т. е. стерический фактор связан с энтропией активации. Оценим последнюю для нормальных реакций ($p = 1$). Рассчитаем для $T = 600$ К величину:

$$\frac{kTe^{1/2}}{h} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 600 \cdot (2{,}7)^{1/2}}{6{,}62 \cdot 10^{-27}} \approx 2{,}1 \cdot 10^{13}\ \text{с}^{-1}.$$

Это значение совпадает по порядку с $Z_0N_{\text{Ав}}$ для нормальных реакций: $Z_0N_{\text{Ав}} \approx 10^{14}$ см^3/(моль·с). Из (XIII. 53) видно, что для нормальных реакций энтропия активации имеет небольшое положительное значение. Как весьма приблизительная, принимается следующая оценка. Если $\Delta S^{\neq} < 0$, то $p \ll 1$ — медленная реакция, если же $\Delta S^{\neq} > 0$, то $p \gg 1$ — реакция быстрая. Энтропия активации отражает структурные изменения, а также превращение одних видов движения в другие (например, превращение вращательного движения в колебательное), которые происходят при образовании активированного комплекса.

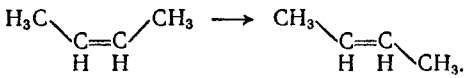
Расчет по экспериментальным данным параметров процесса активации т. е. свободных энергий, внутренней энергии, энтальпии (теплот) и энтропии активации можно проводить следующим образом. Определяют константы скорости реакции при нескольких температурах. Принимая $\varkappa = 1$, по уравнениям (XIII.42) и (XIII.48) для любой температуры внутри изученного интервала находят $\Delta F^{\neq}$ и $\Delta G^{\neq}$. Следует подчеркнуть, что численные значения энергий $\Delta F^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$ и энтропий активации $\Delta S^{\neq}$, $\Delta S_c^{\neq}$ зависят от выбора единиц измерения констант скорости. Это видно из формул (XIII.42), (XIII.48), (XIII.47) и (XIII.43). (Исключение составляют мономолекулярные реакции.) Напротив, величины $\Delta U^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$ не зависят от единиц измерения констант. В случае газовых реакций концентрации измеряют в моль/см^3, для растворов принято моль/дм^3, время измеряют в с. Из температурной зависимости констант скорости рассчитывают E_a. После этого по формулам (XIII.45) и (XIII.43) находят $\Delta U^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$, а из формул (XIII.50) и (XIII.47) $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S_c^{\neq}$.

XIII.3. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ГАЗАХ

Мономолекулярными называют реакции, в которых химическому превращению подвергается одна частица:

$$A \longrightarrow \text{Продукты.} \qquad \text{(XIII.54)}$$

В качестве примера можно привести реакции:
разложение хлористого этила — $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$;
цис-транс изомеризация бутена-2 —



В теории важен вопрос о механизме появления активных молекул, т. е. таких, которые имеют достаточный запас энергии на внутренних степенях свободы для того, чтобы прореагировать.

XIII.3.1. Теория Линдемана

Рассмотрим реакцию (XIII.54) в газовой фазе. Линдеман указал на важную роль бинарных столкновений в процессе активации и дезактивации. Запишем схему реакции для начального периода, когда концентрация продуктов мала:

$$\text{активация} — \quad A + A \xrightarrow{\varkappa_1} A^* + A$$

$$\text{дезактивация} — \quad A^* + A \xrightarrow{\varkappa_{-1}} A + A$$

$$\text{химическое превращение} — \quad A^* \xrightarrow{\varkappa_2} B + \ldots$$

Здесь активация и дезактивация идут с участием A, так как концентрация продуктов мала; A^* — активная молекула; $\varkappa_1$ и $\varkappa_{-1}$ — константы скорости второго порядка; $\varkappa_2$ — константа скорости первого порядка.

Если концентрация A* мала, то можно применить метод квазистационарных концентраций:

$$dA^*/dt = \kappa_1 A^2 - \kappa_{-1} A^* A - \kappa_2 A^* \approx 0.$$

Отсюда:

$$A^* = \kappa_1 A^2/(\kappa_{-1} A + \kappa_2), \qquad \text{(XIII. 55)}$$

а скорость реакции равна: $dB/dt = \kappa_2 A^*$.

Тогда с учетом выражения (XIII. 55) для скорости реакции получаем:

$$dB/dt = \kappa_1 \kappa_2 A^2/(\kappa_{-1} A + \kappa_2).$$

Введем величину $\kappa_{эф}$ — эффективную константу скорости реакции первого порядка:

$$\kappa_{эф} = \kappa_1 \kappa_2 A/(\kappa_{-1} A + \kappa_2). \qquad \text{(XIII. 56)}$$

Как видно, $\kappa_{эф}$ зависит от концентрации A (давления).

I. Высокие давления. В этом случае может оказаться, что $\kappa_{-1} A \gg \kappa_2$. Если пренебречь в знаменателе формулы (XIII. 56) вторым слагаемым, то: $\kappa_{эф} = \kappa_\infty = \kappa_1 \kappa_2/\kappa_{-1}$; здесь κ_∞ — константа скорости реакции при высоких давлениях. В этом случае дезактивизирующие столкновения происходят чаще химических превращений. В результате поддерживается статистически равновесная концентрация активных молекул A*. Поэтому при высоких давлениях мономолекулярные реакции имеют первый порядок.

II. Низкие давления: $\kappa_{-1} A \ll \kappa_2$ и $\kappa_{эф} = \kappa_1 A$, т. е. $\kappa_{эф}$ линейно зависит от давления, и реакция имеет второй порядок. В этом случае дезактивизирующие столкновения сравнительно редки, скорость реакции равна скорости активации.

Схема Линдемана объяснила наблюдающуюся на опыте смену порядков реакции с изменением давления. На рис. XIII. 7 приведена зависимость периода полураспада диэтилового эфира от начального давления эфира. Время полураспада обратно пропорционально константе скорости реакции; с ростом давления значения $t_{1/2}$ уменьшаются, достигая постоянного значения. Обнаружено, что в процессах активации и дезактивации молекул реагента A участвует не только сам реагент. Важную роль в некоторых случаях играют продукты реакции и посторонние газы. Из рис. XIII. 7 следует, что добавление водорода препятствует увеличению $t_{1/2}$ при разложении эфира. Эффективно участвуя в процессах передачи энергии, водород компенсирует влияние уменьшения начального давления эфира и поддерживает период полураспада на уровне, отвечающем высоким начальным давлениям эфира. Часто подобным компенсирующим влиянием обладают продукты реакции, поэтому наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции $\kappa_{эф}$ не изменяется в ходе опыта, даже если давление реагента сильно уменьшается.

Теория Линдемана объяснила смену порядков мономолекулярной реакции, однако, расчеты $\kappa_{эф}$ редко приводят

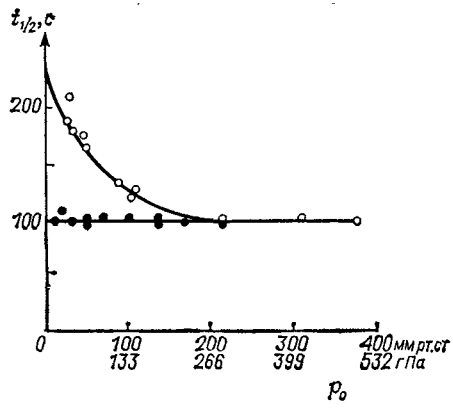


Рис. XIII. 7. Зависимость периода полураспада диэтилового эфира от начального давления p_0 эфира (○); (●)— эфир с добавками водорода.

к удовлетворительному согласию с опытом. Это связано с тем, что вычисление ведется по формуле простой теории столкновений, не учитывающей участие в процессе активации энергии внутренних видов движения.

Дальнейшее развитие теория мономолекулярных реакций получила в работах Хиншельвуда, Слейтера, а также Райса, Рамспергера, Касселя, Маркуса (теория РРКМ) и других авторов.

XIII. 3.2. Теория РРКМ

В теории РРКМ рассматривается следующая детальная схема

$$A + M \underset{k_2}{\overset{\delta k_1 (E^* \to E^* + \delta E^*)}{\rightleftarrows}} A^* (E^* \to E^* + \delta E^*) + M;$$

$$A^* (E^*) \xrightarrow{k_a (E^*)} A^+ \xrightarrow{\kappa^+} \text{Продукты}, \qquad \text{(XIII. 57)}$$

где M — любая частица; A* — активная молекула; A+ — активированный комплекс; $\delta k_1 (E^* \to E^* + \delta E^*)$ — константа скорости активации в малый интервал энергии от E^* до $E^* + \delta E^*$; k_2 — не зависящая от энергии константа скорости дезактивации; $k_a (E^*)$ — константа скорости перехода молекул с заданной энергией E^* в активированные комплексы A+; κ^+ — константа скорости перехода активированных комплексов A+ в продукты реакции.

Энергия активной молекулы E^* представляет собою ту часть энергии, которая может свободно перемещаться по молекуле; ее значение не ограничено каким-либо общим принципом. Текущая энергия E^* включает текущие колебательную $E^*_{кол}$ и вращательную $E^*_{вр}$ энергии: $E^* = E^*_{кол} + E^*_{вр}$. Текущая энергия E^* активной молекулы должна быть не меньше энергетического барьера реакции E_0.

Активированному комплексу A+ отвечает участок по координате реакции вблизи вершины потенциального барьера. Полная текущая энергия активированного комплекса E^+ превышает энергетический барьер реакции E_0 и равна: $E^+ = E^* - E_0$. Наряду с текущими колебательной $E^+_{кол}$ и вращательной $E^+_{вр}$ энергиями она включает в себя также и энергию поступательного движения вдоль координаты реакции x:

$$E^+ = E^+_{кол} + E^+_{вр} + x = E^+_{кол.-вр} + x.$$

Применяя метод квазистационарных концентраций к $A^*(E^*)$, получим из схемы (XIII. 57) для константы скорости $\delta\kappa_{эф}$, отнесенной к энергетическому интервалу δE^*:

$$\delta\kappa_{эф} = \frac{\kappa_a(E^*)\, d\kappa_1 (E^* \to E^* + \delta E^*)/\kappa_2}{1 + \kappa_a(E^*)/\kappa_2 M}.$$

Полную константу скорости первого порядка найдем, проинтегрировав $\delta\kappa_{эф}$ по энергии E^*:

$$\kappa_{эф} = -\frac{1}{A}\frac{dA}{dt} = \int\limits_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\kappa_a(E^*)\, d\kappa_1 (E^* \to E^* + \delta E^*)/\kappa_2}{1 + \kappa_a(E^*)/\kappa_2 M}, \qquad \text{(XIII. 58)}$$

где δk_1 рассчитывают как функцию энергии методами статистической термодинамики —

$$\frac{\delta\kappa_1 (E^* \to E^* + \delta E^*)}{\kappa_2} = \frac{N^*(E^*)\exp(-E^*/RT)}{Q_2}\delta E^*; \qquad \text{(XIII. 59)}$$

$N^*(E^*)$ — плотность квантовых состояний или число квантовых состояний активной молекулы A^* на единицу энергии при энергиях близких к E^*; Q_2 — молекулярная статистическая сумма всех активных степеней свободы частицы А, которые включают колебания и вращения; κ_2 не зависит от энергии и ее часто приравнивают числу столкновений; $\kappa_a(E^*)$ рассчитывают по теории переходного состояния —

$$\kappa_a(E^*) = L^{\neq}\frac{Q_1^+}{Q_1}\frac{1}{hN^*(E^*)}\sum_{E^+_{кол.-вр}=0}^{E^+} P\left(E^+_{кол.-вр}\right); \qquad \text{(XIII. 60)}$$

$L^{\neq}$ — статистический множитель, равный числу кинетически эквивалентных путей реакции; Q_1^+ и Q_1 — статистические суммы для адиабатических вращений в активированном комплексе и в молекуле; это такие вращения, которые в процессе реакции остаются в одном и том же квантовом состоянии;

$\sum\limits_{E^+_{кол.-вр}=0}^{E^+} P\left(E^+_{кол.-вр}\right)$ — число колебательно-вращательных квантовых состояний активированного комплекса с энергией не больше E^+.

После подстановки формул (XIII. 59) и (XIII. 60) в соотношение (XIII. 58) получаем:

$$\kappa_{эф} = \frac{L^{\neq}Q_1^+}{hQ_1Q_2}\int\limits_0^{\infty} \frac{\left[\sum\limits_{E^+_{кол.-вр}=0}^{E^+} P\left(E^+_{кол.-вр}\right)\right]\exp(-E^*/RT)\, dE^*}{1 + \kappa_a(E^*)/\kappa_2 M}.$$

Поскольку $E^* = E^+ + E_0$ и $dE^* = dE^+$, то после замены переменных получаем:

$$\kappa_{эф} = \frac{L^{\neq}Q_1^+\exp(-E_0/RT)}{hQ_1Q_2} \times$$

$$\times \int\limits_{E^+=0}^{\infty} \frac{\left[\sum\limits_{E^+_{кол.-вр}=0}^{E^+} P\left(E^+_{кол.-вр}\right)\right]\exp(-E^+/RT)\, dE^+}{1 + \kappa_a(E_0 + E^+)/\kappa_2 M}. \qquad \text{(XIII. 61)}$$

Уравнение (XIII.61) — *основное уравнение* теории РРКМ. Для расчета $k_{эф}$ надо знать статистические суммы Q_1^+, Q_1 и Q_2, величину энергетического барьера E_0 и числа состояний $N^*(E^*)$ и $\sum P(E^+_{кол\text{-}вр})$ активной молекулы и активированного комплекса.

Применение теории РРКМ ко многим мономолекулярным реакциям показало хорошее соответствие теории и экспериментальных данных (изомеризация метилизоцианида в ацетонитрил, распад циклобутана и др.).

XIII.3.3. Применение теории переходного состояния к мономолекулярным реакциям

При высоких давлениях, когда реакция лимитируется химическим превращением, ее схема в соответствии с теорией переходного состояния запишется следующим образом:

$$A \longrightarrow A^{\neq} \longrightarrow \text{Продукты},$$

где активированный комплекс $A^{\neq}$ имеет конфигурацию, отвечающую вершине потенциального барьера.

Для константы скорости k_∞ из формулы (XIII.38) получаем:

$$k_\infty = \varkappa (kT/h)\left(z^{\neq}/z_A\right) \exp\left(-E_0/RT\right). \qquad \text{(XIII.62)}$$

Статистические суммы, отвечающие поступательным движениям A и $A^{\neq}$ одинаковы. Если образование активированного комплекса не сопровождается существенным изменением структуры и частот колебаний, то статистические суммы вращательного и колебательного движения изменяются слабо. Напомним, что в активированном комплексе число колебательных степеней свободы на единицу меньше, чем в молекуле ($3N-7$ — для нелинейного комплекса и $3N-6$ — для линейного).

В итоге в формуле (XIII.62) указанные статистические суммы сокращаются:

$$k_\infty = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{1}{\left[1-\exp\left(-h\nu/kT\right)\right]^{-1}} \exp\left(-E_0/RT\right), \qquad \text{(XIII.63)}$$

где ν — частота колебания, которое отсутствует в активированном комплексе; этому колебанию отвечает продвижение активированного комплекса по координате реакции.

Рассмотрим случаи, когда формула (XIII.63) упрощается. 1. $h\nu \ll kT$. Такие *осцилляторы* называют *классическими*. Разлагая экспоненту в ряд, получим $(1-1+h\nu/kT+\ldots) \approx h\nu/kT$. Тогда:

$$k_\infty = \varkappa\nu \exp\left(-E_0/RT\right).$$

Эта формула дает простую интерпретацию предэкспоненциальному множителю и энергии активации в уравнении Вант-Гоффа — Аррениуса. При $\varkappa = 1$ предэкспоненциальный множи-

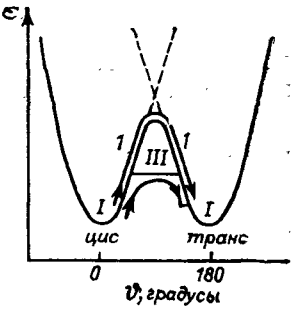


Рис. XIII. 8. Два пути изомерного *цис-транс*-превращения:
1 — без изменения мультиплетности (I—I); *2* — с изменением мультиплетности (I—III—I).

тель $A = \nu$. Энергия активации $E_a = E_0$. Частота ν по порядку значения равна 10^{12}—10^{13} $с^{-1}$, что согласуется со значениями предэкспоненциальных множителей для большого числа реакций.

II. $h\nu \gg kT$. Такие осцилляторы называют *квантовыми*. В этом случае $\exp(-h\nu/kT) \to 0$; поэтому:

$$\kappa_\infty = \varkappa (kT/h) \exp(-E_0/RT).$$

После логарифмирования и дифференцирования по T получаем:

$$E_a = E_0 + RT; \quad A = \varkappa kTe/h. \qquad \text{(XIII. 64)}$$

При $\varkappa = 1$ для 600 К расчет дает $A = 3{,}4 \cdot 10^{13}$ $с^{-1}$, что также согласуется с опытом для многих мономолекулярных реакций.

Если воспользоваться термодинамической трактовкой теории переходного состояния [формула (XIII. 46)], то выражение для предэкспоненциального множителя A принимает вид

$$A = \varkappa (kTe/h) \exp(\Delta S^{\neq}/R). \qquad \text{(XIII. 65)}$$

Сравнение значений A, получаемых по (XIII. 64) и (XIII. 65), позволяет заключить, что предположение о несущественном изменении структуры в переходном состоянии означает (при $\varkappa = 1$) близость энтропии активации нулю: $\Delta S^{\neq} \approx 0$. Те случаи, когда A на три и более порядков превышает нормальные значения, приведенные выше, могут быть объяснены тем, что $\Delta S^{\neq} > 0$. Аналогичное объяснение не применимо к реакциям с малыми предэкспоненциальными множителями (порядка 10^{11} и ниже), поскольку предположение об $\Delta S^{\neq} < 0$ означает, что структура активированного комплекса более жесткая, чем исходной молекулы, а это крайне маловероятно. Столь низкие значения A объясняются неадиабатическим протеканием реакции. В этом случае $\varkappa$ в формуле (XIII. 65) много меньше единицы.

Рассмотрим в качестве примера *цис-транс*-превращение производных этилена. Поворот вокруг С—С-связи на 180° возможен либо без изменения мультиплетности, т. е. путем прямого перехода из одного синглетного состояния в другое (основное состояние *транс*-изомера), либо с изменением мультиплетности, т. е. путем перехода в промежуточное триплетное состояние, являющееся ближайшим к основному возбужденным состоянием молекул замещенного этилена (как и самого этилена). Оба пути реакции (I → I и I → III → I) схематически показаны на рис. XIII. 8. В отличие от пути реакции I→I, характеризующегося более высоким потенциальным барьером и большим трансмиссионным коэффициентом, второй, неадиабатический, путь

реакции I → III → I характеризуется малой вероятностью переходов I → III и III → I (малый трансмиссионный коэффициент), но низким потенциальным барьером.

XIII. 4. ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

В тримолекулярных реакцнях, химические превращения испытывают три частицы. Число таких реакций сравнительно невелико, например, к ним относится взаимодействие оксида азота с кислородом и галогенами. Здесь же рассматриваются и бимолекулярные реакции рекомбинации атомов и простых радикалов, которые, как указывалось в разд. XIII. 1.3 идут лишь в результате тройных столкновений.

Для расчета числа тройных столкновенний используют положения теории бинарных столкновений. Столкновение трех частиц

$$A + B + C \longrightarrow \text{Продукты} \qquad \text{(XIII. 66)}$$

рассматривают как последовательность двух бинарных столкновений:

$$A + B \rightleftarrows AB; \quad \kappa_{AB}, \tau_{AB}; \quad AB + C \longrightarrow \text{Продукты}; \quad \kappa_{AB, C}, \qquad \text{(XIII. 67)}$$

где АВ — неустойчивый, короткоживущий комплекс.

Такой подход обусловлен тем, что одновременное столкновение трех частиц маловероятно. Если τ_{AB} — среднее время жизни комплекса АВ относительно процесса мономолекулярного распада на исходные частицы соизмеримо с периодом колебаний ($\approx 10^{-13}$ с), то при нормальных условиях бо́льшая часть комплексов распадается на исходные частицы прежде, чем произойдет их столкновение с третьей частицей С.

Для равновесия, в котором число образовавшихся комплексов равно числу распавшихся, справедливо

$$\kappa_{AB} c_A c_B = c_{AB}/\tau_{AB}, \qquad \text{(XIII. 68)}$$

где c — концентрация в числах частиц на единицу объема.

Скорость реакции по каналу (XIII. 67) равна: $\omega_{AB, C} = \kappa_{AB, C} c_{AB} c_C$. Если выразить c_{AB} из формулы (XIII. 68) и подставить в это выражение, то

$$\omega_{AB, C} = \kappa_{AB, C} \kappa_{AB} \tau_{AB} c_A c_B c_C.$$

Кроме последовательности столкновений, представленных схемой (XIII. 67), надо учесть, что столкновения могут идти в другом порядке: через образование комплексов АС и ВС. Повторяя предыдущие рассуждения, для суммарной скорости реакции получаем:

$$\omega = \omega_{AB, C} + \omega_{AC, B} + \omega_{BC, A} = (\kappa_{AB, C} \kappa_{AB} \tau_{AB} + \kappa_{AC, B} \kappa_{AC} \tau_{AC} + \kappa_{BC, A} \kappa_{BC} \tau_{BC}) \times c_A c_B c_C.$$

Отсюда:

$$\omega = \kappa c_A c_B c_C,$$

где константа скорости тримолекулярной реакции определяется формулой:

$$\kappa = \kappa_{AB,\,C}\kappa_{AB}\tau_{AB} + \kappa_{AC,\,B}\kappa_{AC}\tau_{AC} + \kappa_{BC,\,A}\kappa_{BC}\tau_{BC}.$$

Константы скорости бимолекулярных стадий по теории столкновений определяются величинами стерических множителей p, удельных чисел столкновений Z_0 и экспериментальных энергий активации.

С учетом формулы (XIII. 18) запишем для $\kappa_{AB,\,C}$ и κ_{AB} [в см^3/(молекула·с)]:

$$\kappa_{AB,\,C} = p_{AB,\,C} Z_{0\,AB,\,C} e^{1/2} \exp(-E_{AB,\,C}/RT);$$

$$\kappa_{AB} = p_{AB} Z_{0\,AB} e^{1/2} \exp(-\vec{E}_{AB}/RT). \qquad \text{(XIII. 69)}$$

Среднее время жизни обратно пропорционально константе скорости мономолекулярного распада. Его можно выразить через предэкспоненциальный множитель и энергию активации:

$$1/\tau_{AB} = A_{AB} \exp(-\overleftarrow{E}_{AB}/RT).$$

С учетом этого выражение для константы скорости κ примет вид:

$$\kappa = p_{AB,\,C} p_{AB} e \frac{Z_{0\,AB,\,C} Z_{0\,AB}}{A_{AB}} \exp[-(E_{AB,\,C} + \vec{E}_{A3} - \overleftarrow{E}_{AB})/RT] +$$

$$+ p_{AC,\,B} p_{AC} e \frac{Z_{0\,AC,\,B} Z_{0\,AC}}{A_{AC}} \exp[-(E_{AC,\,B} + \vec{E}_{AC} - \overleftarrow{E}_{AC})/RT] +$$

$$+ p_{BC,\,A} p_{BC} e \frac{Z_{0\,BC,\,A} Z_{0\,BC}}{A_{BC}} \exp[-(E_{BC,\,A} + \vec{E}_{BC} - \overleftarrow{E}_{BC})/RT]. \qquad \text{(XIII. 70)}$$

Числители в показателях экспоненты определяют экспериментальную энергию активации E_a тримолекулярной реакции в целом:

$$E_a = E_{AB,\,C} + \vec{E}_{AB} - \overleftarrow{E}_{AB} = E_{AC,\,B} + \vec{E}_{AC} - \overleftarrow{E}_{AC} = E_{BC,\,A} + \vec{E}_{BC} - \overleftarrow{E}_{BC}. \qquad \text{(XIII. 71)}$$

Значение E_a одинаково для трех каналов реакции, поскольку эта энергия равна тепловому эффекту активации суммарного тримолекулярного процесса (XIII. 66). Тепловой эффект, естественно, не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное активированное, т. е. не зависит от последовательности столкновений.

Если стерические препятствия в бимолекулярных стадиях мало зависят от последовательности столкновений, то стерический фактор тримолекулярной реакции одинаков для трех путей реакции:

$$p = p_{AB,\,C} p_{AB} \approx p_{AC,\,B} p_{AC} \approx p_{BC,\,A} p_{BC}. \qquad \text{(XIII. 72)}$$

Тогда (XIII.70) с учетом (VIII.71) и (VIII.72) примет вид

$$\kappa = pZ_{0\,3}e \cdot \exp(-E_a/RT), \qquad \text{(XIII.73)}$$

где $Z_{0\,3}$ — фактор частоты тройных столкновений:

$$Z_{0\,3} = \frac{Z_{0\,\mathrm{AB,\,C}} Z_{0\,\mathrm{AB}}}{A_{\mathrm{AB}}} + \frac{Z_{0\,\mathrm{AC,\,B}} Z_{0\,\mathrm{AC}}}{A_{\mathrm{AC}}} + \frac{Z_{0\,\mathrm{BC,\,A}} Z_{0\,\mathrm{BC}}}{A_{\mathrm{BC}}}.$$

Отметим, что формула (XIII.73) по виду похожа на формулу для константы скорости бимолекулярной реакции (XIII.69).

Оценим $Z_{0\,3}$. Если учесть, что, как обычно, бимолекулярные факторы столкновений равны $\approx 10^{-10}$ см^3/(молекула·с) $\approx$ $\approx 10^{11}$ дм^3/(моль·с), а предэкспоненциальные множители мономолекулярного распада $\approx 10^{13}$ с$^{-1}$, то $Z_{0\,3} \approx 10^{10}$ (дм^3)^2/(моль^2·с), что, как видно из табл. XIII.6, по порядку величины отвечает самым быстрым реакциям.

Таблица XIII.6. **Реакции третьего порядка**

Реакция	lg A, [(дм^3)^2/(моль^2·с)]	E_a, кДж/моль
$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	3,02	—4,6
$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$	3,66	15,5
$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M$	9,14	≈ 0 (M=He)
$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$	10,00	≈ 0 (M=H_2)
$I + I + M \longrightarrow I_2 + M$	10,10	≈ 0 (M=N_2)

Примечателен факт отрицательной экспериментальной энергии активации реакции оксида азота с кислородом, а также низкие значения стерического фактора в этой и следующей реакциях. Эти явления можно объяснить, применяя теорию переходного состояния.

Для тримолекулярной реакции $2NO + O_2 \rightarrow (N_2O_4)^{\neq} \rightarrow 2NO_2$ по теории переходного состояния для константы скорости справедливо [см. соотношение (XIII.38)]:

$$\kappa = \varkappa (kT/h)\left(z^{\neq}/z_{\mathrm{NO}}^2 z_{\mathrm{O_2}}\right) \exp(-E_a/RT).$$

Учитывая связь статистических сумм с таковыми для поступательного, вращательного, колебательного, электронного и ядерного движений, получим:

$$\kappa = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{g^{\neq}}{g} \frac{(2\pi m^{\neq} kT)^{3/2}/h^3}{\prod_i^3 (2\pi m_i kT)^{3/2}/h^3} \times$$

Электронные и ядерные спиновые факторы — Поступательное движение

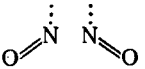
$$\times \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}/h^3 \sigma^{\neq}}{\prod_i^3 (8\pi^2 I_i kT)/h^2 \sigma_i} \frac{(8\pi^2 I_D kT)^{1/2}}{h} \times$$

Вращательное движение

$$\times \frac{\prod_i^{10} [1 - \exp(-h\nu_i^{\neq}/kT)]^{-1}}{\prod_i^3 [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1}} \exp(-E_0/RT). \qquad \text{(XIII. 74)}$$

Колебательное движение

Здесь I_A, I_B и I_C — моменты инерции относительно трех главных осей активированного комплекса; I_D — момент инерции внутреннего вращения вокруг связи O—O в активированном комплексе; ему приписывается структура, изображенная ниже, причем, одно из колебаний в активированном комплексе заменено на свободное вращение вокруг связи O—O:



Как видно, в активированном комплексе утрачиваются две вращательные степени свободы; в результате этого происходит значительное понижение энтропии системы и, как следствие, — низкое значение стерического фактора. Из формулы (XIII. 74) следует также сильная температурная зависимость предэкспоненциального множителя. Поскольку колебательные статистические суммы слабо зависят от температуры, то для константы скорости имеем:

$$\kappa = GT^{-3} \exp(-E_0/RT),$$

где G включает величины, слабо зависящие от температуры.

Так как для реакции NO с O_2 истинная энергия активации $E_0 \approx 0$, то температурная зависимость κ полностью определяется предэкспоненциальным множителем. Как видно, константа скорости будет уменьшаться с ростом T, что приводит к отрицательному значению опытной энергии активации E_a.

XIII. 5. ПЕРВИЧНЫЙ СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Большое место при исследовании кинетики жидкофазных химических реакций отводится изучению так называемого солевого эффекта, т. е. влияния электролитов на константы скоростей реакций. Здесь для случая ионных реакций кратко рассматривается первичный солевой эффект.

Реакция описывается схемой:

$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftarrows AB^{z_A + z_B} \longrightarrow \text{Продукты}.$$

Ионы A и B с зарядами z_A и z_B образуют промежуточное соединение AB, представляющее собой некий комплекс с зарядом, равным сумме $z_A + z_B$. Принимается, что скорость реакции про-

порциональна концентрации комплекса:

$$\omega = \kappa' c_{AB}. \qquad \text{(XIII. 75)}$$

где κ' — константа скорости реакции разложения комплекса в продукты; концентрация c_{AB} определяется в предположении о равновесии между ионами и промежуточным соединением:

$$K = a_{AB}/a_A a_B = (c_{AB}/c_A c_B)(\gamma_{c\,AB}/\gamma_{cA}\gamma_{c\,B}),$$

где a и γ_c — активности и коэффициенты активности.

Отсюда:

$$c_{AB} = K(\gamma_{c\,A}\gamma_{c\,B}/\gamma_{c\,AB})\, c_A c_B. \qquad \text{(XIII. 76)}$$

Подстановка этого соотношения в формулу (XIII. 75) дает:

$$\omega = \kappa' K(\gamma_{c\,A}\gamma_{c\,B})/\gamma_{c\,AB})\, c_A c_B. \qquad \text{(XIII. 77)}$$

Если коэффициенты активности в ходе опыта не изменяются, то можно ввести экспериментальную константу скорости:

$$\kappa = \kappa' K(\gamma_{c\,A}\gamma_{c\,B}/\gamma_{c\,AB}) = \kappa_0(\gamma_{c\,A}\gamma_{c\,B}/\gamma_{c\,AB}), \qquad \text{(XIII. 78)}$$

где κ_0 — константа скорости реакции в бесконечно разбавленном растворе, поскольку для коэффициентов активности в этом случае справедливо равенство $\gamma_{c\,A} = \gamma_{c\,B} = \gamma_{c\,AB} = 1$.

Следовательно, добавление веществ, приводящих к изменению коэффициентов активности, вызовет изменение экспериментальной константы скорости:

первичный солевой эффект — это изменение константы скорости реакции, вызванное изменением концентрации электролита и связанное с изменением в результате этого коэффициентов активности реагентов и промежуточного соединения.

Согласно теории электролитов Дебая — Хюккеля коэффициент активности ионов i-го сорта в разбавленном растворе определяется соотношением:

$$\lg \gamma_{c\,i} = -Az_i^2\sqrt{I}, \qquad \text{(XIII. 79)}$$

где $A = 1{,}823 \cdot 10^6/(DT)^{3/2}$, (дм^3/моль)$^{1/2}$; D — диэлектрическая проницаемость; I — ионная сила раствора, равная:

$$I = {}^1/_2 \sum_i z_i^2 c_i, \qquad \text{(XIII. 80)}$$

где c_i — концентрация i-го иона; суммирование ведется по всем сортам ионов, как химически реагирующих, так и нет.

Прологарифмируем (XIII. 78) и учтем (XIII. 79):

$$\lg \kappa = \lg \kappa_0 + \lg(\gamma_{c\,A}\gamma_{c\,B}/\gamma_{c\,AB}) = \lg \kappa_0 - A\left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\right]\sqrt{I}.$$

Отсюда:

$$\lg \kappa = \lg \kappa_0 + 2Az_A z_B\sqrt{I} \qquad \text{(XIII. 81а)}$$

Для воды при 25 °С $A = 0{,}51$; тогда:

$$\lg \kappa = \lg \kappa_0 + 1{,}02 z_A z_B\sqrt{I}. \qquad \text{(XIII. 81б)}$$

Уравнения (XIII.81) называют *уравнениями Бренстеда — Бьеррума*; они описывают первичный солевой эффект.

Из уравнений (XIII.81) следует, что влияние ионной силы определяется знаком и значением произведения $z_A z_B$. Если ионы заряжены одноименно, то константа скорости увеличивается с ростом ионной силы, если разноименно, то уменьшается. Если заряд хотя бы одной из частиц равен 0, то константа скорости не изменяется.

Эти выводы понятны, если учесть связь концентрации комплексов AB с ионной силой. Из соотношений (XIII.76) и (XIII.79) получаем:

$$c_{AB} = K c_A c_B \cdot 10^{2Az_A z_B \sqrt{I}}.$$

Если $z_{AB} z_B > 0$, то c_{AB} растет при увеличении I; если же $z_A z_B < 0$, то c_{AB} уменьшается.

Таким образом, первичный солевой эффект обусловлен изменением концентрации промежуточных комплексов с ионной силой. Необходимо подчеркнуть, что уравнения (XIII.81) справедливы в той области концентраций электролитов, где выполняется уравнение (XIII.79), т. е. приблизительно до концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ M. Справедливость соотношения (XIII.81б) подтверждена для многих реакций.

XIII.6. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализом называется явление, заключающееся в ускорении химической реакции под влиянием вещества, реагирующего на промежуточных стадиях превращения и регенерирующегося в конце реакции. Формально катализатор не фигурирует в стехиометрическом уравнении, поскольку выступает в роли как исходного вещества, так и продукта реакции.

Для заметного ускорения реакции концентрация катализатора не обязательно должна быть значительною. Например, $CuSO_4$ в концентрации 10^{-13} M заметно ускоряет окисление $Na_2S_2O_3$ кислородом воздуха в водном растворе. Присутствие в столь малых концентрациях вещества, не являющегося формально участником реакции, не изменяет коэффициентов активности реагентов и продуктов. Вследствие этого концентрационная константа равновесия не изменяется, т. е. катализатор не смещает химическое равновесие, он способствует лишь более быстрому его достижению.

Иногда к концу реакции концентрация катализатора падает, что обусловлено протеканием нежелательных побочных процессов.

Катализ бывает *гомогенным* и *гетерогенным*. В первом случае катализатор и реагенты образуют одну фазу, а во втором — разные, и реакция протекает на границе раздела фаз.

XIII.6.1. Основные типы гомогенного катализа

По признакам, относящимся к катализатору, гомогенный катализ подразделяется на:

кислотно-основной, вызываемый кислотами и основаниями;

окислительно-восстановительный, вызываемый соединениями металлов переменной валентности;

координационный, вызываемый комплексными соединениями;

гомогенный газофазный, вызываемый такими химически активными газами, как NO_2, Br_2 и т. д.;

ферментативный.

К каталитическим реакциям относятся самые разнообразные химические процессы. Поэтому не существует единого механизма катализа.

Некоторые особенности каталитических реакций можно рассмотреть на примере превращения A в D в присутствии катализатора B, которое описывается схемой:

$$A + B \underset{\kappa_{-1}}{\overset{\kappa_1}{\rightleftarrows}} C \xrightarrow{\kappa_2} D + B.$$

Скорость реакции равна: $\omega = dD/dt = \kappa_2 C$.

Если в ходе процесса сохраняется равновесие промежуточного вещества C с реагентами, т. е. если $\kappa_{-1} \gg \kappa_2$, то $C = KAB$, где K — константа равновесия.

Вещество C называют *промежуточным комплексом Аррениуса*; его концентрация может быть значительной. Учитывая условие материального баланса $B = B_0 - C$, получим $C = KAB_0/(1 + KA)$; тогда:

$$\omega = \kappa_2 KAB_0/(1 + KA), \qquad \text{(XIII. 82)}$$

т. е. скорость реакции прямо пропорциональна исходной концентрации катализатора B_0, а порядок реакции по субстрату A, вообще говоря, переменный, нецелочисленный.

Константу равновесия K и константу скорости κ_2 найдем, представив формулу (XIII. 82) в виде:

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\kappa_2 K B_0}\frac{1}{A} + \frac{1}{\kappa_2 B_0}.$$

В координатах $1/\omega - 1/A$ это соотношение является линейным уравнением, что позволяет найти по экспериментальным данным κ_2 и K. Первая рассчитывается по величине свободного члена, вторая — из наклона прямой.

Если C — реакционно-способное вещество, то, применяя метод квазистационарных концентраций, запишем:

$$dC/dt = \kappa_1 AB - \kappa_{-1} C - \kappa_2 C \approx 0;$$

отсюда получим: $C = \kappa_1 AB/(\kappa_{-1} + \kappa_2)$, что с учетом условия материального баланса $B = B_0 - C$ дает:

$$C = \kappa_1 AB_0/(\kappa_1 A + \kappa_{-1} + \kappa_2);$$

тогда:

$$\omega = \kappa_1 \kappa_2 AB_0/(\kappa_1 A + \kappa_{-1} + \kappa_2).$$

Иными словами, скорость реакции и в этом случае пропорциональна исходной концентрации катализатора B_0.

Если $\kappa_2 \gg \kappa_1 A + \kappa_{-1}$, то C называют *промежуточным комплексом Вант-Гоффа*; его концентрация: $C = \kappa_1 AB_0/\kappa_2$; тогда для скорости реакции получаем:

$$\omega = \kappa_1 AB_0,$$

т. е. скорость реакции в этом случае пропорциональна концентрации B_0 катализатора; порядок реакции по реагенту А — первый.

XIII.6.2. Кислотно-основной катализ в водных растворах

Обсуждаемые каталитические процессы с учетом свойств катализаторов включают:

специфический кислотно-основной катализ [катализ ионами гидроксония (оксония) и гидроксила];

общий кислотно-основной катализ (катализаторы — обобщенные кислоты и основания Бренстеда).

Рассмотрим реакцию субстратов S или SH с реагентом (последний может быть и растворителем) в водных буферных растворах кислот и оснований. Напомним, что *обобщенной кислотой*, или *кислотой Бренстеда*, называют вещество, являющееся донором протонов: HCl, CH_3COOH, H_3O^+, NH_4^+, H_2O и т. д. Обобщенным *основанием*, или *основанием Бренстеда*, называют вещество, являющееся акцептором протонов: CH_3COO^-, H_2O, NH_3, OH^- и т. д.

Рассмотрим реакцию, катализируемую обобщенными кислотами A_i:

$$S + \sum_i A_i \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + \sum_i B_i; \quad \text{(XIII.83а)} \qquad SH^+ \xrightarrow{k_2} P, \quad \text{(XIII.83б)}$$

где B_i — обобщенное основание, сопряженное кислоте A_i.

На первой стадии реакции (XIII.83а) в результате переноса протона образуется реакционно-способный катион SH^+, превращающийся затем под влиянием других веществ, имеющихся в системе, в продукты реакции Р. Для сокращения записи символы этих веществ не пишем.

Если стадия (XIII.83б) идет с участием воды:

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} \text{Продукты},$$

то такой механизм катализа называют *протолитическим*. Если роль второго реагента в этой стадии выполняет любая иная частица, кроме H_2O, то говорят о *прототропном* механизме. Схема (XIII.83) — сокращенная форма записи химических превращений в том смысле, что в ней нет стадии регенерации катализатора. Считается, что этот процесс идет очень быстро и не влияет на скорость реакции.

Подразумевается, что в механизме (XIII.83) кинетически значимый перенос протона происходит на первой стадии. Такой тип превращения называют катализом с *одностадийным переносом протона*.

Существуют реакции, в которых за стадией (XIII.83а) идет стадия, на которой вторично происходит кинетически значимый

перенос протона:

$$SH^+ + \sum_i B_i \longrightarrow X + \sum_i A_i.$$

Этот тип катализа называют катализом с *двухстадийным переносом протона.*

Рассмотрим кинетические закономерности реакции, описываемой схемой (XIII. 83). В буферном растворе κ_1, $\kappa_{-1} = \text{const}$:

$$\kappa_1 = \sum_i \kappa_{A_i} A_i; \quad \kappa_{-1} = \sum_i \kappa_{B_i} B_i, \tag{XIII. 84}$$

где κ_{A_i} и κ_{B_i} — константы скорости переноса протона кислотой A_i и основанием B_i.

Скорость реакции равна:

$$\omega = dP/dt = \kappa_2 SH^+. \tag{XIII. 85}$$

Если, как это часто бывает, S — слабое основание или если концентрация A_i не велика, то концентрация SH^+ мала и по методу квазистационарных концентраций получаем:

$$dSH^+/dt = \kappa_1 S - \kappa_{-1} SH^+ - \kappa_2 SH^+ \approx 0;$$

отсюда:

$$SH^+ = [\kappa_1/(\kappa_{-1} + \kappa_2)]\, S. \tag{XIII. 86}$$

Для реакции $SH^+ \rightleftarrows S + H^+$ вводится константа диссоциации протонированного субстрата K_{SH}:

$$K_{SH} = S_p H^+ / SH_p^+, \tag{XIII. 87}$$

где «р» обозначает равновесие.

Из формул (XIII. 84) и (XIII. 87) с учетом равновесия на стадии (XIII. 83а) находим:

$$\kappa_1/\kappa_{-1} = \sum \kappa_{A_i} A_i / \sum \kappa_{B_i} B_i = SH_p^+/S_p = H^+/K_{SH}. \tag{XIII. 88}$$

Для скорости реакции с учетом (XIII. 86) получаем:

$$\omega = [\kappa_1 \kappa_2/(\kappa_{-1} + \kappa_2)]\, S;$$

тогда для наблюдаемых величин:

$$\kappa_н = \kappa_1 \kappa_2/(\kappa_{-1} + \kappa_2).$$

Отсюда с учетом (XIII. 88):

$$\kappa_н = \frac{\kappa_2 H^+ \sum \kappa_{A_i} A_i}{K_{SH} \sum \kappa_{A_i} A_i + \kappa_2 H^+}.$$

Если $\kappa_{-1} \ll \kappa_2$, то:

$$\kappa_н = \sum \kappa_{A_i} A_i,$$

т. е. скорость реакции пропорциональна концентрации катализаторов и мы имеем дело с общим кислотным катализом. Если же

изучается катализ лишь сильной кислотой, то:

$$\kappa_н = \kappa_{H_3O^+} H_3O^+ \qquad \text{(XIII. 89)}$$

и скорость реакции пропорциональна концентрации оксониевого иона, т. е. катализ является специфическим кислотным.

Таким образом, если перенос протона есть лимитирующая стадия реакции, то при катализе кислотами Бренстеда катализ является общим кислотным, а при катализе сильной кислотой — специфическим.

Если $\kappa_2 \ll \kappa_{-1}$, то:

$$\kappa_н = (\kappa_2/K_{SH})\, H_3O^+, \qquad \text{(XIII. 90)}$$

поскольку $H^+ = H_3O^+$.

Таким образом, если лимитирующая стадия — превращение катиона в продукты, то как при катализе кислотами Бренстеда, так и при катализе одной сильной кислотой, кислотный катализ является специфическим.

Логарифмирование (XIII. 89) и (XIII. 90) дает:

$$\lg \kappa_н = \text{const} - \text{pH}, \qquad \text{(XIII. 91)}$$

следовательно, в случае специфического кислотного катализа $\lg \kappa$ линейно зависит от pH с наклоном —1. Те же кинетические закономерности справедливы и для основного катализа. *

XIII. 6.3. Функции кислотности

Рассмотренная в разд. XIII. 6.2 реакция протекала в разбавленном водном растворе. Пусть реакция, описываемая схемой (XIII. 83), идет в концентрированном растворе кислоты. Скорость ее по-прежнему определяется выражением (XIII. 85).

Если равновесие на стадии (XIII. 83а) не нарушается, то концентрацию SH^+ можно найти из формулы для константы равновесия реакции депротонирования катиона: $SH^+ \rightleftarrows S + H^+$ —

$$K_{SH} = a_S h / a_{SH^+} = (S/SH^+)\, h\, (\gamma_{c\,S}/\gamma_{c\,SH^+}) \quad (h = a_{H^+}). \qquad \text{(XIII. 92)}$$

За стандартное состояние выбирается бесконечно разбавленный водный раствор, в котором $\gamma_{c\,H^+} = \gamma_{c\,S} = \gamma_{c\,SH^+} = 1$. Относительно S и SH^+ растворы являются разбавленными, тем не менее необходимо учитывать их коэффициенты активности. Их отличие от единицы обусловлено тем, что реакция идет в концентрированном растворе кислоты. Найдем SH^+ из (XIII. 92) и подставим в формулу (XIII. 85) для скорости реакции:

$$\omega = (\kappa_2/K_{SH})\, h\, (\gamma_{c\,S}/\gamma_{c\,SH^+})\, S, \qquad \text{(XIII. 93)}$$

где S — действительная концентрация субстрата.

* См. более подробно: *Первухин О. К.* — Вестн. ЛГУ, 1982, № 4, с. 52.

Определим наблюдаемую $\kappa_н$ по формуле:

$$\kappa_н = (\kappa_2/K_{SH})\, h\, (\gamma_{c\ S}/\gamma_{c\ SH}). \qquad \text{(XIII. 94)}$$

В выражении (XIII. 94), справедливом для растворов любых концентраций кислоты, в отличие от формулы (XIII. 90), которая относится к разбавленному раствору, стоит не концентрация ионов H^+, а величина $h\gamma_{c\ S}/\gamma_{c\ SH}$. Рассмотрим свойства последней подробнее.

Если B — основание-индикатор, то константа равновесия диссоциации сопряженной кислоты BH^+ имеет тот же вид, что и даваемый формулой (XIII. 92):

$$K_{BH} = a_B h/a_{BH^+} = (B/BH^+)\, h\, (\gamma_{c\ B}/\gamma_{c\ BH^+}). \qquad \text{(XIII. 95)}$$

Определим величину h_0 — *кислотность* — как:

$$h_0 = h\gamma_{c\ B}/\gamma_{c\ BH^+}. \qquad \text{(XIII. 96)}$$

Найдем из формулы (XIII. 95) отношение концентраций протонированной и непротонированной формы индикатора и учтем определение величины h_0; тогда:

$$BH^+/B = (1/K_{BH^+})\, h_0. \qquad \text{(XIII. 97)}$$

С ростом кислотности раствора увеличивается отношение BH^+/B, следовательно, кислотность характеризует свойство среды отдавать протон. Заметим, что поскольку в разбавленном водном растворе коэффициенты активности $\gamma_{c\ H^+} = \gamma_{c\ B} = \gamma_{c\ BH^+} = 1$, то h_0 совпадает с концентрацией ионов водорода: $h_0 = H^+$.

Определим величину H_0 — *функцию кислотности* — как

$$H_0 = -\lg h_0. \qquad \text{(XIII. 98)}$$

Очевидно, что в разбавленном водном растворе H_0 совпадает с pH. Согласно (XIII. 97) имеем: $h_0 = K_{BH} BH^+/B$. Иными словами, если известна константа K_{BH} и имеются данные о концентрации протонированной и непротонированной форм индикатора, то значение h_0 можно рассчитать из экспериментальных данных. В подобных определениях чаще всего используют колориметрический и спектрофотометрический методы анализа, так как кислотная и основная форма индикатора окрашены по-разному (см. разд. X.1.3).

Функции кислотности известны для растворов различных кислот (H_2SO_4, HCl, $HClO_4$, H_3PO_4 и др.) в очень широком интервале изменения концентрации (0 — 100 % H_2SO_4; 0 — 38 % HCl). Определение H_0 для столь широкого интервала концентрации требует применения не одного индикатора, а целого набора. Например, функция кислотности H_0 в интервале 0 — 100 % H_2SO_4 определена по набору 16 индикаторов (нитроанилин и его производные).

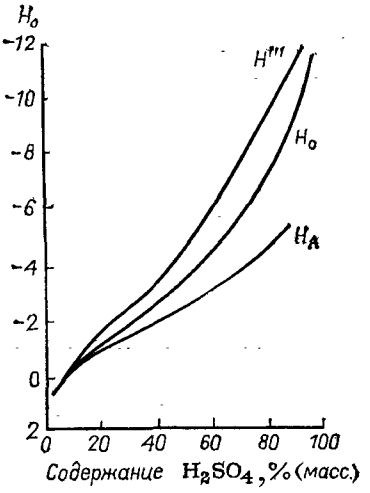


Рис. XIII. 9. Функции кислотности для смесей серной кислоты с водой.
Значения H''' близки к значениям $H_т$.

Как видно из формулы (XIII. 96), кислотность h_0 определяется, вообще говоря, не только свойствами самой среды, но через коэффициенты активности $\gamma_{c\,B}$ и $\gamma_{c\,BH^+}$ зависит от свойств самого индикатора. Опыт, однако, показывает, что можно подобрать такой набор индикаторов, для которых отношение коэффициентов активности определяется свойствами самой среды и не зависит от свойств индикатора. Такие индикаторы имеют максимально сходные молекулярные структуры вблизи группы, принимающей или отдающей протон. В действительности, однако, ситуация не является такой простой, поскольку для индикаторов, принадлежащих к разным группам, значения $\gamma_{c\,B}/\gamma_{c\,BH^+}$ для одних и тех же растворов кислоты оказываются разными.

Это приводит к тому, что кислотные свойства среды можно охарактеризовать не одной, а несколькими функциями кислотности. Для каждого набора индикаторов — своя функция кислотности. Например, для водных растворов H_2SO_4 известны следующие функции кислотности (рис. XIII. 9):

H_0 — нитроанилин и его производные;

H''' — N,N-диалкилнитроанилины и N-алкилнитродифенилы;

H_I — алкилированные индолы;

H_A — группа амидов.

Как следует из рис. XIII. 9, кислотность среды быстро растет с увеличением концентрации кислоты, достигая для 95 % очень больших значений, например, $h_0 = 10^{10}$ M. Очевидно, что такая кислотность на много порядков превышает все мыслимые концентрации ионов H^+. Кроме того, видно, что для одного и того же раствора кислоты (не считая бесконечно разбавленные водные растворы) значения кислотности для разных наборов индикаторов неодинаковы и отличаются на порядок и даже более.

Следовательно, в концентрированных растворах существует не единственная характеристика кислотных свойств среды. Однако линейный характер отдельных участков графиков требует, чтобы в пределах этих участков функции кислотности для оснований различных классов были пропорциональны друг другу. Это означает, что в формуле (XIII. 94) для $\kappa_н$ следует ожидать пропорциональности или даже равенства выражения $h \cdot \gamma_{c\,S}/\gamma_{c\,SH^+}$ и кислотности среды, к примеру h_0. Тогда для $\kappa_н$:

$$\kappa_н = (\kappa_2/K_{SH})\, h_0. \qquad \text{(XIII. 99)}$$

Таким образом, в концентрированных растворах в отличие от разбавленных $\kappa_н$ пропорциональна кислотности среды h_0, а не концентрации ионов H^+.

После логарифмирования (XIII.99) с учетом (XIII.98) получаем:

$$\lg \kappa_н = \lg (\kappa_2/K_{SH}) - H_0. \qquad \text{(XIII.100)}$$

Линейная зависимость $\lg \kappa_н$ от функции кислотности H_0 с наклоном, равным —1, наблюдается для реакций кислотнокатализируемого разложения триоксана и муравьиной кислоты.

XIII.7. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

В гетерогенном катализе скорость химической реакции увеличивается под влиянием катализаторов, образующих отдельную фазу; последние вместе с реагентами и продуктами реакции составляет гетерогенную систему. Это — обычно системы твердое тело — газ и твердое тело — жидкость. Реакция происходит на поверхности катализатора — твердого тела, а газ и жидкость могут рассматриваться в качестве резервуара частиц. Процесс в случае гетерогенного катализа включает в себя пять стадий:

подвод (транспорт) веществ к поверхности;
адсорбцию по крайней мере одного из реагентов;
собственно химическое превращение на поверхности;
десорбцию продуктов реакции;
отвод веществ от поверхности.

Учение о гетерогенном катализе составляет важный раздел химии. Успехи в его развитии зависят не только от прогресса в химической кинетике, но и в других областях, в частности, в теории поверхностных явлений, теории диффузии, физике твердого тела, гидродинамике и т. д.

Многие важные в практическом отношении химические реакции возможны в условиях гетерогенного катализа. Например, синтез аммиака из водорода и азота на железном катализаторе, окисление диоксида серы до серного ангидрида на пятиоксиде ванадия при контактном способе получения серной кислоты, крекинг углеводородов на алюмосиликатных катализаторах и многие другие.

XIII.7.1. Катализатор и его свойства

Катализаторы гетерогенного катализа, так же как таковые гомогенного катализа, обладают следующими свойствами:

I. Катализатор является участником реакций; вначале он вступает в реакцию, а затем регенерируется. В результате взаимодействия гетерогенного катализатора с реагентами на его поверхности образуются промежуточные реакционноспособные соединения. Например, на металлических поверхностях образуются соединения типа $Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$, Pt — H, Ni — H и т. д. Катализатор активирует реагент, что облегчает протекание реакции. На границе раздела фаз реакции идут с большими скоростями при невысоких температурах.

II. Катализатор не может сместить химическое равновесие, он лишь способствует более быстрому его достижению.

Важными в практическом отношении являются такие характеристики, как *активность* и *селективность*. Под активностью понимают степень ускорения катализатором химической реакции. Мерой ускорения служат: константа скорости, *степень превращения* реагента, *выход продукта* реакции, время или температура реакции, при которой достигается определенный предел превращения. Под селективностью (избирательным действием) понимают ускорение лишь одной из нескольких термодинамически возможных реакций. Например, пропилен окисляется в присутствии $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ до акролеина, а в присутствии Co_3O_4 до CO_2 и H_2O.

Каталитическая реакция сосредоточена на поверхности твердого тела, поэтому добиваются увеличения поверхности, например, путем дробления. Гетерогенные катализаторы используют в виде порошков, высокодисперсных тел, пористых зерен.

Важные характеристики катализаторов, оказывающие большое влияние на их активность, — *удельная поверхность*, т. е. поверхность в расчете на единицу массы; и *пористость*, т. е. отношение объема пор в образце к его полному объему (полный объем есть сумма объемов собственно самого образца и пор).

Установлено, что фактическое участие в каталитическом процессе принимают только или преимущественно особые активные микроструктуры — *активные центры*, составляющие небольшую часть общей поверхности катализатора. Ими могут быть: ионы аномальной валентности; атомы, расположенные на ребрах или вершинах граней кристалла; дефекты, искажающие идеальную структуру кристалла; другие места адсорбции и т. д.

Обнаружено, что добавление к катализатору вещества, которое само по себе может и не обладать каталитическим действием, приводит иногда к значительному увеличению эффективности процесса. Такие вещества называют *промоторами* или *активаторами*. Например, железный катализатор синтеза аммиака содержит в качестве промоторов Al_2O_3 и K_2O в количестве нескольких процентов. Здесь Al_2O_3 является структурообразующей добавкой, а K_2O — активирующей.

XIII. 7.2. Диффузия

При гетерогенном катализе химическая реакция протекает на поверхности твердого тела, поэтому процессы транспорта веществ к поверхности и от нее играют важную роль. Если химическое превращение идет гораздо медленнее процессов массообмена, то кинетика определяется процессами на поверхности твердого тела. Если же, напротив, реакция очень быстрая, то кинетика зависит от процессов массообмена.

Поверхность пористого катализатора делят на внешнюю и внутреннюю; последняя образована стенками пор и трещин. Размеры ее могут намного превышать размеры внешней поверхности. В соответствии с этим при изучении влияния диффузии

на кинетику реакции рассматривают две задачи: внешнюю и внутреннюю. Во внешней задаче диффузия к поверхности катализатора предшествует химическому превращению. Реакция идет вслед за диффузией. Во внутренней задаче рассматривается перенос вещества к внутренней поверхности в результате диффузии по длине поры. Здесь в отличие от внешней задачи массоперенос по длине поры сопровождается химической реакцией на ее поверхности.

I. Внешняя задача. Пусть превращение вещества под влиянием катализатора — реакция первого порядка. Скорость ее устанавливается в соответствии с концентрацией реагента у поверхности $c_п$:

$$\omega_{хим} = \kappa S c_п, \qquad \text{(XIII. 101)}$$

где $\omega_{хим}$ — количество вещества, реагирующего у поверхности S в единицу времени.

В результате превращения $c_п < c_{об}$; $c_{об}$ — концентрации вещества в объеме.

Всю реагирующую смесь, допустим, жидкость можно условно разбить на две области, а именно: постоянной концентрации вдали от поверхности реакции и быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности. Многочисленные экспериментальные исследования позволили установить, что на всех твердых поверхностях, с которыми граничит движущаяся жидкость, скорость движения жидкости на поверхности равна нулю.

Согласно *теории Нернста*, к поверхности твердого тела прилегает слой неподвижной жидкости, транспорт вещества через который происходит в результате диффузии реагирующих частиц. За пределами этого слоя движение жидкости приводит к выравниванию концентрации во всей остальной толще раствора. Неподвижный слой называют *диффузионным слоем Нернста*; толщина его δ зависит от многих факторов: свойств растворителя и растворенного вещества; скорости перемешивания и т. д. В случае жидкости его протяженность составляет 0,02—0,05 мм и меньше.

Перенос массы в результате диффузии описывается *уравнением Фика*, которое для одномерного потока записывается в виде (*первый закон Фика*):

$$dn/dt = -SD\, dc/dx, \qquad \text{(XIII. 102)}$$

где dn/dt — количество вещества, диффундирующего за единицу времени через фиксированную поверхность S в сторону возрастающих значений x; знак минус в правой части уравнения определяется тем, что коэффициент диффузии D принимается положительным, а поток вещества идет в направлении убыли c; поэтому всегда $dn/dt > 0$ для $dc/dx < 0$.

Градиент концентрации в диффузионном слое постоянен, поэтому (XII. 102) запишется следующим образом:

$$\omega_{диф} = dn/dt = (SD/\delta)(c_{об} - c_п) = S\beta(c_{об} - c_п),$$

где β — *константа скорости диффузии*.

В установившемся стационарном режиме скорость подвода вещества к поверхности равна скорости химической реакции, т. е. $\omega_{\text{днф}} = \omega_{\text{хнм}}$. Это позволяет выразить $c_{\text{п}}$ через измеряемую на опыте концентрацию в объеме $c_{\text{об}}$:

$$c_{\text{п}} = [\beta/(\kappa + \beta)]\, c_{\text{об}};$$

тогда

$$\omega_{\text{хнм}} = S\,[\kappa\beta/(\kappa + \beta)]\, c_{\text{об}}.$$

Отсюда получаем формулу для эффективной константы скорости процесса:

$$\kappa_{\text{эф}} = \kappa\beta/(\kappa + \beta).$$

Если реакция быстрая, т. е. $\kappa \gg \beta$, то:

$$\kappa_{\text{эф}} = \beta, \qquad \text{(XIII. 103)}$$

т. е. скорость реакции определяется диффузией, и говорят о *внешней диффузионной области* протекания реакций.

Если реакция медленная, т. е. $\kappa \ll \beta$, то: $\kappa_{\text{эф}} = \kappa$, т. е. скорость реакции определяется химическим превращением и говорят о *внешней кинетической области.* Легко установить, что и для реакции кинетически n-го порядка, скорость которой лимитируется диффузией, наблюдаемый порядок реакции будет первым.

II. Внутренняя задача. Если диффузия в порах идет быстрее, чем химическое превращение на внутренней поверхности, то концентрация реагента по длине поры приблизительно постоянная и равна концентрации у внешней поверхности образца $c_{\text{п}}$. В этом случае процесс не тормозится диффузией и говорят, что реакция идет во *внутренней кинетической области.* Внутренняя поверхность катализатора «работает» очевидно, с одинаковой эффективностью. Для модельной цилиндрической поры радиуса r и длиною $2L$ скорость реакции n-го порядка (для половины поры) запишется в виде:

$$\omega_{\text{кин}} = 2\pi r L \kappa c_{\text{п}}^{n}, \text{ моль/с}, \qquad \text{(XIII. 104)}$$

где $2\pi rL$ — поверхность половины поры.

Если диффузия в порах происходит намного медленнее, чем химическая реакция, то концентрация реагента по длине поры уменьшается, спадая в случае сильного диффузионного торможения практически до нуля. Вследствие этого участки внутренней поверхности «работают» с меньшей производительностью. В случае сильного диффузионного торможения выражение для скорости реакции принимает вид:

$$\omega_{\text{вн. днф}} = \pi r \sqrt{2r}\, \sqrt{\kappa D}\, c_{\text{п}}^{(n+1)/2}. \qquad \text{(XIII. 105)}$$

В этой *внутреннедиффузионной области* в отличие от внешнедиффузионной [см. (XIII. 103)] скорость реакции зависит от вида кинетического уравнения. В отсутствие градиентов давле-

ния вдоль пор и при условии, что их диаметр превышает среднюю длину свободного пробега λ (для частиц обычных размеров $\lambda = 10^{-5}$ см) диффузия по своему характеру будет *молекулярной*. Если при реакции давление не меняется (от него зависит D в газе), то в соответствии с (XIII.105) наблюдаемый порядок реакции во внутреннедиффузионной области равен: $n_н = (n+1)/2$.

На практике стремятся к исключению влияния диффузии на кинетику реакции. Этого можно добиться, например, путем интенсивного перемешивания. Оно уменьшает толщину диффузионного слоя δ, что приводит к возрастанию константы скорости диффузии β. Перевода процесса из диффузионной области в кинетическую можно добиться понижением температуры. Поскольку константа скорости химического превращения сильнее зависит от температуры, чем коэффициент диффузии, то при низкой температуре процесс лимитируется не диффузией, а собственно химическим превращением.

При дальнейшем изложении вплоть до особого упоминания будем считать, что влияние диффузии на кинетику мало.

XIII.7.3. Хемосорбция

Хемосорбция по крайней мере одного из реагентов на поверхности катализатора — необходимая стадия каталитической реакции. Сама же хемосорбция — это поглощение вещества поверхностью твердого тела, сопровождающееся возникновением между адсорбированными молекулами и твердым телом химического взаимодействия. Для гетерогенного катализа важен вопрос о связи поверхностной концентрации реагента с его концентрацией в объеме.

Изложим кратко вывод *изотермы адсорбции Лэнгмюра**. В основе вывода лежат следующие положения:

каждая частица адсорбируемого вещества (*адсорбата*) занимает один центр адсорбции;

поверхность однородна, т. е. центры адсорбции имеют одинаковые адсорбционные свойства;

взаимодействие между частицами адсорбата отсутствует;

адсорбция заканчивается, как только образуется *мономолекулярный слой*.

Схематически процесс адсорбции и обратный ему процесс десорбции можно записать как уравнение химической реакции:

$$\underset{p}{[\text{Частица в газовой фазе}]} + \underset{1-\vartheta}{[\text{Свободный адсорбционный центр}]} \rightleftarrows \underset{\vartheta}{[\text{Хемосорбированная частица}]}$$

Скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению p и доле свободной поверхности $1-\vartheta$: $v_{ад} = ap(1-\vartheta)$.

* См. подробней: *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.

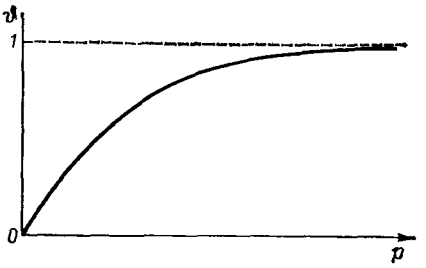


Рис. XIII. 10. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Скорость десорбции пропорциональна доле занятой поверхности, или степени заполнения ϑ: $v_д = b\vartheta$.

При равновесии обе скорости равны; тогда:

$$\vartheta = \lambda p/(1 + \lambda p), \quad \text{(XIII. 106)}$$

где $\lambda = a/b$ — *коэффициент адсорбции.*

Полученное выражение для степени заполнения ϑ является *уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра* для однородной поверхности. На рис. XIII. 10 приведена зависимость ϑ от p.

Если газ содержит два вещества A и B, то для степеней заполнения поверхности этими газами ϑ_A и ϑ_B можно записать:

$$\vartheta_A = \lambda_A p_A/(1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B); \quad \text{(XIII. 107)}$$

$$\vartheta_B = \lambda_B p_B/(1 + \lambda_A p_A + \lambda_B p_B), \quad \text{(XIII. 108)}$$

получаемые тем же способом, что и (XIII. 106), но с учетом, что доля свободной поверхности равна $1 - \vartheta_A - \vartheta_B$.

Уравнение Лэнгмюра (XIII. 106) выведено для энергетически однородной поверхности, т. е. такой, у которой все центры адсорбции характеризуются одним и тем же значением теплоты адсорбции. Во многих случаях экспериментальные данные по хемосорбции в ограниченной области давлений описываются *уравнением Фрейндлиха* (XIII. 109а):

$$\vartheta = cp^{1/n}; \quad \text{(XIII. 109а)} \qquad \vartheta = c_1 + c_2 \ln p, \quad \text{(XIII. 109б)}$$

где c, n, c_1 и c_2 — константы.

Соотношения (XIII. 109) удается обосновать, принимая энергетическую неоднородность реальной поверхности, т. е. учитывая, что центры адсорбции имеют неодинаковые теплоты адсорбции. Экспоненциальному распределению центров по теплотам адсорбции можно сопоставить изотерму (XIII. 109а); логарифмической изотерме (XIII. 109б) соответствует равномерное распределение по теплотам.

Выражения (XIII. 109) могут быть объяснены также, если учесть взаимодействие частиц в хемосорбированном слое.

XIII. 7.4. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Закон действующих поверхностей

Пусть некоторое вещество R_i является реагентом или продуктом гетерогенно-каталитической реакции, скорость которой описывается выражением:

$$\omega = (1/\nu_i)\,(1/S)\,dn_i/dt,$$

где dn_i — число моль или молекул вещества R_i, реагирующих на поверхности S катализатора за время dt; ν_i — стехиометрический коэффициент.

Как видно, здесь скорость гетерогенно-каталитической реакции относят к единице поверхности катализатора.

Рассмотрим реакцию, идущую на поверхности катализатора, в соответствии со стехиометрическим уравнением:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \ldots =$$
$$= \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \gamma_1' B_1' + \gamma_2' B_2',$$

где $A_1, A_2 \ldots$ — вещества, вступающие в реакцию из адсорбированного состояния; $B_1, B_2, \ldots$ —вещества, реагирующие непосредственно из объемной фазы; $A_1', A_2', \ldots$ — адсорбированные продукты реакции; $B_1', B_2' \ldots$ — продукты, выделяющиеся в объемную фазу.

Если реакция идет в один элементарный акт, то уравнение для скорости реакции будет пропорционально произведению поверхностных концентраций адсорбированных веществ и объемных концентраций неадсорбированных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Если при протекании реакции число занятых адсорбционных центров увеличивается на $\Delta\nu$, то скорость реакции должна быть умножена на долю свободной поверхности ϑ_0 в степени $\Delta\nu$. Учитывая, что доля поверхности ϑ_{A_i}, занятой веществом A_i, пропорциональна его поверхностной концентрации, для скорости прямой реакции получаем:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa}\vartheta_{A_1}^{\nu_1}\vartheta_{A_2}^{\nu_2}\ldots\vartheta_0^{\Delta\nu}B_1^{\gamma_1}B_2^{\gamma_2}\ldots \qquad \text{(XIII. 110)}$$

Уравнение (XIII. 110) есть математическая формулировка *закона действующих поверхностей* (по аналогии с законом действующих масс).

Если реакция обратима, то выражение скорости для обратной реакции аналогично с той лишь разницей, что сомножитель $\vartheta_0^{\Delta\nu}$ отсутствует, поскольку доля свободной поверхности для обратного процесса растет:

$$\overleftarrow{\omega} = \overleftarrow{\kappa}\vartheta_{A_1'}^{\nu_1'}\vartheta_{A_2'}^{\nu_2'}\ldots B_1'^{\gamma_1'}B_2'^{\gamma_2'}\ldots \qquad \text{(XIII. 111)}$$

Когда число занятых центров адсорбции не изменяется $\Delta\nu = 0$, тогда сомножитель $\vartheta_0^{\Delta\nu} = 1$ и не учитывается в выражении как для прямой, так и для обратной реакций:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa}\vartheta_{A_1}^{\nu_1}\vartheta_{A_2}^{\nu_2}\ldots B_1^{\gamma_1}B_2^{\gamma_2}\ldots$$

Если вещества из объемной фазы непосредственно в реакции не участвуют, то все $\gamma_i = 0$; тогда:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa}\vartheta_{A_1}^{\nu_1}\vartheta_{A_2}^{\nu_2}\ldots; \qquad \text{(XIII. 112а)}$$

$$\overleftarrow{\omega} = \overleftarrow{\kappa}\vartheta_{A_1'}^{\nu_1'}\vartheta_{A_2'}^{\nu_2'}\ldots. \qquad \text{(XIII. 112б)}$$

Закон действующих поверхностей широко используют для выяснения кинетики гетерогенных процессов. Рассмотрим его при-

менение для реакции мономолекулярного превращения: $A \rightarrow A'$; $\Delta\nu = 0$; $\gamma = 0$.

Для скорости в соответствии с уравнением (XIII. 112а) получаем:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa}\vartheta_A, \text{ молекула/(см}^2 \cdot \text{с)}. \qquad \text{(XIII. 113)}$$

Будем считать, что реакция не нарушает адсорбционного равновесия, т. е. молекулы A и A′ на поверхности катализатора находятся в адсорбционном равновесии с молекулами в газе. Если адсорбция лэнгмюровская, то можно использовать формулу (XIII. 107); в результате:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa} \cdot \lambda_A p_A / (1 + \lambda_A p_A + \lambda'_A p'_A). \qquad \text{(XIII. 114)}$$

Переход от (XIII. 113) к (XIII. 114) связан с тем, что в отличие от ϑ_A парциальные давления легко измерить. Рассмотрим несколько случаев, приводящих к упрощению формулы (XIII. 114).

I. Адсорбция реагента и продукта слабая, т. е. $1 \gg \lambda_A p_A + \lambda'_A p'_A$:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa}\lambda_A p_A = \kappa_н p_A. \qquad \text{(XIII. 115)}$$

Реакция имеет первый порядок по концентрации реагента в объеме. В качестве примера можно привести разложение AsH_3 и PH_3 на стекле, SiO_2, фарфоре.

II. Адсорбция реагента умеренная, а продукта слабая, т. е. $1 + \lambda_A p_A \gg \lambda'_A p'_A$:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa} \cdot \lambda_A p_A / (1 + \lambda_A p_A). \qquad \text{(XIII. 116)}$$

Это уравнение описывает разложение HCOOH на стекле и металлах.

III. Адсорбция реагента сильная, а продукта слабая, т. е. $\lambda_A p_A \gg 1 + \lambda'_A p'_A$:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa} = \kappa_н. \qquad \text{(XIII. 117)}$$

Порядок реакции нулевой. Так идет разложение HI на вольфраме, молибдене, золоте.

IV. Адсорбция реагента слабая, а продукта сильная, т. е. $\lambda'_A p'_A \gg 1 + \lambda_A p_A$:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa} \cdot \lambda_A p_A / \lambda'_A p'_A = \kappa_н \cdot p_A / p'_A. \qquad \text{(XIII. 118)}$$

Как видно, продукт замедляет реакцию. В качестве примера можно указать на разложение аммиака на платине: $\omega = \kappa \cdot NH_3/H_2$.

Рассмотренные простейшие примеры являются наглядной иллюстрацией того, насколько разнообразны варианты проявления кинетических закономерностей гетерогенно-каталитических реакций. Подобным образом можно рассмотреть кинетику бимолеку-

лярных реакций, а также и других типов гетерогенно-каталитических реакций. Отметим, что в отличие от рассмотренного случая скорость реакции может определяться адсорбцией реагентов, десорбцией продуктов, либо зависеть от скоростей всех стадий гетерогенно-каталитической реакции.

Найдем связь коэффициента $\vec{\kappa}$ с константой скорости химической реакции κ из закона действующих поверхностей, записанного в виде: $\vec{\omega} = \kappa c_A$, где $c_A = N_п \vartheta_A$ — поверхностная концентрация, молекула/см^2; $N_п$ — число адсорбционных центров на единице поверхности. Отсюда с учетом (XIII. 113) получаем:

$$\vec{\kappa} = \kappa N_п, \qquad \text{(XIII. 119)}$$

т. е. значение $\vec{\kappa}$ увеличивается с ростом плотности адсорбционных центров. Тогда (XIII. 114) запишется:

$$\vec{\omega} = \kappa N_п \cdot \lambda_A p_A / (1 + \lambda_A p_A + \lambda'_A p'_A), \qquad \text{(XIII. 120)}$$

т. е. и скорость реакции увеличивается с ростом плотности адсорбционных центров $N_п$.

XIII. 7.5. Энергия активаций гетерогенно-каталитических реакций

Энергию активации гетерогенно-каталитической реакции рассчитывают на основании температурной зависимости наблюдаемой константы скорости. Ее называют кажущейся энергией активации ($E_к$).

Из уравнения (XIII. 115) с учетом (XIII. 119) получим:

$$d \ln \kappa_н / dT = d \ln \kappa / dT + d \ln \lambda_A / dT.$$

Первая производная в правой части определяет так называемую *истинную энергию активации* (не путать с теорией переходного состояния): $d \ln \kappa / dT = E / RT^2$.

Производная от коэффициента адсорбции по температуре определяет теплоту адсорбции вещества q_A: $d \ln \lambda_A / dT = -q_A / RT^2$, где знак минус у q_A обусловлен выделением теплоты во внешнюю среду.

Тогда: $E_к = E - q_A$.

Подобным же образом из соотношений (XIII. 117) и (XIII. 118) получим:

$$E_к = E; \quad E_к = E - q_A + q_{A'}.$$

В большинстве случаев адсорбция экзотермична, т. е. $q > 0$, и по порядку сопоставима с истинной энергией активации E_a. Сравним энергии активации гетерогенно-каталитических реакций $E_к$ со значениями E_a для тех же реакций, но идущих некаталитически (табл. XIII. 7).

В случае гетерогенного катализа энергия ниже, чем в случае некаталитической реакции. Уменьшение энергии активации —

Таблица XIII.7. **Энергии активации реакций, проводимых гомогенно в газовой фазе и каталитически на металлах**

Реакции	Катализатор	E, кДж/моль	
		гетерогенный катализ ($E_к$)	гомогенный процесс (E_a)
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Au	104,7	184,2
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Pt	58,6	184,2
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	W	163,3	334,9

одна из основных и характерных функций катализатора. Однако это не единственная причина ускорения реакции. Дело в том, что катализатор не просто снижает ее энергетический барьер, а создает новые химические пути с иным энергетическим рельефом.

Если энергии активации близки, то разница в скоростях может быть отнесена за счет предэкспоненциальных множителей.

Иногда при сравнении разных катализаторов решающее влияние на изменение скорости реакции оказывает разница в числе адсорбционных центров $N_п$ на единице поверхности катализатора. Действительно, как видно из формулы (XIII.120), при прочих равных условиях скорость реакции увеличивается с ростом плотности $N_п$.

Рассмотрим влияние диффузии на энергию активации. Обозначим $E_{кин}$ — энергию активации реакции, идущей в кинетической области: $E_{кин} = d \ln \kappa / dT$, где κ — константа скорости в кинетических уравнениях (XIII.101) и (XIII.104), описывающих процесс во внешней и внутренней кинетической областях.

В диффузионной области энергия активации меньше $E_{кин}$. Действительно, в соответствии с (XIII.103) во внешней диффузионной области константы скорости реакции и диффузии равны. Поэтому энергия активации определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии; поскольку $D \sim \sqrt{T}$, то:

$$E_{внеш.\ диф} = {}^1/_2 RT,$$

что гораздо меньше обычно наблюдаемых значений $E_{кин}$.

Во внутренней диффузионной области в соответствии с (XIII.105) $\kappa_{вн.\ диф} \sim \sqrt{\kappa D}$, поэтому:

$$E_{вн.\ диф} = {}^1/_2 E_{кин} + {}^1/_2 RT.$$

Если $E_{кин} \gg RT$, то $E_{вн.\ диф}$ составляет половину от $E_{кин}$.

XIII.8. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Отдельную группу химических процессов составляют цепные реакции, сложное кинетическое поведение которых обуславливает целый ряд необычных явлений. По цепному механизму идут такие многие процессы, важные в практи-

ческом отношении, как реакции окисления молекулярным кислородом, хлорирования и бромирования, пиролиза, полимеризации, термического крекинга. Цепными являются реакции деления ^{235}U, ^{239}Pu и ^{233}U.

XIII. 8.1. Основные понятия

Характерные особенности реакции между веществами A_1 и A_2, протекающей по цепному механизму

$$A_1 + A_2 \longrightarrow B_1 + B_2 + \ldots$$

рассмотрим на примере схемы (XIII. 121):

зарождение цепи —

$$1.\ A_1 \longrightarrow R_1 + R_1;$$

продолжение цепи —

$$2.\ R_1 + A_2 \longrightarrow B_1 + R_2; \quad 3.\ R_2 + A_1 \longrightarrow B_2 + R_1; \qquad (XIII.\ 121)$$

обрыв цепи —

$$4.\ R_1 + R_1 \longrightarrow A_1; \quad 5.\ R_1 + \text{Стенка} \longrightarrow \cdots$$

Здесь R_1 и R_2 — активные промежуточные частицы или активные центры; это — обычно атомы, свободные радикалы, возбужденные молекулы; 1-я стадия называется стадией *зарождения* цепи или *инициированием*; на этой стадии возникают активные центры. Стадии 2 и 3 — *продолжение* цепи; это — реакции активных частиц с исходными веществами; в результате образуются продукты реакции и активные центры. R_1 — реагент во 2-й реакции и продукт в 3-й. Прежде чем исчезнуть в реакциях 4 и 5, R_1 может прореагировать с молекулой A_2 (отмечено стрелкой), т. е. снова повторяется 2-я реакция, за ней 3-я, потом снова 2-я и т. д.

Иными словами, возникает цикл химических превращений. Если он однократен, то из пары молекул A_1 и A_2 появится одна пара молекул B_1 и B_2. Цикл вызывается активным центром R_1, который регенерируется в конце цикла. В данном примере он состоит из двух стадий (2- и 3-й). До тех пор, пока R_1 не погибнет, циклы повторяются, образуя тем самым цепь химических превращений:

цепная реакция — это сложный последовательно-параллельный процесс, в котором исходные вещества превращаются в продукты путем многократного повторения цикла элементарных актов с участием атомов, свободных радикалов или возбужденных молекул, образующихся в ходе самой реакции.

Обрыв цепи — это реакции гибели активных центров (реакции 4 и 5). В них R_1 гибнут за счет рекомбинации в объеме и на стенке.

Атомы и свободные радикалы — более реакционноспособны, чем валентно-насыщенные молекулы. Поэтому, хотя образование

этих частиц связано с затратой энергии на разрыв химических связей, тем не менее скорость реакции по цепному механизму может заметно превышать скорость молекулярной реакции, имеющей более высокую энергию активации.

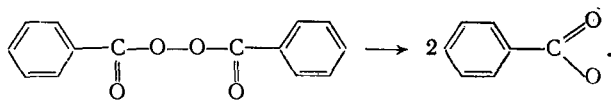
XIII. 8.2. Зарожденне цепн

Распад молекул на атомы и свободные радикалы требует большой затраты энергии, сравнимой с энергией диссоциации разрываемой связи. Если диссоциация молекулы происходит под действием теплоты, то реакцию зарождения цепи называют *термической.* Например, реакция термического распада (крекинга) этана начинается с мономолекулярного распада его на два радикала: $C_2H_6 \longrightarrow CH_3\cdot + CH_3\cdot$.

В некоторых случаях реакции зарождения цепи гетерогенны и идут на стенках реакционного сосуда: $Cl_2 + \text{Стенка} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$

Образование активных центров может идти за счет воздействия на систему извне; в этом случае зарождение цепи называют *инициированным.* Инициирование под действием света называется *фотохимическим.* Например, световая вспышка (искра) вызывает взрыв смеси $H_2 + Cl_2$. Установлено, что на стадии зарождения цепи возникают атомы хлора: $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl\cdot$, которые далее участвуют в реакции образования HCl. Инициирование может возникнуть в результате действия ионизирующих излучений.

Свободные радикалы могут быть получены и в результате добавления в систему специальных веществ — *инициаторов*, легко образующих свободные радикалы. Например, бензоилпероксид при сравнительно невысоких температурах легко распадается с образованием свободных радикалов:



XIII. 8.3. Продолженне цепи

Элементарные акты продолжения цепи возможны в силу *принципа неуничтожаемости* свободной валентности в реакциях активных центров с валентно-насыщенными молекулами. В реакциях продолжения цепи расходуются исходные вещества и образуются продукты реакции. Цепные реакции, как правило, включают две или более элементарные стадии продолжения цепи. Например, в реакции образования HCl стадии продолжения цепи таковы:

$$Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot; \qquad H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot.$$

XIII. 8.4. Обрыв цепи

Эта реакция протекает по-разному. Обрыв может быть результатом захвата свободного радикала стенкой сосуда и порядок реакции будет первым по концентрации свободных радикалов. Обрыв цепи в реакции первого порядка (линейный обрыв) идет не только на стенках, но и в объеме при взаимодействии с *ингибиторами*: так называемый обрыв цепей на молекулах ингибитора; например, $-\mathrm{InH} + \mathrm{R}\cdot \longrightarrow \mathrm{In}\cdot + \mathrm{RH}$. Замена высокоактивных радикалов R· на малоактивные In· равнозначна гибели R·.

Цепь может обрываться в результате взаимного насыщения свободных валентностей при взаимодействии двух свободных радикалов: так называемый *квадратичный обрыв* цепи. Реакция в этом случае будет второго порядка по концентрации свободных радикалов. Например,

квадратичная рекомбинация — $\mathrm{CH_3}\cdot + \mathrm{CH_3}\cdot \longrightarrow \mathrm{C_2H_6}$;

квадратичное диспропорционирование — $\mathrm{C_2H_5}\cdot + \mathrm{C_2H_5}\cdot \longrightarrow \mathrm{C_2H_6} + \mathrm{C_2H_4}$.

XIII. 8.5. Разветвленные цепные реакции

Реакция (XIII. 121) относится к типу так называемых *неразветвленных* цепных реакций. Отличительная особенность последних — отсутствие элементарных стадий, идущих с участием активных центров и приводящих к размножению последних. При наличии таких стадий реакции называют *разветвленными цепными*; к ним относится, например, образование воды из водорода и кислорода, состоящая из стадий:

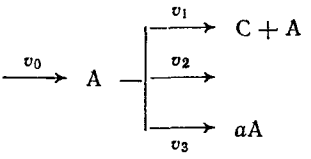
$$\mathrm{H}\cdot + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{OH}\cdot + \cdot\mathrm{O}\cdot \quad \text{и} \quad \cdot\mathrm{O}\cdot + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{OH}\cdot + \mathrm{H}\cdot.$$

В первой на одну исчезающую свободную валентность появляются три — одна у свободного гидроксила и две — у атома кислорода. На второй стадии исчезает одна двухвалентная частица и образуются две одновалентных. Таким образом, появление двух свободных валентностей на первой стадии приводит к появлению двух активных центров на второй. В итоге цепь как бы разветвляется на три.

XIII. 8.6. Кинетические закономерности цепных разветвленных реакций

Рассмотрим сначала кинетику разветвленных реакций. Уравнения для неразветвленных получим как частный случай. Будем рассматривать упрощенную модель реакции, которая тем не менее позволяет выявить ряд общих закономерностей. Запишем

схему цепной разветвленной реакции в следующем виде:



(XIII. 122)

где v_0 — скорость зарождения активных центров A; обозначим n — концентрацию активных центров A; тогда $v_1 n$ — скорость реакции продолжения цепи; она равна скорости накопления продукта C — скорости цепной реакции; v_1 зависит от концентрации реагентов; $v_2 n$ — скорость обрыва цепи; зависимость v_2 от концентрации других веществ определяется механизмом обрыва; $v_3 n$ — скорость стадии разветвления цепи; v_3 зависит от концентрации реагентов; стехиометрической коэффициент $a \geqslant 2$.

Основное отличие упрощенной модели цепной реакции от примеров цепных процессов, данных выше, состоит в том, что реакция идет через один активный центр, и цикл состоит из одной стадии. Согласно схеме, дифференциальные уравнения, описывающие изменение концентрации A и накопления C, запишутся следующим образом

$$dn/dt = v_0 + (v_1 + av_3)n - (v_1 + v_2 + v_3)\,n; \quad v = dC/dt = v_1 n. \quad \text{(XIII. 123)}$$

Пусть за время t величины v_0, v_1, v_2 и v_3 меняются незначительно, так что при интегрировании их можно с достаточной степенью точности считать постоянными (начальная фаза реакции). Обозначим:

$$r = v_1 + av_3; \quad s = v_1 + v_2 + v_3,$$

где r и s при указанных условиях можно рассматривать в качестве констант скоростей реакций псевдопервого порядка, приводящих к регенерации (r) и реагированию (s) активных центров.

Обозначим: $\varphi = r - s$; φ называют *константой нарастания* активных центров. С учетом сказанного:

$$dn/dt = v_0 + \varphi n. \quad \text{(XIII. 124)}$$

Начальное условие $n = 0$ при $t = 0$ определяет неотрицательную величину производной и правой части в (XIII. 124). После интегрирования получим:

$$v_0 \exp(\varphi t) = v_0 + \varphi n. \quad \text{(XIII. 125)}$$

Пусть $\varphi > 0$, т. е.: $\varphi = (a-1)v_3 - v_2 > 0$; это означает, что процессы, приводящие к регенерации активных центров, превалируют над процессами, ведущими к их гибели. С учетом этого получим из (XIII. 125) и (XIII. 123):

$$n = (v_0/\varphi)\,[\exp(\varphi t) - 1]; \quad v = (v_0 v_1/\varphi)\,[\exp(\varphi t) - 1]. \quad \text{(XIII. 126)}$$

Следовательно, до тех пор, пока $t < 1/\varphi$, концентрация активных центров и скорость реакции нарастают медленно. Когда $t > 1/\varphi$, тогда n и v растут по экспоненциальному закону, достигая больших значений. Поэтому в некоторых случаях в цепных

разветвленных реакциях может наступать изотермическое самовозгорание смеси, или *взрыв*. Период времени $\tau\varphi = 1/\varphi$ от начала реакции называют *периодом индукции*. Такой режим протекания цепной разветвленной реакции называется *самоускоряющимся* (*автоускоряющимся*), а сам процесс — *автоускорением*.

Характерная черта автоускоряющихся процессов состоит в том, что даже после прекращения генерирования активных центров их концентрация и скорость реакции растут по экспоненциальному закону. Действительно, пусть в момент времени t_1 после начала реакции v_0 падает до нуля, а концентрация активных центров достигает значения n_{t_1}; тогда после интегрирования (XIII. 124) получим:

$$n_t = n_{t_1} \exp \varphi (t - t_1); \quad v = v_1 n_{t_1} \exp \varphi (t - t_1); \quad t \geqslant t_1.$$

Отсюда ясно, что исходное даже весьма незначительное число активных центров может вызвать лавинообразный рост их числа и скорости самой реакции.

В реальных системах закон изменения скорости (XIII. 126) может и не описывать реакцию в течение всего времени ее протекания. «Выгорание» смеси приводит к изменению v_0, v_1, v_2 и v_3, что в конечном счете приводит к уменьшению n и v, взрыва нет. Типичный ход зависимости скорости цепной разветвленной реакции от времени представлен на рис. XIII. 11.

Рассмотрим теперь случай $\varphi < 0$, т. е. $\varphi = (a - 1) v_3 - v_2 < 0$. Это означает, что обрыв цепей превалирует над разветвлением. Соотношения (XIII. 126) примут вид

$$\begin{aligned} n &= (v_0/|\varphi|)\,[1 - \exp(-|\varphi| t)]; \\ v &= (v_0 v_1/|\varphi|)\,[1 - \exp(-|\varphi| t)]. \end{aligned} \qquad \text{(XIII. 127)}$$

При больших t концентрация и скорость реакции стремятся к пределам:

$$n = v_0/|\varphi|; \quad v = v_0 v_1/|\varphi|. \qquad \text{(XIII. 128)}$$

В течение того времени, пока v_0, v_1, v_2 и v_3 постоянны, n и v не изменяются. Зависимости n и v от времени, отвечающие соотношениям (XIII. 127), приведены на рис. XIII. 12.

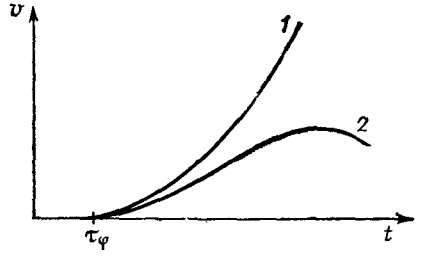


Рис. XIII. 11. Автоускорение в цепной разветвленной реакции:
1 — взрыв; *2* — взрыва нет; τ_φ — период индукции.

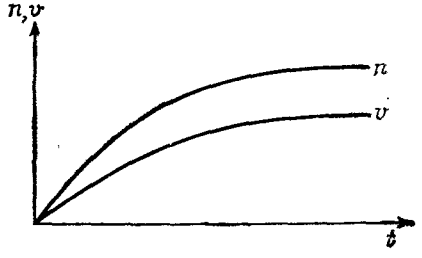


Рис. XIII. 12. Развитие цепной разветвленной реакции во времени в случае $\varphi < 0$.

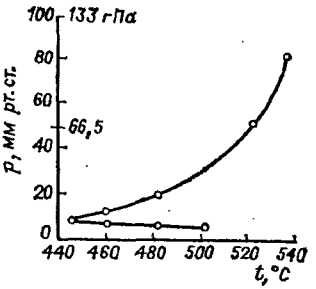


Рис. XIII. 13. Полуостров воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом.

Соотношения (XIII. 128) легко получить, если решать уравнения (XIII. 123) в квазистационарном приближении. Если в момент времени t_1 генерация активных центров прекратится, то $v_0 = 0$, и из (XIII. 124) получаем:

$$n_t = n_{t_1} \exp[-|\varphi|(t - t_1)];$$
$$v = v_1 n_{t_1} \exp[-|\varphi|(t - t_1)]; \quad t \geqslant t_1. \quad \text{(XIII. 129)}$$

Отсюда видно, что прекращение генерирования активных центров вызывает уменьшение n и $\bar{v}$, т. е. процесс затухает.

Таким образом, согласно изложенному в разветвленных цепных реакциях при $\varphi < 0$ процесс квазистационарен (иногда сравнительно медленный), при $\varphi > 0$ процесс быстрый, самоускоряющийся, переходящий в некоторых случаях во взрыв. Критическое условие $\varphi = 0$ разделяет области медленного и быстрого течения реакции.

Для реакции горения водорода критическое условие воспламенения $\varphi = 0$ изображено на рис. XIII. 13 в виде линии, имеющей характерную форму полуострова. Участки графика слева от линии отвечают условию $\varphi < 0$. В этом случае обрывы цепи превалируют над разветвлением, и реакция идет медленно. Справа от линии $\varphi > 0$ — разветвление преобладает над обрывом цепи, и реакция сопровождается *воспламенением* смеси. Существование двух пределов воспламенения при температурах выше 450 °C обусловлено двумя типами реакций обрыва цепи:

обрыв цепи на стеике — $H\bullet + \text{Стеика} \longrightarrow {}^1/_2H_2$; $\kappa_с$;

обрыв цепи в объеме — $H\bullet + O_2 + M \longrightarrow HO_2\bullet + M$; $\kappa_{об}$.

Третья частица M принимает на себя избыток энергии, радикал $HO_2\bullet$ малоактивен. При низких давлениях (нижний предел воспламенения) превалирует обрыв цепей на стенке, поэтому $\kappa_с \gg \kappa_{об}[O_2] \times [M]$. При высоких (верхний предел воспламенения), напротив, обрыв цепей идет преимущественно в объеме, поэтому $\kappa_с \ll \kappa_{об}[O_2] \times [M]$. В соответствии с этим критическое условие $\varphi = 0$ для одной и той же температуры реализуется при двух разных давлениях стехиометрической смеси.

XIII. 8.7. Кинетика цепных неразветвленных реакций

Для выявления кинетических закономерностей неразветвленных цепных реакций рассмотрим схему, подобную (XIII. 122), но с тем отличием, что стадии разветвления нет, т. е. $v_3 = 0$:

$$\xrightarrow{v_0} A \begin{cases} \xrightarrow{v_1} C + A \\ \xrightarrow{v_2} \end{cases}$$

Смысл величин v_0, v_1 и v_2 остается прежним. Из схемы получаем:

$$dn/dt = v_0 - v_2 n; \quad v = dC/dt = v_1 n. \qquad \text{(XIII. 130)}$$

Интегрирование уравнений при условии $n = 0$ при $t = 0$ дает:

$$n = (v_0/v_2)\,[1 - \exp(-v_2 t)]; \quad v = (v_0 v_1/v_2)\,[1 - \exp(-v_2 t)].$$

Концентрация активных центров и скорость реакции растут со временем, достигая при больших t значений:

$$n = v_0/v_2; \quad \text{(XIII. 131а)} \qquad v = v_0 v_1/v_2. \quad \text{(XIII. 131б)}$$

Этот результат можно получить, решая уравнения (XIII. 130) по методу квазистационарных концентраций.

Из формулы (XIII. 131а) следует, что в неразветвленных реакциях скорость зарождения равна скорости обрыва цепи, т. е. $v_0 = v_2 n$.

Преобразуем формулу (XIII. 131б):

$$v = v_0 v_1/(v_1 + v_2 - v_1) = v_0 \alpha/(1 - \alpha), \qquad \text{(XIII. 132)}$$

где $\alpha = v_1/(v_1 + v_2)$ — *вероятность продолжения цепи.*

Вероятность α как видно, равна отношению константы скорости реакции продолжения цепи к сумме констант скоростей продолжения и обрыва цепи.

Величину $\nu = v/v_0 = \alpha/(1 - \alpha)$ называют *длиной цепи*; она равна отношению скорости цепной реакции к скорости зарождения цепи, т. е. количеству продуктов реакции, приходящемуся, в среднем, на один возникший активный центр.

Когда $\alpha \to 1$, тогда длина цепи $\nu \to \infty$. В этом случае, как видно из (XIII. 132), скорость реакции v принимает значения, превышающие v_0, т. е. скорости зарождения активных центров. Иными словами, скорость реакции превышает скорость активации.

Установлено, что длина цепи может принимать различные значения; например, в реакции $H_2 + Cl_2$, $\nu = 500\,000$.

XIII. 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

XIII. 9.1. Изучение кинетики реакций окисления иод-ионов. Химические часы

В настоящий раздел включены две работы по кинетике реакций окисления иод-ионов. В первой работе окислителем является пероксид водорода, во второй — персульфат-ионы. Кинетику реакций исследуют методом внутреннего титрования путем химического анализа образующегося иода. Пробы не отбирают.

Титрант — раствор тиосульфата натрия, порциями подаваемый в раствор, расходуется на реакцию с образующимся иодом:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Моменту достижения точки эквивалентности отвечает появление голубой окраски вследствие образования соединения иода с крахмалом. Голубой цвет

возникает внезапно, через строго определенный период времени, поэтому группа таких реакций известна под названием «химические» или «иодные часы».

Параметры кинетического уравнения находят, измеряя время, затрачиваемое на израсходование известного количества титранта. Иод практически мгновенно реагирует с тиосульфатом, концентрация свободного иода очень мала. Поэтому измеренное время равно времени расходования эквивалентного количества пероксида водорода или персульфат-ионов в реакции с иод-ионами. Так как последние регенерируются при титровании, то концентрация I^- в ходе опыта не меняется и равна их начальной концентрации.

Работа 1. Реакция иод-ионов с пероксидом водорода. В водном растворе в кислой среде реакция протекает по уравнению:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O. \qquad \text{(XIII. 133)}$$

Механизм реакции включает несколько стадий, первая из которых является медленной, скоростьопределяющей:

$$H_2O_2 + I^- \longrightarrow H_2O + IO^-; \quad IO^- + 2H^+ + I^- \longrightarrow H_2O + I_2.$$

Вторая стадия объединяет несколько быстрых реакций. Это — не единственный из предложенных механизмов. В буферном растворе кинетическое уравнение дается выражением:

$$-d\,H_2O_2/dt = \kappa' H_2O_2 (I^-)^{\alpha}, \qquad \text{(XIII. 134)}$$

где κ' — константа скорости; α — порядок реакции.

Поскольку $I^- = \text{const}$, то, объединяя κ' с $(I^-)^{\alpha}$, получим: $-dH_2O_2/dt = \kappa H_2O_2$, где κ — константа скорости псевдопервого порядка:

$$\kappa = \kappa' (I^-)^{\alpha}. \qquad \text{(XIII. 135)}$$

Цель работы — определение констант скоростей κ, κ' и порядка реакции по иод-ионам α. Если проводят опыт при двух или более температурах, то рассчитывают энергию активации E_a.

В соответствии с (XII. 13) для расчета κ получим:

$$\kappa = (1/t) \ln [(H_2O_2)_0/H_2O_2],$$

где $(H_2O_2)_0$ — начальная концентрация.

Обозначим V_∞ — объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование всего иода, а V — объем, израсходованный к моменту времени t. Тогда рассчитать κ можно, очевидно, по формуле

$$\kappa = (1/t) \ln [V_\infty/(V_\infty - V)]. \qquad \text{(XIII. 136)}$$

Выполнение работы и расчетов.

1. В тщательно вымытую колбу вместимостью 250 см³ влить 100 см³ 0,025 *М* раствора NaI и 5 см³ 2 н. H_2SO_4. В отдельную колбочку налить 20 см³ 0,05 н. H_2O_2. Поместить колбы в термостат с температурой 25 °С. Концентрацию NaI, объем H_2O_2 и температуру опыта задает преподаватель; они могут быть: от 0,025 до 0,1 *М* NaI; от 10 до 20 см³ 0,05 н. H_2O_2; от 10 до 30 °С. Если термостат отсутствует, то следует отметить температуру растворов.

Укрепить над большой колбой бюретку с 0,05 н. раствором $Na_2S_2O_3$, прилить 1 см³ титранта и добавить 5 капель 1 % раствора крахмала. Через 10—15 мин, когда растворы примут нужную температуру, влить H_2O_2 в большую колбу. Смесь тщательно перемешать и ополоснуть ею 2—3 раза маленькую колбочку. В момент вливания включают секундомер. При появлении стойкого синего окрашивания замечают время, быстро добавляют 1 см³ $Na_2S_2O_3$ — вторую порцию — и тщательно перемешивают. Записывают время появления окраски.

Такие операции повторяют 6—8 раз при включенном секундомере. Перемешивание раствора должно быть быстрым и интенсивным, тщательность должна быть проявлена и при добавлении 1 см³ $Na_2S_2O_3$: делать это следует одинаковым образом на протяжении всего опыта. Нужно постоянно следить за реакционным сосудом, так как окраска появляется внезапно. Нельзя пропускать время добавления очередной порции титранта. Чтобы лучше отличать окраску раствора, рекомендуется покрыть дно колбы белой краской.

При комнатной температуре реакция идет до конца довольно долго. Для ускорения добавляют 5 капель катализатора — 1 н. раствор молибдата аммония. Выделившийся иод оттитровывают, отсюда находят V_∞ — весь объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование. Данные опыта и результаты заносят в следующую таблицу:

Концентрация раствора NaI . . . . . M
Объем 0,05 н. раствора H_2O_2 . . . . . см³
Температура опыта . . . . . °C
Общий объем 0,05 н. раствора $Na_2S_2O_3$, V_∞ . . . . . см³

№ по пор.	Объем V 0,05 н. раствора $Na_2S_2O_3$, см³	Время t от начала реакции до соответствующего момента появления окраски, с	$V_\infty - V$	$\ln(V_\infty - V)$	κ, c^{-1}
. . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

$\alpha =$; $\kappa' =$; $\kappa_{ср} =$.

Значение κ рассчитывают по (XIII. 136), а также графически — на основании зависимости $\ln(V_\infty - V)$ от t. Вычисляют $\kappa_{ср}$, абсолютную и относительную ошибку.

II. Для второго опыта берут раствор иод-иона с вдвое меньшей или вдвое большей концентрацией. Общий объем раствора и температура остаются прежними. Определяют константу скорости κ, а потом рассчитывают α — порядок реакции по иод-ионам:

$$\alpha = \lg(\kappa_2/k_1)/\lg[(I^-)_2/(I^-)_1], \qquad \text{(XIII. 137)}$$

где индексы 1 и 2 обозначают номер опыта.

Формула (XIII. 137) легко получается из формулы (XIII. 135). Найденное значение α округляют до ближайшего целого поло-

жительного числа и принимают его в качестве параметра кинетического уравнения (XIII. 134). Константу скорости κ' вычисляют по формуле (XIII. 135).

Сравнивают стехиометрические коэффициенты со значениями порядков. Учитывая механизм реакции, дают объяснение полученному значению α.

III. Изменяют температуру термостата на 10 °С и проводят опыт. Определяют κ и κ'. Энергию активации рассчитывают по формуле (XII. 46).

В заключение следует сделать ряд замечаний.

1. Иод, образовавшийся в реакции (XIII. 133), реагирует с пероксидом водорода с образованием кислорода: $H_2O_2 + I_2 \rightarrow 2H^+ + 2I^- + O_2$. Протекание этой побочной реакции нежелательно, так как она искажает кинетику. Поэтому тиосульфат натрия в раствор необходимо добавлять сразу же после появления голубой окраски.

2. Концентрация H_2O_2 уменьшается не только за счет реакции, но и вследствие добавления раствора титранта. Разведение смеси приводит к возникновению систематической ошибки при расчете константы скорости по формуле (XIII. 136), так как она не учитывает его. Однако, поскольку увеличение объема при добавлении 6—8 см^3 $Na_2S_2O_3$ сравнительно невелико, то относительная ошибка также мала. Ее рассчитывают по формуле $\Delta\kappa/\kappa = V_\infty/2V_0$, где V_0 — начальный объем реагирующей смеси.

Работа 2. Изучение скорости взаимодействия иод-ионов с персульфат-ионами. Первичный солевой эффект. В водном растворе идет реакция:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-},$$

механизм которой включает три стадии:

$$S_2O_8^{2-} + I^- \longrightarrow SO_4^- \bullet + SO_4^{2-} + I\bullet;$$
$$SO_4^- \bullet + I^- \longrightarrow SO_4^{2-} + I\bullet;$$
$$I\bullet + I\bullet \longrightarrow I_2.$$

Первая стадия — скоростьлимитирующая, две следующие идут очень быстро. Кинетическое уравнение исследуется методом начальной скорости, когда в отдельных экспериментах независимо меняют начальные концентрации реагентов. Цель работы — нахождение параметров кинетического уравнения:

$$\omega_0 = \kappa (I^-)_0^\alpha (S_2O_8^{2-})_0^\beta, \qquad \text{(XIII. 138)}$$

где κ — коистанта скорости; α и β — порядки реакции; индексом 0 отмечены начальная скорость и концентрации.

Опыты ведут так, что персульфат-ионов в смеси много больше, чем тиосульфат-ионов. Начальную скорость рассчитывают по формуле:

$$\omega_0 = (Na_2S_2O_3)_0/\Delta t, \qquad \text{(XIII. 139)}$$

где $(Na_2S_2O_3)_0$ — иачальная концентрация $Na_2S_2O_3$ в реагирующей смеси; Δt — время расходоваиия тиосульфата, т. е. время от начала реакции до момента появления голубой окраски раствора.

Логарифмирование (XIII. 138) приводит к уравнению, позволяющему рассчитать α и β по экспериментальным данным:

$$\lg \omega_0 = \lg \kappa + \alpha \lg (I^-)_0 + \beta \lg \left(S_2O_8^{2-}\right)_0. \qquad \text{(XIII. 140)}$$

Проводят две серии опытов, в каждой из которых начальную концентрацию одного из ионов поддерживают одинаковой, а другого — переменной. Если, например, $\left(S_2O_8^{2-}\right)_0 = \text{const}$, то в (XIII. 140) первое и третье слагаемые не меняются. Тогда для серии из двух опытов получаем:

$$\alpha = \frac{\lg \omega_{0\,2} - \lg \omega_{0\,1}}{\lg (I^-)_{0\,2} - \lg (I^-)_{0\,1}}, \qquad \text{(XIII. 141)}$$

где индексы 1 и 2 обозначают номер опыта.

Аналогичное выражение и для расчета

$$\beta = \frac{\lg \omega_{0\,2} - \lg \omega_{0\,1}}{\lg \left(S_2O_8^{2-}\right)_{0\,2} - \lg \left(S_2O_8^{2-}\right)_{0\,1}}. \qquad \text{(XIII. 142)}$$

Выполнение работы и расчетов.

I. Определение порядков реакции и коистанты скорости.

Из исходного 0,05 *М* раствора $Na_2S_2O_3$ приготовить в мерной колбе вместимостью 100 см³ 0,001 *М* раствор. В три пронумерованные колбы вместимостью 150 см³ влить растворы, состав, концентрации и объемы которых приведены ниже (раствор № 1):

	Раствор № 1, см³						Раствор № 2, см³	
№ по пор.	KI, 0,1 *М*	$Na_2S_2O_3$, 0,001 *М*	крахмал, 1%	H_2O	NaCl, 0,1 *М*	H_2SO_4, 0,4 н.	Na_2SO_4, 0,01 *М*	$(NH_4)_2S_2O_8$, 0,01 *М*
1	5	10	1	18	15	1	0	50
2	10	10	1	18	10	1	0	50
3	15	10	1	18	5	1	0	50
4	20	10	1	18	0	1	0	50
5	20	10	1	18	0	1	10	40
6	20	10	1	18	0	1	20	30
7	20	10	1	18	0	1	30	20
8	20	10	1	18	0	1	40	10

В трех других колбах вместимостью 100 см³ приготовить раствор № 2. Опыты ведут при одинаковых ионных силах. В колбах № 1 готовят смеси, отвечающие одному из составов 1—3 строчек таблицы, в колбах № 2 составляют раствор, указанный в 4-й строке, в колбах № 3 готовят смесь одного из составов 5—8 строчек таблицы.

Растворы помещают в термостат с температурой 25 °С. Через 10—15 мин раствор № 2 приливают к соответствующему раствору № 1. Момент смешения отмечают по часам. Растворы

тщательно перемешивают и ополаскивают ими 2—3 раза малые колбы. Записывают время появления голубого окрашивания. Три реагирующих смеси готовят последовательно, одну за другой, через известные интервалы времени ($\approx$60 с).

Если опыт ведут при комнатной температуре, то нужно отметить температуру растворов.

Раствор $(NH_4)_2S_2O_8$ неустойчив, он готовится перед опытом из свежеперекристаллизованной соли. Дно колб следует покрыть белой краской.

Результаты опытов и расчетов оформляют в виде таблицы:

Температура . . . . . °C

№	Начальные концентрации в смеси, M			Δt, с	ω_0, M/с	$\lg \omega_0$	$\lg (I^-)_0$	$\lg (S_2O_8^{2-})_0$	κ	I, M	$\sqrt{I}$, $M^{1/2}$
	$(I^-)_0$	$(S_2O_8^{2-})_0$	$(Na_2S_2O_3)_0$								

Порядки реакций рассчитывают по формулам (XIII.141) и (XIII.142). Полученные значения α и β округляют до ближайшего целого положительного числа, подставляют в (XIII.138) и рассчитывают константу скорости. Находят $\kappa_{ср}$, абсолютную и относительную ошибки. Сравнивают стехиометрические коэффициенты со значениями порядков. Учитывая механизм реакции, дают объяснение значениям α и β.

II. Изучение первичного солевого эффекта.

Здесь исследуют зависимость константы скорости реакции от ионной силы раствора. В пяти колбах вместимостью 150 см³ готовят растворы № 1, составы которых приведены ниже:

№ по пор.	KI 0,1 M, см³	$Na_2S_2O_3$ 0,001 M, см³	NaCl 0,1 M, см³	H_2O, см³	Крахмал 1%, см³	H_2SO_4 0,4 н., см³
1	20	10	5	43	1	1
2	20	10	10	38	1	1
3	20	10	20	28	1	1
4	20	10	30	18	1	1
5	20	10	40	8	1	1

В пять других колб вместимостью 50 см³ наливают по 20 см³ 0,01 M раствора $(NH_4)_2S_2O_8$. Опыты проводят по методике, изложенной ранее. Результаты опытов и расчетов оформляют в виде таблицы:

№	Начальные концентрации в смеси, M			Δt, с	ω, M/с	κ	$\lg \kappa$	I, M	$\sqrt{I}$, $M^{1/2}$
	$(I^-)_0$	$(S_2O_8^{2-})_0$	$(Na_2S_2O_3)_0$						

Константу скорости реакции рассчитывают по формуле (XIII. 138) с учетом значений α и β, полученных ранее. Ионную силу раствора вычисляют по формуле (XIII. 80). На основании полученных данных строят график зависимости $\lg \kappa$ от $\sqrt{I}$. Определяют наклон графика и сравнивают его со значением, даваемым уравнением Бренстеда — Бьеррума (XIII. 81). Если имеются данные по кинетике реакции для одной и той же ионной силы при двух температурах, то энергию активации и предэкспоненциальный множитель рассчитывают методом трансформации по формуле (XII. 47).

Обратимся к формуле (XIII. 139), в которой вместо производной стоит отношение конечных приращений, поэтому ω_0 равна некоторому среднему значению скорости на начальном участке реакции. Оценим систематическую ошибку расчета начальной скорости по формуле (XIII. 139); с учетом (XIII. 138) получим:

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{\Delta\left[\kappa (I^-)_0^{\alpha} (S_2O_8^{2-})_0^{\beta}\right]}{\kappa (I^-)_0^{\alpha} (S_2O_8^{2-})_0^{\beta}}.$$

Поскольку I^- в ходе опыта не меняется, то $\Delta(I^-)_0 = 0$. Систематическая ошибка $\Delta\kappa = 0$. Тогда:

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \beta \frac{\Delta (S_2O_8^{2-})_0}{2 (S_2O_8)_0}.$$

Концентрацию $(S_2O_8^{2-})_0$ можно принять равной любому из значений концентрации на начальном участке кинетической кривой; $\Delta (S_2O_8^{2-})_0 = {}^1/_2 (Na_2S_2O_3)_0$ поскольку на 1 моль персульфата расходуется 2 моль тиосульфата. Отсюда получаем формулу для расчета $\Delta\omega_0/\omega_0$:

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \beta \frac{(Na_2S_2O_3)_0}{2 (S_2O_8^{2-})_0}.$$

К отчету следует приложить расчет $\Delta\omega_0/\omega_0$.

XIII. 9.2. Кислотный и основной катализ гидролиза сложных эфиров

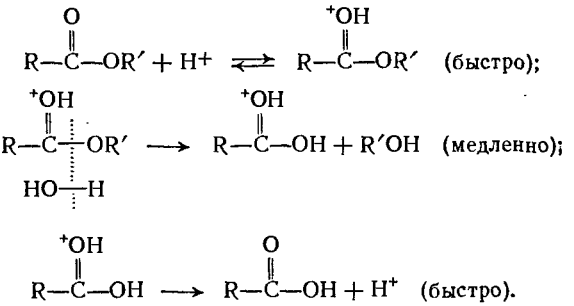
Уравнения реакций:

кислотный катализ — $RCOOR' + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + R'OH$

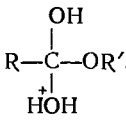
основной катализ — $RCOOR' + OH^- \longrightarrow RCOO^- + R'OH$

В реакциях с участием эфиров проявляется специфический катализ. Как видно, во втором случае, в отличие от первого, катализатор расходуется.

Для типичных эфиров механизм кислотного гидролиза включает ряд стадий:



Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро, вторая — скоростьлимитирующая. Пунктиром отмечен разрыв связи ацил-кислород. Эта стадия — сложная, она включает реакцию образования промежуточного продукта присоединения воды к протонированному эфиру:



В разбавленном водном растворе равновесие сдвинуто вправо — в сторону продуктов гидролиза, концентрация $H_2O \approx$ $\approx$ const и:

$$\omega = \kappa_{H^+} RCOOR' H^+,$$

где κ_{H^+} — константа скорости катализа H^+.

Поскольку в опытах $H^+ = \text{const}$, то:

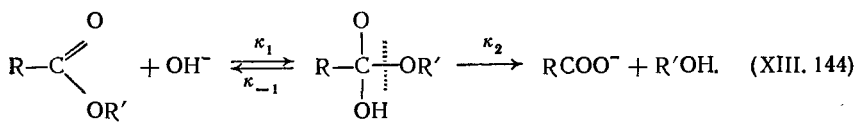
$$\omega = \kappa_и RCOOR',$$

где

$$\kappa_н = \kappa_{H^+} H^+ \qquad \text{(XIII. 143)}$$

наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка.

Механизм реакции для основного катализа:



Вторая стадия включает ряд химических превращений.

$$\omega = \kappa_{OH^-} RCOOR' OH^-. \qquad \text{(XIII. 145)}$$

Для κ_{OH^-} — константы скорости катализа гидроксил-ионом. По методу квазистационарных концентраций (см. разд. XII.7.3)

получаем:

$$\kappa_{OH^-} = \kappa_1\kappa_2/(\kappa_{-1} + \kappa_2). \qquad \text{(XIII. 146)}$$

Кинетику реакций изучают путем титрования проб, отбираемых из реакционной смеси в определенные моменты времени.

Задачи работ — определение: констант скоростей $\kappa_н$, κ_{H^+} и энергии активации E_a в случае кислотного гидролиза и κ_{OH^-} и E_a — для щелочного.

Работа 3. Кислотный гидролиз сложного эфира.

Выполнение работы и расчетов

В сухую колбу вместимостью 250 см³ отмерить бюреткой или мерной пипеткой 200 см³ ≈ 1 *M* раствора HCl. Колбу плотно закрыть пробкой и поставить на 25 мин в термостат (температуру указывает преподаватель). Пока колба термостатируется, следует определить концентрацию кислоты. Для этого берут дополнительно 2 пробы по 20 см³ той же кислоты и титруют 1 *M* раствором NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора. Берут средний результат v_0' и вычисляют концентрацию кислоты $c_к$.

В два стакана наливают по 30 см³ холодной дистиллированной воды (для торможения реакции). Заполняют бюретку ≈ 1 *M* раствором щелочи (закрыть сверху трубкой с натронной известью). Быстро вынимают колбу из термостата, мерной пипеткой или микробюреткой приливают ≈ 5 см³ эфира (указывается преподавателем). Колбу закрывают пробкой, раствор тщательно перемешивают и помещают в термостат. В момент начала перемешивания включают секундомер — начало реакции. Пробы реагирующей смеси для титрования отбирают пипеткой на 20 см³ (колба остается в термостате). Пробу выливают в стакан с 30 см³ холодной воды и титруют щелочью. Результат титрования относят к моменту разбавления пробы в холодной воде. Рекомендуемые от начала реакции моменты времени отбора проб: 6, 13, 25, 45, 75, 120, 180 мин. Скорость реакции уменьшается, поэтому интервалы времени растут.

Для полного завершения реакции смесь помещают на 1 ч в горячую воду (≈ 90 °C). Охлаждают ее до температуры опыта и оттитровывают последнюю пробу.

Константу скорости реакции псевдопервого порядка $\kappa_н$ найдем из уравнения:

$$\kappa_н = (1/t)\ln(c_0/c), \qquad \text{(XIII. 147)}$$

где c_0 и c — начальное и текущее значения концентрации эфира.

Согласно стехиометрии количество образовавшейся уксусной кислоты равно количеству прореагировавшего эфира. Объем проб и титр щелочи постоянен. Обозначим объемы щелочи, пошедшие на титрование пробы в моменты времени $t = 0$, t и

после практического завершения реакции t_∞, через v_0, v и v_∞. Тогда c_0 — пропорциональна разности $v_\infty - v_0$, а $c \infty v_\infty - v$; и окончательно (XIII. 147) примет вид:

$$\kappa_н = (1/t) \ln [(v_\infty - v_0)/(v_\infty - v)],$$

из которого следует, что для расчета нужно знать v_0. Для этого воспользуемся результатами титрования пробы чистой кислоты v_0':

$$v_0 = v_0' \cdot 200/(200 + q),$$

где q — объем взятого эфира, см³.

Расчет $\kappa_н$ следует провести графически. Поскольку

$$\ln (v_\infty - v) = -\kappa_н t + \ln (v_\infty - v_0)$$

то $\kappa_н$ найдем по наклону графика в координатах $\ln(v_\infty - v) - t$. При таком способе расчета v_0 знать не нужно. Более того, его можно рассчитать по отрезку, отсекаемому на оси ординат графиком при $t = 0$. Константу скорости $\kappa_н$ рассчитаем по (XIII. 143). Концентрацию H^+ с учетом добавленного эфира вычислим из выражения: $H^+ = c_к \cdot 200/(200 + q)$.

Для вычисления энергии активации E_a следует воспользоваться данными для той же реакции, но полученными при другой температуре. Расчет ведут по формуле (XII. 46).

Работа 4. Щелочной гидролиз сложного эфира

Выполнение работы и расчетов

В сухую колбу вместимостью 250 см³ отмерить бюреткой или пипеткой 200 см³ $\approx 0{,}02$ M раствора NaOH. Колбу плотно закрыть пробкой и поставить на 25 мин в термостат (температура указывается преподавателем). Реакция щелочного гидролиза весьма быстрая. Для ее остановки пробы реакционной смеси выливают в точно отмеренное количество раствора HCl и избыток кислоты оттитровывают щелочью (обратное титрование). Пока раствор термостатируется, выполняют следующие подготовительные операции:

отмеряют в два стакана бюреткой по 15 см³ 0,04 M раствора HCl;

заполняют бюретку для титрования тем же раствором щелочи, который налит в реакционную колбу (бюретку сверху необходимо закрыть трубкой с натронной известью);

титруют 15 см³ HCl щелочью в присутствии фенолфталеина до появления окраски, не исчезающей в течение 1,5 мин.

От среднего из двух титрований отнимают 20 см³ (объем проб в работе) и получают v_0 — объем титранта, с хорошей точностью соответствующий моменту начала реакции $t = 0$ (добавление в дальнейшем эфира мало меняет концентрацию щелочи).

По окончании предварительного термостатирования колбу вынимают из термостата, быстро приливают из пипетки или микробюретки 0,3—0,4 см³ эфира (количество указывается преподавателем), колбу плотно закрывают пробкой, перемешивают раствор и ставят в термостат. Момент начала перемешивания принимают за начало реакции и включают секундомер. Эфир следует отмерять как можно точнее, так как несоблюдение этого требования оказывает сильное влияние на конечный результат.

Пробу отбирают пипеткой на 20 см³, вливают в 15 см³ 0,04 M раствора HCl и титруют щелочью (при отборе проб колбу из термостата не вынимать). Результаты титрования относят ко времени смешения пробы и кислоты. Взяв пробу, колбу немедленно закрыть пробкой. Всего следует взять 8 проб в следующие моменты времени от начала реакции: 4, 8, 14, 22, 34, 52, 76, 100 мин (время следует измерять с точностью до секунд, чтобы повысить точность измерений).

Как известно, вид интеграла кинетического уравнения реакции 2-го порядка зависит от того, взяты ли разные или равные исходные концентрации реагентов. Пусть A и B обозначают текущие значения концентрации эфира и щелочи: a и b — начальные концентрации (в опытах всегда $b \geqslant a$). Тогда:

$$\text{для } a \neq b - \quad \kappa_{OH} = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{aB}{bA} \qquad \text{(XIII. 148)}$$

$$\text{для } a = b - \quad \kappa_{OH} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a}\right). \qquad \text{(XIII. 149)}$$

Начальную концентрацию (в M) эфира находят из выражения

$$a = \frac{qd \cdot 1000}{M(200+q)[1+0{,}0004(t-t_к)]}, \qquad \text{(XIII. 150)}$$

где q — объем эфира, см³; d — плотность эфира, г/см³; M — молекулярная масса эфира, г; t и $t_к$ — температуры опыта и комнатная.

Концентрацию b находят по результатам начального титрования.

Текущая концентрация щелочи:

$$B = (15c_{HCl} - \tilde{v}b)/20, \qquad \text{(XIII. 151)}$$

где c_{HCl} — концентрация кислоты, н.; $\tilde{v}$ — объем NaOH, пошедшего на титрование оставшейся кислоты.

Текущая концентрация эфира равна:

$$A = B - (b - a). \qquad \text{(XIII. 152)}$$

Подстановка величин, вычисленных по формулам (XIII 150)—(XIII. 152) в (XIII. 148) и (XIII. 149) позволяет найти κ_{OH^-}. Энергию активации рассчитывают по формуле (XIII 46) если имеются данные по константам скорости при другой температуре

XIII. 9.3. Иодирование ацетона. Автокатализ

Работа 5. Реакция

$$CH_3COCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

катализируется кислотами и основаниями Бренстеда; это — пример общего кислотного и основного катализов. Цель работы — исследование катализа сильной минеральной кислоты.

Как видно из уравнения реакции, один из продуктов реакции — иодоводородная кислота; поэтому концентрация катализатора в ходе опыта возрастает. Такие процессы называют *автокаталитическими.*

Можно выделить две стадии реакции. На первой происходит таутомерное превращение кетона в енол, катализатор — оксоний-ионы:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2; \quad \kappa_1.$$

Затем енол реагирует с иодом:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2I + HI; \quad \kappa_2.$$

Вторая стадия очень быстрая, а первая — скоростьлимитирующая. Поэтому скорость реакции равна скорости енолизации ацетона:

$$-dc_a/dt = \kappa_1 c_a c_{H_3O^+}. \qquad \text{(XIII. 153)}$$

От концентрации иода скорость реакции не зависит.

Обозначим через a и b числа моль ацетона и оксоний-ионов в начальный момент времени в пробе объемом v; x — количество прореагировавших ацетона и иода, равное количеству вновь образовавшихся оксоний-ионов. Тогда:

$$c_a = (a - x)/v; \qquad c_{H_3O^+} = (b + x)/v. \qquad \text{(XIII. 154)}$$

Подставляя (XIII. 154) в (XIII. 153), находим:

$$dx/dt = (\kappa_1/v)(a - x)(b + x).$$

После интегрирования получаем выражение:

$$\kappa_1 = \frac{v}{(a + b)t} \ln \frac{(b + x)a}{(a - x)b},$$

позволяющее рассчитать κ_1. Числа моль a и b — заданы условиями приготовления реагирующей смеси, а x в зависимости от t определяют путем титрования иода тиосульфатом натрия.

Выполнение работы и расчетов

Включают термостат. В мерную колбу вместимостью 250 см^3 отмеряют 20 см^3 0,1 н. раствора I_2, добавляют от 15 до 30 см^3 1 н. раствора HCl и доливают дистиллированной водой так,

чтобы до метки оставалось ≈ 10 см^3. Закрывают пробкой, перемешивают и ставят колбу в термостат. Спустя 15—20 мин вынимают колбу из термостата и вливают в нее с помощью микробюретки ацетон от 1,5 до 4 г (плотность ацетона $\rho^{20} = 0{,}79$; $M = 58{,}07$). Момент добавления ацетона принимают за начало реакции. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают; колбу помещают в термостат. Количество добавленного катализатора, ацетона и температура опыта указываются преподавателем.

Пробы отбирают, не вынимая колбу из термостата. Первую пробу берут спустя 10 мин от начала, а затем в течение 2—3 ч через каждые 20 мин. В колбу для титрования отмеряют 0,1 н. раствор $NaHCO_3$ в количестве, эквивалентном количеству кислоты в отбираемой пробе. Из реакционного сосуда с помощью пипетки и резиновой груши отбирают 20 см^3 смеси и вливают в ту же колбу. Титруют раствором $Na_2S_2O_3$. Крахмал добавляют в конце титрования. Во избежание перетитровывания последние капли тиосульфата необходимо добавлять с интервалом 15—20 с (комплекс иода и крахмала разрушается не мгновенно). Результат титрования относят к моменту времени приливания смеси к раствору соды.

Оформляют отчет, где указывают температуру опыта, концентрацию HCl, иода, количество ацетона в пробе a (моль), количество ионов H_3O^+ в пробе b (моль). Затем строят график v_t—t, где v_t — объем $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование 20 см^3 пробы, по графику экстраполяцией к $t = 0$ находят v_0 — объем, отвечающий титрованию в начальный момент времени. Результаты опытов и расчетов оформляют в виде таблицы:

№ пробы	t, мин	v_t, см^3	$x = {}^1/_2(v_0 - v_t)\, c \cdot 10^{-3}$, моль*	κ_1, $M^{-1} \cdot$мин$^{-1}$

* c — концентрация тиосульфата натрия.

Находят $\kappa_{ср}$, абсолютную и относительную ошибки.

По данным о константах скорости при двух температурах рассчитывают энергию активации по формуле (XII.46).

XIII.9.4. Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы

Работа 6. Сахароза гидролизуется с образованием D-глюкозы(G) и D-фруктозы(F) (инвертный сахар):

$$\underset{\text{Сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{D-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{D-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Без катализаторов реакция практически не идет, но ускоряется при добавлении кислот (специфический катализ). Предложен следующий механизм:

$$S + H^+ \rightleftarrows SH^+ \longrightarrow G + F + H^+.$$

Равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро; распад комплекса SH^+ на продукты является скоростьлимитирующим. Реакцию проводят в водных растворах с начальной концентрацией сахарозы ≈ 10 % (масс.). Но из-за большой разницы молекулярных масс воды (18) и сахарозы (344) молярная концентрация раствора невелика. Изменение концентрации воды в ходе опыта незначительно и поэтому им можно пренебречь. Реакция имеет первый порядок как по сахарозе, так и по оксоний-ионам. Концентрация катализатора в ходе опыта постоянна. Константа скорости псевдопервого порядка равна:

$$\kappa = (1/t) \ln (c_0/c), \qquad \text{(XIII. 155)}$$

где c_0 и c — начальная и текущая концентрация сахарозы; κ зависит от концентрации оксоний-ионов:

$$\kappa = \kappa_{H_3O^+} H_3O^+, \qquad \text{(XIII. 156)}$$

$\kappa_{H_3O^+}$ — константа скорости катализа H_3O^+.

Сахароза и продукты ее гидролиза обладают асимметрическими атомами углерода и являются оптически активными, или деятельными. При прохождении линейно поляризованного света через растворы этих веществ происходит вращение плоскости поляризации: сахароза вращает вправо, а раствор продуктов гидролиза — влево *.

Для растворов известен закон, согласно которому угол вращения плоскости поляризации α прямо пропорционален толщине d слоя раствора и концентрации c активного вещества:

$$\alpha = [\alpha]\, dc.$$

Коэффициент пропорциональности $[\alpha]$ принято выражать в градусах; d — в дм, а c — в г/см^3; тогда $[\alpha]$ называют удельным вращением. Последнее характеризует вращательную способность вещества и зависит от температуры, длины волны и растворителя. При $t = 20\,^\circ C$ и желтой линии D натриевого спектра $\lambda = 589{,}3$ нм для водных растворов сахарозы $[\alpha]_D^{20} = 66{,}5^\circ$; для глюкозы $[\alpha]_D^{20} = 52{,}7^\circ$; для фруктозы $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Так как фруктоза вращает сильно влево, то при гидролизе угол вращения уменьшается вплоть до отрицательных значений. По этой причине реакцию часто называют *инверсией* — переворачивание, перестановка. Для смеси оптически активных веществ

* Плоскостью поляризации называется плоскость, в которой расположен магнитный вектор; относительно наблюдателя, смотрящего навстречу световому пучку, вращение вправо означает поворот по часовой стрелке, влево — против.

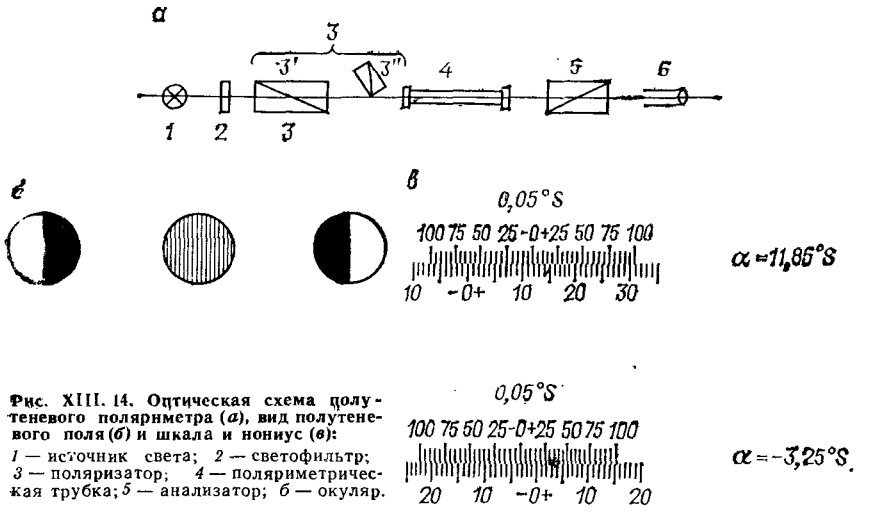


Рис. XIII. 14. Оптическая схема полутеневого поляриметра (*а*), вид полутеневого поля (*б*) и шкала и нониус (*в*):
1 — источник света; *2* — светофильтр; *3* — поляризатор; *4* — поляриметрическая трубка; *5* — анализатор; *6* — окуляр.

угол вращения равен алгебраической сумме углов вращения для каждого оптически активного вещества.

Использование сформулированных закономерностей при изучении кинетики реакции позволяет получить соотношения между концентрацией сахарозы и углом вращения. Если обозначить через α_0 и α_∞ — углы вращения в начале реакции и по ее окончании, то формула (XIII. 155) для расчета κ примет вид [см. формулу (XII. 14)]:

$$\kappa = (1/t) \ln [(\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha - \alpha_\infty)]. \qquad \text{(XIII. 157)}$$

Уравнение (XIII. 157) служит для расчета константы скорости реакции.

Настоящая работа — пример использования физико-химического метода анализа — *поляриметрии* — в кинетическом исследовании. Угол вращения определяют с помощью поляриметра (рис. XIII. 14, *а*). Основные узлы прибора: поляризатор *3*, состоящий из двух поляризационных призм *3'* и *3''*, и анализатор *5*. Монохроматический пучок света, проходя через поляризатор, становится линейно-поляризованным. Маленькая призма *3''*, закрывающая половину оптического поля, установлена по отношению к призме *3'* так, что плоскости поляризации света в двух половинах светового пучка образуют небольшой угол. Анализатор *5*, представляющий собой тоже поляризационную призму, вращается вокруг оптической оси прибора. Если анализатор повернут так, что плоскость поляризации света, входящего в него, перпендикулярна к плоскости поляризации выходящего света, то свет через анализатор не пройдет. Соответствующая половина поля, наблюдаемого в окуляр *6*, будет темной, а другая — светлой (рис. XIII. 14, *б*). Между двумя положениями анализатора, отвечающим затемнению одной из

половин поля, существует некоторое промежуточное, при котором достигается равенство яркости полей. В нем яркость невелика (установка на «полутень»). При внесении поляриметрической трубки *4* с оптически активным веществом одинаковая яркость полей нарушается. Если повернуть анализатор на угол, равный углу вращения плоскости поляризации, то прежнее равенство яркостей восстанавливается.

Кинетику изучают также на приборах, предназначенных для определения в растворах сахарозы, называемых *сахариметрами*. В основу работы прибора положен полутеневой метод. Угол вращения измеряют по шкале и нониусу, которые наблюдаются через лупу, расположенную выше окулятора. Отсчет показаний понятен из рис. XIII. 14, *в*.

В сахариметре применена международная сахарная шкала; 100 °S этой шкалы соответствуют 34,62° (угловым).

Выполнение работы и вычислений

В колбе готовят 10—20 %-й раствор сахарозы, отвешивая ее на технических весах. Количество и концентрация зависят от длины поляриметрической трубки. Для трубок на 1, 2 и 4 дм готовят 25, 50 и 100 г раствора; последний — 10 %-й. Если раствор мутный, то его следует профильтровать. Добавить кристаллик иодида ртути для предотвращения разложения.

Колбу закрывают пробкой и помещают в термостат с температурой 25° или 35 °С. В мерные колбы вместимостью 25, 50 или 100 см³ (в соответствии с длиною трубки) приливают 4 н. раствор кислоты (HCl, H_2SO_4, CCl_3COOH, $CH_2ClCOOH$). В колбы отмеряют от 2,5 до 12,5 см³; от 5 до 25 см³ и от 10 до 50 см³ кислоты. Колбу, закрытую пробкой, помещают в термостат. Если нужно, то ставят туда же колбу с небольшим количеством (100 см³) дистиллированной воды. Концентрация сахарозы, кислота и ее количество, температура опыта указывается преподавателем.

Пока растворы термостатируются, следует освоить работу на сахариметре. Кювету перед заполнением ополаскивают 2—3 раза рабочим раствором (это нужно делать перед каждым заполнением). Заливают в нее дистиллированную воду так, чтобы над краем поляриметрической трубки образовался мениск. Тщательно протертое фильтровальной бумагой покровное стекло быстро надвигают сбоку так, чтобы в трубку не попал воздух. Под сухой навинчивающийся штуцер кладут сухую прокладку и, не прилагая больших усилий, плотно прижимают стекло.

Включают поляриметр в сеть; включают осветитель; работают с желтым светофильтром. Устанавливают окуляр зрительной трубы на максимальную резкость изображения вертикальной линии раздела полей сравнения, устанавливают на максимальную резкость лупу шкалы и нониуса. Яркость полей зрения

зависит от накала лампы; его регулируют резистором и подбирают так, чтобы разница в яркости полей сравнения воспринималась наиболее четко. Помещают кювету в кюветное отделение вплотную к анализатору, уравнивают яркость полей сравнения вращением рукоятки клинового компенсатора. Дистиллированная вода должна давать нулевое или несильно отличающееся от нуля значение угла вращения.

После этого измеряют начальный угол вращения α_0. Заполняют кювету раствором чистого сахара и определяют угол его вращения α_0'. В опытах по кинетике используют в два раза более разбавленный раствор, поэтому α_0 рассчитывают по формуле: $\alpha_0 = \alpha_0'/2$.

Готовят реагирующую смесь. В мерную колбу с кислотой добавляют пипеткой раствор сахарозы в количестве, равном половине вместимости колбы. Если нужно, то недостающую жидкость доливают до метки дистиллированной водой. Середину времени приготовления раствора принимают за начало реакции. Смесь тщательно перемешивают и заполняют трубку. Определяют угол вращения. В начале опыта измерения ведут через 1—5 мин, потом реже — через 10—15 мин.

Чем больше концентрация кислоты, тем быстрее идет реакция и короче интервал времени между измерениями. При катализе слабой кислотой интервалы увеличивают. Если поляриметрическая кювета не имеет кожуха, то после измерения трубку помещают в термостат и вынимают только на время измерения. Ее тщательно обтирают полотенцем или фильтровальной бумагой. За возможно более короткое время (1 мин) снимают несколько (3—4) показаний и берут среднее значение. Более длительное время нахождения трубки вне термостата недопустимо из-за остывания раствора и искажения вследствие этого кинетики. Опыт ведут обычно в течение 3—4 ч.

Для определения α_∞ — угла вращения по завершении реакции, помещают раствор, оставшийся в мерной колбе, в термостат с температурой не выше 70 °С на 30 мин. При повышенной температуре реакция заканчивается быстрее. Приводят смесь к температуре опыта, заполняют трубку, термостатируют раствор и измеряют α_∞.

Термостатирование необходимо, поскольку вследствие существования как у глюкозы, так и у фруктозы зависящего от температуры химического равновесия между α- и β-анамерами, значение α_∞ меняется с температурой. По окончании опыта кюветы тщательно отмывают от кислоты (особенно латунные — для предотвращения коррозии) и просушивают фильтровальной бумагой, используя шомпол.

Константу скорости рассчитывают по формуле (XIII. 157). Кроме того, нужно сделать графический расчет κ, построив зависимость $\ln(\alpha - \alpha_\infty)$ как функцию t. Константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой, взятому с противоположным

знаком. По отрезку, отсекаемому на оси ординат при $t = 0$ и найденному путем экстраполяции графика, находят значение α_0 и сравнивают с вычисленным по (XIII. 155). Результаты опытов и расчетов оформляют в виде таблицы:

Концентрация сахарозы . . . . . %
Катализатор, начальная концентрация . . . . . *M*
Объем раствора катализатора . . . . . см³
Концентрация катализатора в реагирующей смеси . . . . . *M*
Вращение
начальное α_0 . . . . . °S
конечное α_∞ . . . . . °S
разница $\alpha_0 - \alpha_\infty$ . . . . . °S
Температура опыта . . . . . °C

№ по пор.	*t*, мин	α, °S	$\alpha - \alpha_\infty$, °S	$\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	$\kappa = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$, мин$^{-1}$
. . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

κ (из графика) = ; для сильных кислот $\kappa_{H_3O^+}$ =

Находят $\kappa_{ср}$ и сравнивают со значением κ, полученным из графика. Рассчитывают абсолютную и относительную ошибки. Если принять, что сильные кислоты полностью диссоциированы, то из (XIII. 156) находят $\kappa_{H_3O^+}$. Если имеются данные по константам κ для тех же растворов, но при другой температуре, то энергию активации E_a рассчитывают по формуле (XII. 46).

XIII. 9.5. Разложение пероксида третичного бутила

Работа 7. Кинетику реакции разложения изучают в газовой фазе в статических условиях путем измерения давления (манометрический метод). Реакция на 90 % протекает по стехиометрическому уравнению:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow C_2H_6 + 2(CH_3)_2CO \qquad \text{(XIII. 158)}$$

Эта реакция — сложный радикальный процесс, основные стадии которого можно отразить следующей схемой *:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3CO\bullet;$$
$$(CH_3)_3CO\bullet \longrightarrow CH_3\bullet + (CH_3)_2CO;$$
$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \longrightarrow C_2H_6.$$

Разрыв связи O—O на первой стадии — скоростьлимитирующий процесс. Реакция является гомогенной, вклад цепного механизма составляет менее 2 %-х и поэтому его можно не

* Разложение остальных 10 % вещества можно представить уравнениями:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_2CO + C_2H_5COCH_3;$$
$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2CH_4 + CH_3COCH_2CH_2COCH_3.$$

учитывать. Согласно уравнению (XIII. 158) в ходе реакции из одной молекулы пероксида возникают три молекулы продуктов реакции, поэтому давление в ходе превращения растет. Если смесь рассматривать как смесь идеальных газов, то по закону Дальтона:

$$P = P_A + P_B + P_C,$$

где P — общее давление; P_A, P_B и P_C — парциальные давления пероксида, этана и ацетона.

Концентрация ацетона вдвое превосходит концентрацию этана, поэтому: $P_C = 2P_B$. Из одной молекулы пероксида образуется одна молекула этана, следовательно: $P^0 - P_A = P_B$, где P^0 — начальное давление пероксида.

Приведенные соотношения позволяют выразить P_A через начальное и текущее значения давлений:

$$P_A = {}^1/_2 (3P^0 - P). \qquad \text{(XIII. 159)}$$

Реакция (XIII. 158) имеет первый порядок по концентрации пероксида. Воспользуемся уравнением (XII. 11) для реакции первого порядка:

$$\ln (A_0/A) = \kappa t, \qquad \text{(XIII. 160)}$$

где A_0 и A — начальная и текущая концентрации пероксида.

Заменяя концентрации парциальными давлениями, получим:

$$\ln \frac{P^0}{{}^1/_2 (3P^0 - P)} = \kappa t. \qquad \text{(XIII. 161)}$$

Этим уравнением можно воспользоваться для расчета κ по экспериментальным данным. Для этого нужно знать начальное и текущее давления смеси.

Выполнение работы и расчетов

Установка (рис. XIII. 15) состоит из реакционного сосуда *1*, погруженного в термостат *3*, заполненный маслом. Опыты ведут при 140—160 °С; постоянство температуры поддерживается с помощью терморегулятора, изменения температуры в ходе опыта не превышают ±0,5 °С. В малой колбе *2* хранится реагент (10 см^3). Трубка *5*, соединяющая реакционный сосуд с манометром *4*, должна иметь как можно меньшую длину. Малый диаметр трубки (6—8 мм) предотвращает значительное увеличение объема газа при понижении уровня ртути в левом колене манометра. Увеличение объема газа на 10 см^3, т. е. на 2 %, можно не учитывать. При более точных измерениях следует вносить поправки в значения давлений. Во избежание конденсации ацетона трубка обогревается спиралью ($t_{кип}$ ацетона 60 °С при нормальном давлении). Напряжение, подаваемое на спираль, подбирают так, чтобы температура трубки была близка к температуре в термостате (разница не превышает 20 °С).

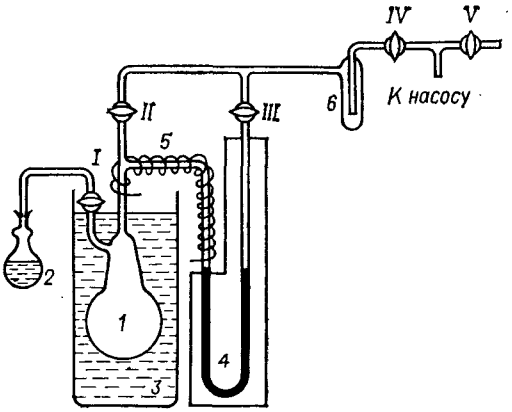


Рис. XIII. 15. Установка для изучения кинетики газовых реакций:
1 — реакционный сосуд (500 см³); *2* — колба (50 см³) для реагента; *3* — масляный термостат с нагревателем, мешалкой, термометром и терморегулятором; *4* — ртутный манометр 0—800 мм рт. ст.; *5* — трубка (∅ 6—8 мм), обогреваемая спиралью; *6* — ловушка, погруженная в жидкий азот; *I*—*V* — краны.

Сосуд и манометр соединены с ловушкой *6*, погруженной в жидкий азот, для предотвращения попадания паров исследуемых веществ в масляный насос.

Скорость реакции для выбранной температуры изучают при различных исходных давлениях в интервале от 40 до 133 ГПа (30—100 мм рт. ст.). Наиболее удобные для исследования значения времен полупревращения получаются при 160 °С. Тем не менее при 150 °С необходимо провести хотя бы один опыт. Реакцию заканчивают, когда давление P достигает значения $2P^0$, однако один из опытов следует довести до $2{,}5P^0$.

На установке работают два человека: один измеряет давление, второй ведет запись и отмечает время. Заливают ≈ 10 см³ пероксида в колбу *2* для реагента и закрывают краны I, V и IV. Открывают III и II, включают насос и осторожно открывают кран IV. Вакуумирование системы ведут одновременно с нагреванием масляного термостата до нужной температуры. Для того, чтобы убедиться в отсутствие утечек, перекрывают сначала, например, краны III и IV, а потом II и IV. При этом уровень ртути в манометре не должен меняться. Если утечек нет, то открывают краны II и IV и продолжают откачку. Отметим особо, что правильные результаты можно получить только на совершенно герметичном приборе. Если обнаружены утечки, то следует заново смазать шлифы и краны вакуумной смазкой.

По достижении постоянной температуры закрывают кран III и медленно открывают кран I. Вакуумируют колбу *2*, при этом следят за тем, чтобы не откачать все вещество. С помощью такой откачки удаляют растворенный в пероксиде воздух. После этого закрывают кран I и погружают колбу с реагентом в стакан с теплой водой (60—65 °С). Закрывают краны II и IV, выключают насос и открывают кран V, чтобы впустить воздух в насос. Потом открывают кран I на время (30—60 с), необходимое для достижения нужного значения начального давления P^0. Теперь закрывают кран I и включают секундомер. В начале опыта измерения давления ведут каждую минуту, далее — через несколько минут.

При работе следует соблюдать следующие меры предосторожности:

свежая вакуумная смазка способна абсорбировать пероксид, поэтому следует использовать минимальное количество ее; если возможно, то лучше смазывать краны не перед началом опыта;

во избежание конденсации ацетона необходимо обогревать соединительную трубку между манометром и реакционным сосудом;

открывать краны в эвакуированном приборе нужно всегда осторожно, не полностью, при этом необходимо следить за показаниями манометра: ртуть в нем должна всегда перемещаться плавно; при внезапном впуске воздуха в прибор в результате быстрого перемещения ртути может произойти резкий удар, и, как следствие, поломка прибора;

поворачивать краны нужно осторожно, действуя двумя руками: одной поворачивают кран, а другой придерживают корпус его;

во избежание поломки кранов не следует прикладывать больших усилий.

Для прекращения опыта открывают краны III и I, перекрывают кран V, включают насос и открывают кран IV. После откачки повторяют опыт или проводят следующий. По окончании работы прибор заполняют при открытых кранах III, II и I через краны V и IV.

Далее по экспериментальным данным строят графики зависимости P от t (с). Давление P^0 находят графически путем обратной экстраполяции к моменту времени $t = 0$. Времени полупревращения $t_{1/2}$ отвечает общее давление P, определяемое по (XIII. 159):

$$P_A = P^0/2 = {}^1/_2\,(3P^0 - P), \quad \text{т. е.} \quad P = 2P^0.$$

Находят графически $t_{1/2}$, после этого вычисляют константу скорости реакции, поскольку согласно (XII. 16):

$$\kappa = (1/t_{1/2}) \ln 2. \qquad \text{(XIII. 162)}$$

Для расчета константы скорости помимо формулы (XIII. 162) можно использовать формулу (XIII. 161) и рассчитать κ по экспериментальным данным для каждой пары значений P и t:

$$\kappa = (1/t) \ln [2P^0/(3P^0 - P)].$$

Затем рассчитывают $\kappa_{ср}$, а потом абсолютную и относительную ошибки.

Запишем теперь уравнение (XIII. 161) в виде

$$\ln (3P^0 - P) = -\kappa t + \ln 2P^0, \qquad \text{(XIII. 163)}$$

т. е. представим его как уравнение прямой линии в координатах $\ln(3P^0 - P) - t$. Наклон прямой равен константе скорости со знаком минус $(-\kappa)$. Строят зависимость $\ln(3P^0 - P)$ от t; проводят прямую линию и находят κ. Сравнивают значения константы скорости, рассчитанные разными способами. Если имеются данные по константам скорости при различных температурах, то энергию активации и предэкспоненциальный множитель рассчитывают, как указано в разд. XII. 9.

Экспериментальные данные и результаты расчетов оформляют в виде таблицы:

Температура опыта . . . . . °C
Начальное давление P^0 . . . . . ГПа
Время полупревращения $t_{1/2}$ . . . . . с

t, с	P, ГПа	$3P^0-P$	$\ln(3P^0-P)$	$\kappa=1/t\cdot\ln[2P^0/(3P^0-P)]$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

$\kappa_{ср}=$; $\kappa=$; [из зависимости $\ln(3P^0-P)$ от t]

К таблице прилагают графики зависимости P от t и $\ln(3P^0-P)$ от t, а также расчет энергии активации и предэкспоненциального множителя.

XIII.9.6. Исследование каталитического разложения пероксида водорода газометрическим методом

Работа 8. Распад H_2O_2 в водных растворах при обычных температурах идет довольно медленно:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2.$$

Увеличение скорости происходит под влиянием различных веществ. Гомогенный катализ реализуется, например, в присутствии ионов $Cr_2O_7^{2-}$, I^-, WO_4^{2-}. Реакция гетерогенного катализа идет при добавлении твердых веществ: металлов (Pt, Co, Cu, Ni и некоторых других), оксидов (MnO_2, Al_2O_3 и др.).

Цель работы — изучение кинетики реакции гетерогенного катализа распада пероксида водорода в присутствии диоксида марганца MnO_2.

Катализ разложения пероксида водорода диоксидом марганца происходит, по-видимому, при помощи окислительно-восстановительного цикла и может быть представлен схемой:

$$\begin{aligned} MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ &\longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + O_2; \\ Mn^{2+} + 2H_2O &\longrightarrow Mn(OH)_2 + 2H^+; \\ Mn(OH)_2 + H_2O_2 &\longrightarrow MnO_2 + 2H_2O, \end{aligned} \qquad \text{(XIII. 164)}$$

где MnO_2 — окисленная, а соединенения двухвалентного марганца — восстановленная форма катализатора.

Порядок по концентрации H_2O_2 первый; для расчета константы скорости используют формулу:

$$\kappa = (1/t)\ln[(H_2O_2)_0/H_2O_2].$$

Начальная и текущая концентрации $(H_2O_2)_0$ и H_2O_2 пропорциональны объемам кислорода, выделившегося к концу реакции $V_{O_2\infty}$, и разности между $V_{O_2\infty}$ и текущим объемом кислорода V_{O_2}:

$$(H_2O_2)_0 \propto V_{O_2\infty}; \quad H_2O_2 \propto V_{O_2\infty} - V_{O_2} \qquad \text{(XIII. 165)}$$

В свою очередь $V_{O_2\infty}$ и V_{O_2} пропорциональны общему увеличению объема к концу реакции ΔV_∞ и увеличению объема ΔV к моменту времени t:

$$V_{O_2\infty} \infty \Delta V_\infty; \quad V_{O_2} \infty \Delta V. \qquad \text{(XIII. 166)}$$

С учетом выражений (XIII. 165) и (XIII. 166) для расчета константы скорости реакции получаем формулу *:

$$\kappa = (1/t) \cdot \ln [\Delta V_\infty/(\Delta V_\infty - \Delta V)]. \qquad \text{(XIII. 167)}$$

Таким образом, для расчета κ достаточно знать общие увеличения объема газа в ходе реакции и по ее завершении.

Выполнение работы и расчетов

Работу ведут на установке, изображенной на рис. XIII. 16. Реактор *1* с реагирующей смесью соединен посредством шланга с газометрической бюреткой *2*, которая имеет две трубки: основную и вспомогательную. За ходом реакции следят путем определения объема выделившегося газа: при постоянных температуре и давлении он пропорционален количествам образовавшегося кислорода и разложившегося пероксида. Уравнительная склянка *3* соединена с газовой бюреткой шлангом. Газ из реактора поступает в основную трубку бюретки и вытесняет оттуда воду, заполняющую также и уравнительную склянку. Вспомогательная трубка соединена с атмосферой. Если положение уравнительной склянки таково, что жидкость в основной и вспомогательной трубке находится на одинаковом уровне, то давление в реакторе равно атмосферному.

Реагирующая смесь термостатируется путем подачи воды во внешнюю рубашку реактора из ультратермостата. Раствор в ходе реакции следует интенсивно перемешивать с помощью встряхивателя или поворачивая реактор из стороны в сторону. Тем самым уменьшается влияние диффузии на кинетику реакции, и эффект пересыщения раствора кислородом.

Включают ультратермостат и устанавливают нужную температуру (15, 20 или 25 °С). В вытяжном шкафу моют реактор HCl (конц.) и тщательно промывают дистиллированной водой.

После этого следует проверить установку на герметичность. Поднимая уравнительную склянку, доводят уровень жидкости в бюретке до нулевой отметки. Краны I и II должны соединять реактор с газовой бюреткой, отверстие *4* закрывают пробкой, шлиф которой слегка смазан вакуумной смазкой. Опускают уравнительную склянку вниз, создавая тем самым в системе разряжение. Если уровень воды в бюретке, опустившись до некоторой отметки, не опускается еще ниже в течение нескольких минут, то установку можно считать герметичной. В противном случае следует ликвидировать места утечек.

---

* На самом деле вместо формулы (XIII. 167) для расчетов используют формулу (XIII. 168).

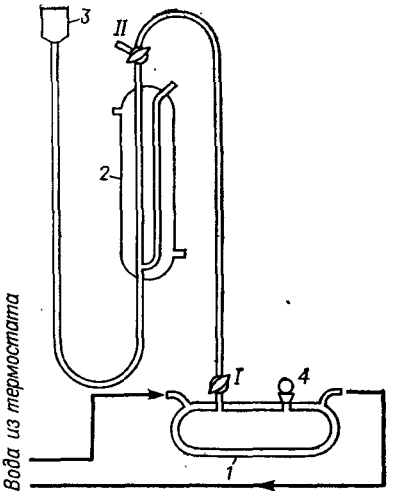


Рис. XIII. 16. Газометрическая установка для изучения разложения H_2O_2:
1 — реактор; *2* — газометрическая бюретка; *3* — уравнительная склянка; *4* — отверстие с пробкой; *I*, *II* — краны.

С помощью пипеток вместимостью 10, 20 или 25 см^3 в зависимости от объема реактора загружают в него 0,1 *M* раствор H_2O_2 и термостируют 10 мин. При открытом отверстии *4* устанавливают уровень жидкости в газовой бюретке на нулевую отметку. Катализатор взвешивают в стаканчике на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Температуру опыта, объем H_2O_2, а также количество катализатора задает преподаватель.

При добавлении катализатора в реактор нужно быть внимательным. Стаканчик с катализатором через отверстие *4* бросают в реактор и закрывают отверстие пробкой. Одновременно с включением секундомера начинают перемешивание смеси.

Работают вдвоем: один определяет объем выделившегося газа при выравненных уровнях жидкости в основной и вспомогательной трубке и регистрирует время, а второй, поворачивая реактор из стороны в сторону, непрерывно перемешивает смесь и ведет запись. Измерения ведут каждую минуту, при необходимости — через каждые 30 с. Опыт заканчивают, если в течение 5—10 мин объем газа не увеличивается. Определяют объем газа V_∞ по окончании реакции.

Расчеты κ по формуле (XIII. 167) возможны в предположении, что кинетические данные относятся к начальному периоду реакции. Это равнозначно предположению, что установившийся режим ее протекания, когда катализатор распределен по всему объему раствора, реализуется сразу же с момента начала реакции ($t = 0$). Это, очевидно, не так. Поэтому данные, относящиеся к начальной фазе реакции, приводят к несколько отличиям значениям κ.

Если в момент времени t' от начала реакции ($t' \approx 60$ с) объем газа равен V', а в моменты времени t и $t \to \infty$ V и V_∞, то для расчета κ имеем:

$$\kappa = \frac{1}{t - t'} \ln \frac{V_\infty - V'}{V_\infty - V}. \qquad \text{(XIII. 168)}$$

Выражение (XIII. 168) получается из (XIII. 167), если начальные условия $V = V_0$ при $t = 0$ заменить на другие: $V = V'$ при $t = t'$. Последние отвечают установившемуся режиму.

Экспериментальные данные и результаты расчетов оформляют в виде таблицы:

Навеска катализатора . . . . . мг
Объем раствора пероксида водорода . . . . . см³
Температура опыта . . . . . °С
Время от начала реакции t' . . . . . с
Объем V' . . . . . см³
Объем газа по окончании реакции V_∞ . . . . . см³

t, с	V, см³	$\ln(V_\infty - V)$	$\kappa = \frac{1}{t-t'} \ln \frac{V_\infty - V'}{V_\infty - V}$, $с^{-1}$
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

Константу скорости рассчитывают по формуле (XIII. 168). На основании полученных данных находят $\kappa_{ср}$, а также абсолютные и относительные ошибки.

Следует также вычислить константу скорости графически. Запишем (XIII. 168) в виде

$$\ln(V_\infty - V) = -\kappa(t - t') + \ln(V_\infty - V)'. \qquad \text{(XIII. 169)}$$

Отсюда следует, что график, построенный по экспериментальным данным в координатах $\ln(V_\infty - V) - (t - t')$ даст прямую линию, тангенс угла наклона которой, взятый с противоположным знаком, равен κ. Сравнивают полученное значение с $\kappa_{ср}$.

На основании уравнения Лэнгмюра для адсорбции и механизма (XIII. 164) дают объяснение линейному характеру зависимости скорости реакции от концентрации пероксида водорода.

Для определения зависимости κ от количества MnO_2 проводят еще два опыта с другими навесками катализатора. Все остальные условия остаются прежними. Рассчитывают κ и строят график зависимости κ от величины навески. (Можно использовать данные других студентов). Дают объяснение полученному результату.

Энергию активации $E_к$ находят из данных опыта с той же навеской катализатора, что и первом случае, но при другой температуре. Расчет $E_к$ ведут из данных по температурной зависимости константы скорости по формуле XII. 46.

Глава XIV

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

XIV. 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ. АБСОЛЮТНЫЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ

Погрешность — непременный спутник любых измерений. Несмотря на кажущуюся простоту и обыденность этого понятия, оно относится к разряду явлений весьма сложных для теоретического осмысления и одновременно исключительно важных для практических целей любого измерения. Существует несколь-

ко типов классификации погрешностей, основанных на рассмотрении отдельных сторон этого понятия — способов выражения, причин, вызывающих погрешности, их источников и т. д. С некоторыми, наиболее важными типами классификации мы познакомимся по ходу дальнейшего изложения. Рассмотрим в первую очередь вопрос о соотношении между абсолютными и относительными погрешностями измерений, чтобы на этой основе наметить принципиальные пути повышения точности измерений.

Пусть измеряемая величина имеет известное значение X. Естественно, отдельные, найденные в процессе измерения значения этой величины $X_1, X_2, \ldots, X_n$ заведомо не вполне точны, т. е. не совпадают с X. Величина $\delta_{X_i} = X_i - X$ носит название *абсолютной погрешности* i-го измерения и является мерой его точности. Поскольку истинное значение X никогда не известно, реальную оценку абсолютной погрешности проводят, используя вместо X среднее арифметическое $\overline{X} = \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right) \Big/ n$. Величина $\Delta X_i = X_i - \overline{X}$ носит название *абсолютного отклонения* и является мерой воспроизводимости, т. е. характеризует отклонение i-го измерения от среднего арифметического в серии из n измерений.

Величины $\mathscr{E}_{X_i} = \delta_{X_i}/X$ и $E_{X_i} = \Delta X_i/\overline{X}$ — относительные погрешности i-го измерения в долях абсолютной погрешности и абсолютного отклонения от истинного значения измеряемой величины или ее среднего значения.

Вполне очевидно, что важная задача измерения — уменьшение погрешностей $\mathscr{E}_{X_i}$ и E_{X_i}. Принципиально возможны два пути, ведущие к этой цели: уменьшение δ_X или ΔX при $X = \text{const}$ или $\overline{X} = \text{const}$, или увеличение самой измеряемой величины X при неизменном значении абсолютной погрешности измерений.

В физико-химических иследованиях первый путь равносилен увеличению класса точности измерительных приборов или переходу к более прецизионным методам измерений. Второй путь представляется более доступным, но он пригоден лишь применительно к измерению экстенсивных величин. Кроме того, для успешного использования этого приема нужно быть уверенным в том, что абсолютная погрешность измерений не коррелирует с массой исследуемого образца и, следовательно, с измеряемым экстенсивным свойством. Так, если абсолютная погрешность измерения энтальпии сгорания для калориметра данной конструкции есть величина приблизительно постоянная для заданного интервала значений 100—5000 Дж, с целью снижения относительной погрешности определения следует сжигать навески, обеспечивающие большое тепловыделение. Аналогичным образом при определении коэффициента молярного погашения ε_λ из измерений концентрации c и оптической плотности D: $\varepsilon_\lambda =$

$= D/cl$; толщину поглощающего слоя l следует выбрать такой, чтобы измеряемое значение D лежало в интервале $0{,}4 < D < 0{,}7$, где обеспечивается минимальная относительная погрешность измерения оптической плотности и, следовательно, коэффициента молярного погашения.

XIV. 2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ И СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ. ТОЧНОСТЬ, ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Разделение погрешностей по характеру вызывающих их причин представляет наиболее принципиальный тип классификации погрешностей любых измерений. Плодотворность такого подхода состоит в том, что он позволяет наметить общую стратегию уменьшения погрешностей путем поэтапной борьбы с систематическими, а потом (при их снижении до уровня случайных) — со случайными погрешностями измерений.

Систематические погрешности вызываются или известными причинами, или такими, которые могут быть установлены при детальном анализе процедуры измерений. Систематические погрешности либо постоянны, либо изменяются по определенному закону в ходе измерений. Поскольку систематические погрешности, как правило, не единичны, общий результат измерений может содержать суммарную положительную или отрицательную погрешность, абсолютное значение которой может быть велико.

Случайные погрешности, в отличие от систематических, не имеют видимой причины. Точнее говоря, причины их столь многочисленны в своей совокупности, и каждая из причин столь незначительно влияет на результат измерений, что их индивидуальное рассмотрение не имеет смысла. Общая случайная погрешность каждого измерения не постоянна ни по значению, ни по знаку, но появление значительной случайной погрешности тем менее вероятно, чем больше ее абсолютное значение.

На рис. XIV. 1 показаны различные случаи, отвечающие сериям измерений в зависимости от наличия в них погрешностей той или иной природы. По оси абсцисс отложен порядковый номер параллельного измерения, по оси ординат — измеренное значение величины X_i. Для наглядности точки, отвечающие результатам отдельных серий, соединены ломаными или прямыми линиями. В первой серии все результаты совпадают между собой и с истинным содержанием X Прямая *1* — образ идеальной серии измерений, не отягощенной ни случайными, ни систематическими погрешностями. Ломаная линия *3*, среднее значение которой совпадает с прямой *1* ($\bar{X}_3 = X$), — образ серии измерений, лишенных систематической погрешности $\Delta X_{с\,3} = \bar{X}_3 - X = 0$, но характеризующихся случайными погрешностями $\Delta X_{i,\,сл\,3} = X_{i\,3} - X_3$ каждого измерения в серии. Прямая *2* отвечает серии измерений, не содержащих случайной, но содержащих постоянную по значению систематическую погрешность

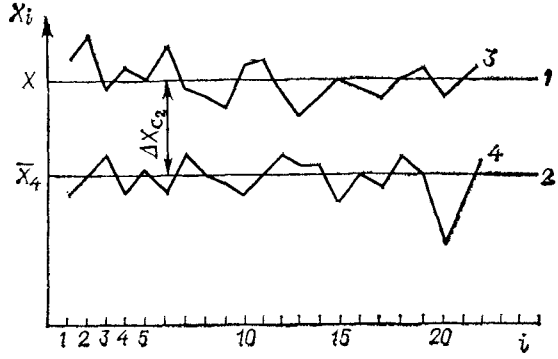


Рис. XIV. 1. Зависимость погрешности измерений от числа их N в экспериментальных сериях:
1 — идеальная; *2* — при отсутствии случайной и наличии постоянной систематической погрешности; *3* — в отсутствие систематичекой и наличии случайной погрешности; *4* — реальная.

$\Delta X_{c2} = \bar{X}_2 - X$. И наконец, серии реальных измерений отвечает ломаная линия *4*, мерой систематической погрешности для которой служит разность $\bar{X}_4 - X$, а мерой случайной погрешности в каждом отдельном измерении этой серии — разность $\Delta X_{i,\,сл\,4} = X_{i4} - \bar{X}_4$.

Сопоставим теперь погрешности разной природы с основными метрологическими характеристиками измерений. Отсутствие в измерении погрешностей любой природы обеспечивает *точность* измерения. Близость результатов измерений к среднему значению, «кучность» параллельных измерений характеризует их *воспроизводимость*. Таким образом, воспроизводимость (выраженная в численной форме) — мера случайных погрешностей измерений. Отличие среднего результата многократных измерений от истинного значения измеряемой величины характеризует *правильность* измерений; разности $\Delta X_c = \bar{X} - X$ — мера правильности. В последнее время в отношении измерений стал употребляться термин *надежность*. Надежность измерений предполагает их одновременную правильность и высокую воспроизводимость.

Систематические погрешности при измерении физико-химических величин могут возникать в силу принципиальных особенностей методики измерений — *методическая* погрешность или несовершенства измерительной схемы — *инструментальная* погрешность. Иногда систематические погрешности обусловлены вкладом «побочных» процессов, протекающих одновременно с основным, лежащим в основе процесса измерений, и могут быть учтены путем введения соответствующей поправки.

Пример 1. Оцените погрешность, допускаемую при измерении активности нитрат-иона на уровне $a_{NO_3^-} = 0{,}001$ нитратным ионоселективным электродом в присутствии нитрит-ионов

при их активности $a_{NO_2^-} = 0{,}01$, которая возникает, если не учитывать влияния нитрит-ионов на результат измерения.

Без учета влияния нитрит-ионов потенциал ионоселективного электрода должен быть равен (при 25 °С):

$$\varphi = \varphi^\circ - 0{,}059 \lg a_{NO_3^-} = \varphi^\circ - 0{,}59 \lg 10^{-3} = \varphi^\circ + 0{,}177,\ В.$$

Уравнение Никольского (IX.89) более общего вида позволяет учесть вклад конкурирующих ионов в межфазный потенциал ионоселективная мембрана — раствор. Для анионоселективного электрода потенциал мембраны, селективной в отношении аниона сорта i в растворе, содержащем посторонний анион сорта j, выражается следующим образом (при 25 °С, для однозарядных анионов):

$$\varphi = \varphi^\circ - 0{,}059 \lg (a_i + K a_j),$$

где K — коэффициент влияния ионов j на i-ю функцию электрода, который зависит от ряда термодинамических и кинетических характеристик электродной системы.

В условиях разбираемого примера $K_{NO_2^-/NO_3^-} = 0{,}06$, откуда:

$$\varphi = \varphi^\circ - 0{,}059 \lg (0{,}001 + 0{,}06 \cdot 0{,}01) = \varphi^\circ - 0{,}059 \lg 1{,}6 \cdot 10^{-3} = \varphi^\circ + 0{,}165,\ В.$$

Очевидно, обратный пересчет полученного значения потенциала по простой формуле приведет к значению $a_{NO_3^-} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$, т. е. к относительной погрешности $\delta_{a_{NO_3^-}} = 6 \cdot 10^{-4}/10^{-3} = 0{,}6$.

Пример 2*. При измерении энтальпии смешения в калориметре при 25 °С смешивают 0,01 моль (1,54 г) тетрахлорметана и 0,04 моль (3,12 г) бензола. Для раствора такого состава $\Delta H^m = 75$ Дж/моль, а для заданных количеств энтальпия смешения: $\Delta H_1 = \Delta H^m_{n_1+n_2} = 75 \cdot (0{,}01 + 0{,}04) = 3{,}75$ Дж. Оценить погрешность измерения энтальпии смешения за счет эффекта испарения бензола, приняв свободный объем калориметра $V_{св} = 1$ см^3.

Из справочных данных легко найти парциальное давление бензола при 25 °С: $p_б = 0{,}1$ атм. Отсюда число моль испарившегося бензола $n_б^{исп} = p_б V_{св}/RT = 4 \cdot 10^{-6}$. Молярная энтальпия испарения бензола $\Delta H_б = 30750$ Дж/моль, откуда для рассматриваемого примера $\Delta H_2 = \Delta H_б n_б^{исп} = 30750 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 0{,}123$ Дж. Таким образом, эндотермический эффект смешения тетрахлорметана и бензола в свободном объеме калориметра будет завышен на $\approx 3{,}3$ % $(\Delta H_2/\Delta H_1) \cdot 100 = (0{,}123/3{,}75) \cdot 100 = 3{,}3$ %.

---

* *Белоусов В. П., Морачевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с

XIV. 3. КОРРЕКЦИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ. РАНДОМИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Во многих случаях исследователей интересует не столько оценка систематических погрешностей, сколько способы их устранения или уменьшения, т. е. приемы и методы правильных измерений. Один из способов исключения систематических погрешностей — коррекция или релятивизация измерений, которая состоит в такой постановке измерений, когда основной результат находят по разности, так что систематические погрешности разностного результата взаимно компенсируются при $\Delta X_{1,\,c} \approx \approx \Delta X_2$:

$$X = (X_1 + \Delta X_{1,\,c}) - (X_2 + \Delta X_{2,\,c}) = X_1 - X_2.$$

Так, при определении массы осадка в гравиметрическом анализе ее находят как разность масс тигля с осадком и без него. Если при обоих взвешиваниях использованы гири одного и того же градуировочного набора (одни и те же гири), их систематические погрешности будут исключены. При использовании других гирь даже того же достоинства систематические погрешности могут сложиться (если они имеют разный знак).

Другой пример. Если при криоскопических измерениях растворитель содержит некоторое количество примеси (α — масс. доля примеси), и для измерений отбирается постоянная масса растворителя p_s, то измеренная температура замерзания

$$t = t_0 - (K_{\text{кр}} m + \delta_t)$$

будет ниже температуры замерзания чистого растворителя t_0 не только за счет растворенного вещества (m — его моляльная концентрация). Член $\delta_t = K_{\text{кр}}\alpha \cdot 1000/M$ учитывает примесный эффект — вклад примеси в результат измерений ($K_{\text{кр}}$ — криоскопическая константа растворителя, M — молекулярная масса примеси). Однако, если в криоскопических исследованиях определяют разность температур замерзания $\Delta t = t_0 - t_1 = K_{\text{кр}} m$, погрешность δ_t будет скорректирована.

Аналогичным образом, если у термометра несколько сдвинута измерительная шкала, и эта погрешность при измерении разности температур окажется скорректированной. Во многих методах исследования принцип коррекции заложен в саму конструкцию прибора. Так, в большинстве спектрофотометров измерения оптической плотности основано на поочередном сканировании исследуемого раствора и сравнительного раствора, имеющего близкий к нему состав, и вытекающей отсюда автоматической коррекции светопоглощения.

Рандомизация (от англ. *random* — случайный, наугад выбранный) — прием, переводящий систематические погрешности в разряд случайных. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность единичного явления (процесса, прибора, методики измерения, исполнителя) при

рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (группа процессов, серия приборов, набор методов, коллектив исполнителей) приобретает черты случайной погрешности. Так, каждый единичный каломельный электрод характеризуется своим систематическим положительным или отрицательным отличием от стандартного значения потенциала. Однако, если измерять э. д. с. какого-либо элемента с использованием поочередно не одного, а нескольких каломельных электродов, можно ожидать, что значение э. д. с., усредненное по всем электродам, будет отягощено меньшей погрешностью. Это происходит за счет приблизительного равенства вероятностей того, что систематические погрешности отдельных электродов имеют разные знаки, но равные значения, и в среднем компенсируют друг друга.

Аналогичным образом, если одновременно со сменой электродов менять измерительные приборы — милливольтметры-потенциометры, можно надеяться на дополнительное снижение инструментальных погрешностей. Переход от серии измерений, выполненных одним исследователем и в одной лаборатории, к сериям измерений, осуществляемых разными исполнителями и в разных лабораториях, рандомизирует субъективные и «внутрилабораторные» погрешности.

Наиболее интересна такая постановка измерений, при которой они выполняются на идентичных объектах, но разными методами, в разных лабораториях, на разных приборах и разными исполнителями. Средний результат, полученный при такой *многофакторной рандомизации* (при соответствующей статистической обработке), может служить наиболее объективной оценкой измеряемого свойства, что позволяет аттестовать объект измерения как стандартный образец.

XIV. 4. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Наиболее общий способ обнаружения и оценки систематических погрешностей измерений состоит в использовании *образцов*, стандартных по химическому составу и физико-химическим свойствам, а также эталонов разного типа. Стандартные вещества — это устойчивые во времени химические вещества высокой степени чистоты, обеспечивающие устойчивое воспроизведение измеряемого свойства. Например, стандартным веществом в калориметрии по методу сжигания служит бензойная кислота особой чистоты, обеспечивающая воспроизведение значения энтальпии сжигания при работе с прецизионными калориметрами с погрешностью не выше 0,05 % (отн.). В последние десятилетия в исследовательской и производственной практике широкое распространение получили так называемые pH-стандарты (см. подробней разд. IX. 11.4), обеспечивающие настройку приборов и воспроизведение измерений pH в широком интервале составов водных растворов. В специальных методах исследований исполь-

зуют особые стандартные вещества узкого назначения, отвечающие специальным требованиям. Так, в методе колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния в качестве внутреннего стандарта используют тетрахлорметан, который помогает компенсировать дрейф прибора. В методе протонного магнитного резонанса стандартным веществом обычно является тетраметилсилан, содержащий протоны в единственной ориентации; при этом желательно использовать стандартные апротонные растворители (CCl_4, CS_2, $CDCl_3$ и т. п.).

Эталоны — средства измерений, которые обеспечивают устойчивое воспроизведение и хранение единиц физических величин. Например, для стандартизации измерений потенциалов и э. д. с. широко используют стандартный элемент Вестона:

$$\ominus\ Cd(Hg)\ |\ \underline{CdSO_4 \cdot {}^{8}/_{3}H_2O\ (тв.)},\ \underline{Hg_2SO_4\ (тв.)}\ |\ Hg\ \oplus.$$

При 20 °С э. д. с. этого элемента равна 1,0186 В.

Для юстировки фотометров по шкале частот используют специальные лампы (ртутная, с полым катодом), а по шкале оптических плотностей — набор стандартных светофильтров. Периодическая *поверка* всех средств измерений — непременное условие успешной работы.

Разность среднего результата многократных измерений и паспортного значения измеряемой величины для стандартного образца — мера систематической погрешности измерений: $\Delta X_c = X - X_{ст}$.

XIV. 5. СЛУЧАЙНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ. РЕЗУЛЬТАТ ИЗМЕРЕНИЯ И ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ КАК СЛУЧАЙНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ. ПОНЯТИЕ О ГЕНЕРАЛЬНОЙ И ВЫБОРОЧНОЙ СОВОКУПНОСТИ

Грань между систематичекими и случайными погрешностями несколько условна. Так, погрешности, квалифицируемые как систематические в одной серии измерений (*выборке*), приобретают характер случайных в выборке бóльшей мощности (большей по *объему* серии измерений). С другой стороны, отдельные случайные погрешности могут быть уменьшены методами, подобными методам исключения систематических погрешностей, например, за счет модернизации отдельных узлов измерительного прибора или стабилизации условий измерения.

Последующие разделы посвящены методам оценки случайных погрешностей с помощью аппарата *математической статистики*. Эти методы носят общий характер и применимы к анализу разнообразных случайных величин в разных областях науки и техники. Несомненно, что результаты любых измерений и сопровождающие их погрешности могут рассматриваться как случайные. Ниже мы коротко остановимся на некоторых общих положениях и понятиях математической статистики.

Основное понятие математической статистики — *случайная величина*. Ею называют переменную величину, принимающую

различные значения в зависимости от случая. Случайные величины не следуют какой-либо определенной закономерности в зависимости от какой-нибудь независимой переменной. Они подчиняются только теории вероятностей по отношению к повторению случайных явлений (или событий). Случайные погрешности измерений — это случайные величины, относительно которых нельзя точно указать определенной причины и сказать наверное, совершится ли данное событие (т. е. будет ли погрешность при очередном измерении иметь данное значение) или нет, а можно лишь указать число случаев, благоприятных для данного события, в общем числе всех равновозможных случаев. Иными словами, мы можем лишь указать вероятность появления данного события, например, вероятность того, что погрешность измерения окажется в заданных пределах.

Случайная погрешность i-го измерения некоторой величины X может (в принципе) иметь любое значение, однако разные значения имеют разную вероятность появления при очередном измерении. Можно сказать, что вероятность случайного события (в частности, случайной погрешности измерения) распределена по некоторому *закону распределения*. Таким образом, случайная величина характеризуется областью изменения ее значений и вероятностью, с которой значения случайной величины попадают в некоторый интервал $a \leqslant X < b$ в области возможных ее изменений.

Если случайная величина может принимать лишь некоторые определенные — *дискретные* — значения, ее называют *дискретной случайной величиной*. Пример последней — результат измерения радиоактивности образца, регистрируемой с помощью детектора дискретного счета. Результат измерения, выражаемый числом импульсов в минуту N, — дискретная случайная величина, поскольку значения N_i, получаемые от минуты к минуте, не одинаковы. Вместе с тем, они всегда целочисленны.

Если значения случайной величины сплошь заполняют некоторый промежуток числовой оси, то такую случайную величину следует в отличие от дискретных, отнести к классу *непрерывных* случайных величин. Примером может служить температура физического тела, которая может непрерывно меняться и принимать любые значения, отсчитываемые по шкале термометра. В принципе, результат любых измерений с использованием приборов с непрерывной шкалой можно рассматривать как непрерывную случайную величину. Однако поскольку ни человеческий глаз, ни любое техническое устройство не могут регистрировать сколь угодно малые изменения в показаниях приборов, результаты измерений фактически представляются дискретными. При этом, чем меньше предел различения двух соседних показаний на шкале прибора, т. е. чем выше его разрешающая способность, тем точнее и строже аппроксимируется (приближается) результат измерений непрерывной случайной величиной.

Оставляя до следующего раздела обсуждение вопроса о *функциях распределения*, укажем, что по характеру распределения случайные величины подразделяют на *равномерно* и *неравномерно* распределенные. Так, число очков, выпавшее на верхней грани игральной кости, — равномерно распределенная (и несомненно дискретная) случайная величина, поскольку каждому из шести ее значений (1, 2, ..., 6) отвечает равная вероятность $p_i = {}^1/_6$. Число очков при бросании двух игральных костей — неравномерно распределенная случайная величина, так как 11 ее возможных значений (2, 3, 4, ..., 12) реализуются с разными вероятностями p_i:

i	P_i	i	P_i	i	P_i	i	P_i
2	${}^1/_{36}$	5	${}^1/_9$	8	${}^5/_{36}$	11	${}^1/_{18}$
3	${}^1/_{18}$	6	${}^5/_{36}$	9	${}^1/_9$	12	${}^1/_{36}$
4	${}^1/_{12}$	7	${}^1/_6$	10	${}^1/_{12}$		

Что касается результатов измерений, следует отметить неравномерность их распределения по отдельным значениям. Эта неравномерность не является очевидной для малых выборок. Однако, если число измерений достаточно велико (например, $n > 30$), нетрудно заметить, что бóльшая часть результатов группируется около среднего значения, а значительные отклонения (в обе стороны) редки. При этом, чем больше абсолютное значение отклонения, тем оно менее вероятно.

Остановимся теперь более подробно на понятии *генеральной* и *выборочной совокупностей* в приложении к результатам измерения физико-химических величин. Предположим, что предприятию-изготовителю необходимо аттестовать качество большой партии однотипных изделий. Пусть для определенности это будет партия из 10 тыс. стеклянных электродов одной марки, которые нужно характеризовать значениями потенциала в стандартных буферных растворах, температурным коэффициентом э. д. с. (или потенциала) и электрическим сопротивлением. Очевидно, технологический режим изготовления изделий должен обеспечить возможно большее постоянство аттестуемых свойств всех электродов данной партии. Однако в любом процессе существует ряд неконтролируемых факторов, которые не могут быть полностью стабилизированы даже при самой тщательной отработке технологического режима. Поэтому значения аттестуемых свойств колеблются от изделия к изделию, т. е. представляют собой случайную величину. Поскольку при аттестации партии все 10 тыс. электродов не могут быть подвергнуты тщательному контролю, из нее отбирают некоторое число изделий и проводят с ним *контрольные измерения*. Средние значения, полученные в контрольной партии, могут служить мерой качества всей партии.

Этот общепринятый метод исследования массовых объектов и явлений носит название *выборочного*. Отобранная для испытаний часть изделий называется *выборкой* или *выборочной*

совокупностью, совокупность всех 10 тысяч электродов — *генеральной совокупностью*. Подчеркнем, что оба эти понятия применимы как к самим изделиям, так и к результатам измерений тех или иных свойств всей серии изделий, и выборки из нее. Более того, при измерении свойств единичного объекта исследователи также часто используют выборочный метод.

Так, если необходимо в течение суток измерять радиоактивность образца (имп./мин), под генеральной совокупностью можно понимать набор из 1440 результатов, полученных за каждую минуту. Однако достаточную и надежную информацию о характере радиоактивного распада можно получить, производя по одному измерению длительностью в 1 мин в течение каждого часа (выборка с объемом $n = 24$), или $^1/_2$ ч (выборка с объемом $n = 48$). *Объем выборки* — это число элементов генеральной совокупности, отобранных в выборочную совокупность.

Для того, чтобы по выборочной совокупности случайных величин можно было достаточно строго судить о генеральной, выборка должна возможно более походить на генеральную совокупность. Это означает, что если в последней можно выделить отдельные группы или классы, отличные друг от друга по тому или иному признаку, в выборке они должны быть представлены в той же пропорции. Если это условие соблюдено, выборку можно считать *представительной* (репрезентативной). В противном случае могут возникнуть неправильные представления о процессе. Так, если в предыдущем примере все 24 или 48 замеров радиоактивности сделать в течение первого часа измерений, заведомо не будет получено объективной информации о распаде в течение суток.

XIV. 6. ФУНКЦИИ И ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЖИДАНИЕ, ДИСПЕРСИЯ, СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ

Наиболее общий способ характеристики случайной величины — представление в аналитической или графической формах интегральной или дифференциальной функции распределения этой величины.

Интегральная функция — функция накопления вероятности $F(X)$ — вероятность того, что случайная величина X принимает любые значения, меньшие некоторой наперед заданной величины a:

$$F(a) = p\{X < a\}. \qquad \text{(XIV. 1)}$$

Функция $F(X)$ обладает следующими свойствами, которые вытекают из ее вероятностной природы:

$0 \leqslant F(X) \leqslant 1$;

в интервале $[X_1, X_2]$ для пары значений $X_2 > X_1$ —

$$p\{X_1 \leqslant X < X_2\} = F(X_2) - F(X_1), \qquad \text{(XIV. 2)}$$

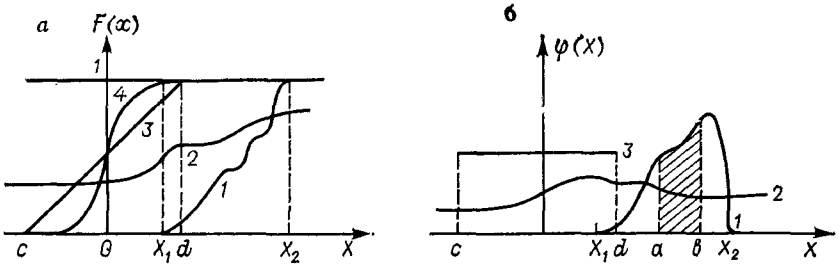


Рис. XIV. 2. Виды интегральных (*а*) фуикций и функций плотности вероятностн (*б*).

т. е функция $F(X)$ — неубывающая. Это свойство дает простой способ определения вероятностн попадания значения случайной велнчины в заданный интервал $[X_1, X_2]$;

$$p\{X \geqslant a\} = 1 - p\{X < a\} = 1 - F(a) \qquad \text{(XIV. 3)}$$

поскольку два альтернативных случая $X < a$ и $X \geqslant a$ взаимно дополняют друг друга до достоверного события, это свойство вполне очевидно;

У ограниченной интервалом $[a, b]$ случайной величины —

$$F(X) = 0 \quad \text{для всех} \quad X < a;$$

$$F(X) = 1 \quad \text{для всех} \quad X > b.$$

Упомянутые свойства функции $F(X)$ иллюстрирует рис. XIV. 2, *а*. Кривая *1* отвечает ограниченной интервалом $[X_1, X_2]$ случайной величине; кривая *2* описывает распределение неограниченной (в пределах графика) случайной величины; кривая (прямая) *3* — пример непрерывной, равномерно распределенной в интервале $[c, d]$ случайной величины; кривая *4* — отражает распределение случайной величины по нормальному закону (см. разд. XIV. 7). Функция $F(X)$ в равной мере пригодна для описания и непрерывных, и дискретных случайных величин.

Плотность вероятности $\varphi(X)$ — *дифференциальная функция распределения* — определяется соотношением:

$$\varphi(X) = \lim_{\Delta X \to 0} \frac{p\{X \leqslant X < (X + \Delta X)\}}{\Delta X} =$$

$$= \lim_{\Delta X \to 0} \frac{F(X + \Delta X) - F(X)}{\Delta X} = \frac{dF(X)}{dX} = F'(X).$$

Иначе говоря, $\varphi(X)$ есть производная интегральной функции. В соответствии с формулой Ньютона — Лейбница и свойствами интегральной функции:

$$\int_a^b \varphi(X)\, dX = F(b) - F(a) = p\{a \leqslant X < b\}. \qquad \text{(XIV. 4)}$$

Таким образом, интегрируя плотность вероятности на заданном интервале $[a, b]$, можно вычислить вероятность попадания значений случайной величины в заданный интервал значений.

Очевидные свойства функции $\varphi(X)$:

$\varphi(X) \geqslant 0$, поскольку $F(X)$ — функция неубывающая;

$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(X)\, dX = 1$; это свойство можно рассматривать как условие нормировки функций $F(X)$ и $\varphi(X)$, определенных как интегральная вероятность и плотность вероятности. Вероятность того, что случайная величина примет любое из своих значений во всей области существования равна единице, поскольку это событие достоверно; в частности, для ограниченной интервалом $[a, b]$ случайной величины $\int_a^b \varphi(X)\, dX = 1$.

Геометрическим образом функции $\varphi(X)$ может служить любая непрерывная кривая, лежащая не ниже оси абсцисс, нормированная так, что площадь под кривой, ограниченная осью абсцисс во всей области существования случайной величины, равна единице. Доля площади, ограниченной осью абсцисс, кривой и ординатами a и b, от всей площади — вероятность того, что случайная величина принимает значения, соответствующие интервалу $[a, b]$. Кривая *1* на рис. XIV.2, *б* отражает вид функции плотности вероятности для ограниченной интервалом $[X_1, X_2]$ случайной величины, кривая *2* — для неограниченной случайной величины, кривая *3* — равномерно распределенной в интервале $[c, d]$ случайной величины. Вид функции $\varphi(X)$ для нормального распределения рассматривается ниже.

Параметры распределения случайных величин — постоянные величины, входящие в закон или функцию распределения. (В принципе, постоянными являются только параметры генеральных совокупностей). Параметры при неизвестном законе или функции распределения характеризуют, хотя и не так полно как последние, центр рассеяния — *математическое ожидание* и интенсивность или степень рассеяния — *дисперсию*.

Математическое ожидание непрерывной случайной величины задается интегралом: $M(X) = \int_{-\infty}^{\infty} X\varphi(X)\, dX$. Для дискретной случайной величины, имеющей n значений:

$$M(X) = \sum_{i=1}^{n} p_i X_i, \qquad \text{(XIV.5)}$$

где X_i и p_i — отдельные значения и их вероятности.

В частном случае равномерно распределенной дискретной случайной величины, принимающей n значений с вероятностями $p_1 = p_2 = \ldots = p_n = 1/n$, математическое ожидание совпадает с обыденным понятием среднего арифметического значения:

$$M(X) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} X_i = \overline{X}. \qquad \text{(XIV.6)}$$

Естественно, что математическое ожидание результата многократного измерения равно среднеарифметическому значению, поскольку априорно все n результатов независимы и равновероятны *. Ниже кратко перечислены основные свойства математического ожидания (X и Y — случайные величины; C — постоянная):

$$M(C)=C; \quad M(X+C)=M(X)+C; \quad M(CX)=CM(X);$$
$$M(X+Y)=M(X)+M(Y); \quad M(XY)=M(X)\,M(Y).$$

Последнее свойство справедливо только для независимых случайных величин. Величины являются независимыми, если каждая из них принимает то или иное значение независимо от того, какое значение приняла другая величина. **

Дисперсия $D(X)$ случайной величины вводится как математическое ожидание случайной величины $[X-M(X)]^2$.

Дисперсию выборочной совокупности (S_n^2), состоящей из n значений, вычисляют по формуле:

$$S_n^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2 \qquad \text{(XIV.7)}$$

и называют *выборочной дисперсией.*

Дисперсия — удобная естественная мера рассеяния случайной величины, поскольку в равной мере учитывает отклонение отдельных результатов от среднего как в большую, так и меньшую сторону, и одновременно усредняет их по всем результатам. Для облегчения расчета выборочной дисперсии S_n^2 уравнение (XIV.7) преобразуется в эквивалентное:

$$S_n^2=\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n}X_i^2-\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}X_i\right)^2\right]. \qquad \text{(XIV.8)}$$

Отметим, что обычно в распоряжении исследователя имеется лишь выборка результатов объема n: $[X_1, X_2, X_3, \ldots, X_n]$, где $X_i (1 \leqslant i \leqslant n)$ — независимые равновероятные результаты измерений. Это позволяет оценить только выборочные параметры $\overline{X}_n$ и S_n^2, которые служат приближением к параметрам генеральной совокупности, причем приближение тем лучше, чем больше объем выборки n. В практических исследованиях без большой погрешности можно принять, что выборочные параметры совпадают с генеральными при $n \geqslant 30$.

---

* Это не противоречит высказанному ранее утверждению о неравномерном распределении результатов измерений по отдельным значениям. Неравномерность распределения проявляется в разной частоте попадания результатов в интервалы равной ширины. Чем ближе результат к среднему значению, тем чаще он встречается, тем выше частота его появления.

** Зависимые величины связаны между собой либо функциональной, либо корреляционной связью.

Коротко свойства дисперсии можно суммировать следующим набором равенств:

$$D(C)=0; \quad D(X+C)=D(X);$$
$$D(CX)=C^2D(X), \text{ в частности: } D(-X)=D(X);$$
$$D(X+Y)=D(X)+D(Y).$$

Последнее равенство справедливо лишь для независимых случайных величин. Отметим также, что всегда $D(X)\geqslant 0$.

Размерности математического ожидания и измеряемой величины совпадают. Размерность дисперсии соотносится с размерностью абсолютных отклонений и самой измеряемой величины как квадрат величины с ее первой степенью. Чтобы привести в метрологическое соответствие оценки отдельных значений измеряемой величины с абсолютными значениями отклонений, используют величину $|\sqrt{D(X)}|$. В случае генеральной совокупности ее обозначают символом σ и называют *генеральным стандартным отклонением*, а также просто стандартом и *среднеквадратичным отклонением*. Для выборочной совокупности используют величину $|\sqrt{S_n^2}|=S_n$, называемую *выборочным стандартным отклонением* или при обработке результатов измерений *среднеквадратической погрешностью*. Выборочный параметр S_n зависит от объема выборки n и значение его колеблется по случайному закону около постоянного значения генерального параметра σ: $\lim\limits_{n\to\infty} S_n=\sigma$. Поскольку S_n — приближенная оценка генерального параметра, при его расчете и представлении достаточно ограничиться одной — двумя значащими цифрами. Если первая значащая цифра 1 или 2, следует привести две значащих цифры, округлив остальные. Если первая значащая цифра больше или равна пяти, последующие цифры приводить не следует.

Пример. Проиллюстрируем способ расчета математического ожидания, выборочной дисперсии и выборочного стандартного отклонения. В семи параллельных измерениях удельной электрической проводимости $\varkappa$ ($Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) раствора HCl получены следующие результаты:

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7
$\varkappa$, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$	0,287	0,281	0,284	0,281	0,286	0,279	0,290

Рассчитать средний результат $\bar{\varkappa}_7$, выборочную дисперсию S_7^2 и стандартное отклонение S_7.

Представим величину $\varkappa$ в виде: $\varkappa=C_1+C_2V=0{,}284+0{,}001V$, где $C_1=0{,}284$ и $C_2=0{,}001$ — постоянные; V — новая случайная величина. Из свойств математического ожидания и дисперсии следует: $M(\varkappa)=0{,}284+0{,}001\ M(V)$ и $D(\varkappa)=10^{-6}D(V)$.

Составим новую таблицу и найдем, воспользовавшись формулами (XIV.6) и (XIV.8) выборочные параметры $M(V)$, $D_7 = S_7^2(V)$ и $S_7(V)$:

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7	
x_i	0,287	0,281	0,284	0,281	0,286	0,279	0,290	
V_i	+3	−3	0	−3	+2	−5	+6	$\Sigma V_i = 0$
V_i^2	9	9	0	9	4	25	36	$\Sigma V_i^2 = 92$

$$M(V) = \left(\sum_{i=1}^{7} V_i\right) \Big/ 7 = 0;$$

$$S_7^2(V) = {}^1/_6 \left[\sum_{i=1}^{7} V_i^2 - {}^1/_7 \left(\sum_{i=1}^{7} V_i\right)^2\right] = {}^1/_6 (92 - 0) = 15{,}3;$$

$$S_7(V) = \sqrt{15{,}3} = 3{,}9 \approx 4.$$

В этом примере:

$$M(x) = \bar{x}_7 = 0{,}284; \quad S_7^2(x) = D(x) = 10^{-6} \cdot S_7^2(V) = 1{,}53 \cdot 10^{-5};$$

$$S_7(x) = 3{,}9 \cdot 10^{-3} \approx 0{,}004\ [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}].$$

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК в качестве меры относительной случайной погрешности принято использовать величину, называемую *относительным стандартным отклонением*: $S_{r,n} = S_n/\bar{X}_n$. Выраженная в процентах, эта величина носит название *выборочного коэффициента вариации* W_n: $W_n = S_{r\ n} \times \times 100\% = (S_n/\bar{X}_n) \cdot 100\%$.

Выше уже было отмечено, что средний результат измерений — лучшая оценка измеряемой величины. Однако для ряда выборок из одной генеральной совокупности, отличающихся объемом, среднее арифметическое является не постоянной, а случайной величиной, поскольку оно колеблется при изменении объема выборки, приближаясь к генеральному параметру с ростом n: $\lim\limits_{n \to \infty} \bar{X}_n = M(X)$.

Найдем, пользуясь свойствами математического ожидания и дисперсии, параметры распределения случайной величины $\bar{X}_n$:

$$M(\bar{X}_n) = M[(X_1 + X_2 + \ \ldots\ + X_n)/n] = nM(X)/n = M(X);$$

$$D(\bar{X}_n) = D[(X_1 + X_2 + \ \ldots\ + X_n)/n] = 1/n^2 \cdot D(X_1 + X_2 + \ \ldots\ + X_n) =$$

$$= 1/n^2 \cdot nD(X) = D(X)/n = S_n^2/n.$$

Отсюда для стандартного отклонения среднего значения:

$$S(\bar{X}_n) = S_n/\sqrt{n}. \qquad \text{(XIV.9)}$$

Таким образом, значение среднего арифметического колеблется около значения своего математического ожидания, которое совпадает со значением математического ожидания единичных

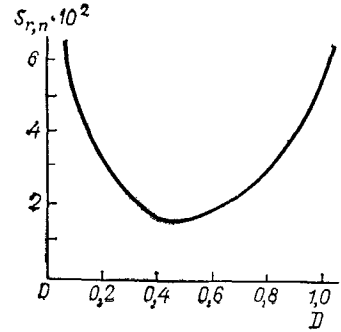


Рис. XIV. 3. Зависимость относительного стандартного отклонения $S_{r,n}$ от оптической плотности D.

измерений. Дисперсия среднего результата измерений в n раз меньше дисперсии единичного измерения.

В отличие от выборочного стандартного отклонения S_n, характеризующего воспроизводимость метода измерения величина $S(\bar{X}_n)$ стандартного отклонения среднего — характеристика n-кратной серии измерений. Равенство (XIV. 9) показывает, что случайная погрешность серии измерений может быть снижена за счет увеличения числа параллельных измерений n формально до любого разумного уровня.

При проведении измерений на разных уровнях измеряемой величины стандартные отклонения S_n и $S_{r,n}$, вообще говоря, не остаются постоянными. Поэтому хорошо отработанной методике измерений должна сопоставляться таблица или график взаимосогласованных пар значений $X - S_n$ (или $S_{r,n}$) для разных уровней измеряемой величины. На рис. XIV. 3 в качестве примера приведена графическая зависимость S_{rn} для оптической плотности D, регистрируемой атомно-абсорбционным спектрометром, от значений D. (Резонансное излучение меди $\lambda = 327{,}4$ нм, спектрометр AAS = 1, $n = 5$). Зависимость $S_{r,n}$ от D показывает, что минимальной относительной погрешности в измерении оптической плотности отвечает интервал $0{,}3 < D < 0{,}6$.

XIV. 7. ЗАКОН НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАУССА

Число всевозможных типов распределения случайных величин неограниченно, но на практике лишь немногие из них встречаются достаточно часто. Среди наиболее распространенных можно упомянуть биномиальное распределение и распределение Пуассона (для дискретных случайных величин), а также равномерное и экспоненциальное распределение непрерывных случайных величин. Особое место в силу своей теоретической и практической значимости занимает *нормальное распределение Гаусса — Лапласа*, которому подчиняется поведение многих случайных величин и процессов, протекающих в природе.

В принципе нормальный закон описывает распределение непрерывных случайных величин, однако, если интервал между соседними значениями дискретной величины невелик, он с хорошим приближением приложим и для характеристики распределения дискретных случайных величин. Так, по нормальному закону распределены скорости отдельных молекул газов. Однако, и распределеиие числа зерен по отдельным колосьям в выборочной партии колосьев с опытной делянки подчиняется тому же

закону. В соответствии с нормальным законом распределены обычно результаты измерений и случайные погрешности измерений.

В аналитической форме функция плотности вероятности $\varphi(X)$ нормального распределения имеет вид:

$$\varphi(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad \text{(XIV. 10)}$$

где σ и $\mu = M(X)$ — генеральное стандартное отклонение и математическое ожидание случайной величины.

Приводим вывод закона нормального распределения Гаусса.

Представим себе, что произведено большое число равноточных измерений некоторой величины X. Результаты их образуют генеральную совокупность этой случайной величины: X_1, X_2, X_3, ..., X_N. Если истинное значение X равно μ, то погрешность i-го измерения: $\delta_i = X_i - \mu$. Ряд погрешностей: δ_1, δ_2, δ_3, ..., δ_i, ..., δ_N представляет генеральную совокупность случайной величины δ.

Вероятности появления разных значений случайных величин X и δ обозначим через $p(X)$ или $p(\delta)$, понимая под ними предел отношения:

$$p(X) = p(\delta) = \lim_{N\to\infty} n/N,$$

где n — число событий (измерений), в которых погрешность измерения равна δ, а сама величина принимает значение X; N — общее число всех измерений (очень большое).

Чтобы вероятность, о которой мы говорим, имела определенный смысл, необходимо условиться о понятии «одинаковый результат двух или большего числа измерений». Если бы мы приняли одинаковыми только два абсолютно точно совпадающих между собой результата измерений, произведенных с неограниченной точностью, то вероятность появления одинаковых значений измеряемой величины при повторных измерениях была бы равна нулю, так как при измерениях оказалось бы бесконечное множество различных возможных результатов. Поэтому за одинаковые принимают такие результаты измерений, при которых измеренные значения X лежат в интервале от $X - \Delta$ до $X + \Delta$, а погрешность измерения — в интервале от $\delta - \Delta$ до $\delta + \Delta$.

Если мы обозначим число случаев измерений, попадающих в этот интервал, через n, то для вероятности того, что при очередном измерении результат измерения попадет в указанный интервал, получится выражение:

$$p\{X - \Delta \leqslant X_i < X + \Delta\} = p\{\delta - \Delta \leqslant \delta_i < \delta + \Delta\} = n/N. \qquad \text{(XIV. 11)}$$

Число событий n, попадающих в интервал $\delta \pm \Delta$, очевидно, зависит не только от значения случайной величины δ, но и от ширины интервала $\pm\Delta$. Кратко можно сказать, что число измерений, попадающих в интервал от $\delta - \Delta$ до $\delta + \Delta$, и,

следовательно, и соответствующая вероятность, антибатно зависит от значения случайной величины δ и симбатно — от значения интервала $\pm\Delta$. Графически это иллюстрирует рис. XIV. 4; ось абсцисс разделена на участки длиною Δ; каждому участку соответствует «столбик» шириной Δ и высотой n/N. Ступенчатая линия, охватывающая вершины всех столбиков, представляет приближенно кривую распределения числа событий (частоты событий) по значению случайной величины δ.

Разделим величину n/N в уравнении (XIV. 11) на Δ, т. е. отнесем ее к интервалу, равному единице измерения величины X (и δ):

$$p\{\delta-\Delta\leqslant\delta_i<\delta+\Delta\}/\Delta=n/N\Delta.$$

Будем беспредельно уменьшать интервал Δ; при этом будет беспредельно уменьшаться и связанная с ней величина n. Величину n примем как непрерывно изменяющуюся при изменении δ, поскольку число членов генеральной совокупности в принципе может быть достаточно большим. Переходя к пределу, получим:

$$\lim_{\Delta\to 0}\frac{p\{\delta-\Delta\leqslant\delta_i<\delta+\Delta\}}{\Delta}=\lim_{\Delta\to 0}\frac{n}{N\Delta}=\frac{1}{N}\frac{dn}{d\delta}=\varphi(\delta). \quad \text{(XIV. 12)}$$

Функция $\varphi(\delta)$ и является функцией распределения случайной величины или *плотностью* вероятности. Гауссом в 1794 г. был найден конкретный вид функции распределения случайных величин, получившего название нормального распределения. Приведем вывод формулы Гаусса, заимствованный из книги академика А. Н. Крылова: «Лекции о приближенных вычислениях».

Будем исходить из следующих почти очевидных и частично уже сформулированных выше положений или аксиом для генеральной совокупности равновероятных случайных событий, в частности, случайных погрешностей *равноточных измерений.*

I. При большом числе равноточных испытаний числа положительных ($X_i-\mu>0$) и отрицательных ($X_i-\mu<0$) погрешностей, равных по абсолютному значению, одинаковы. Иначе говоря, в генеральной совокупности одинаково часто должны

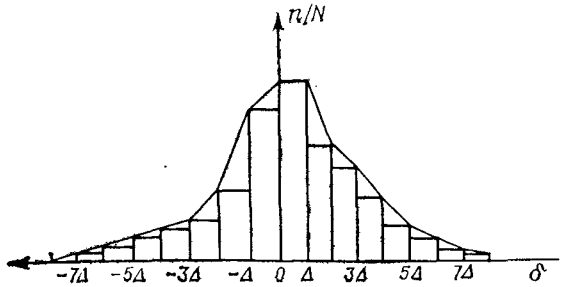


Рис. XIV. 4. Зависимость частоты n/N попадания погрешности измерений δ в интервалы равной ширины Δ, отстоящие на разном расстоянии от $\delta=0$.

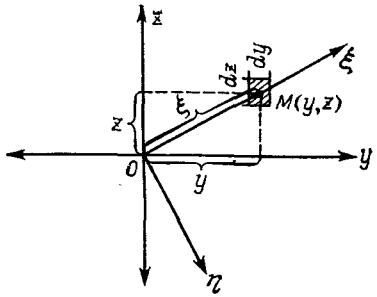


Рис. XIV. 5. Координатные плоскости y, z и ξ, η при стрельбе по мишени M.

встречаться равные по абсолютному значению и противоположные по знаку погрешности. Это значит, что функция распределения симметрична относительно ординаты $\delta = 0$.

II. Частота появления погрешности, равной $\delta \pm \Delta$, при измерениях зависит от ее конкретных значений так, что в генеральной совокупности малые погрешности встречаются чаще, чем большие, т. е. функция распределения случайной величины δ должна иметь максимум при значении абсциссы $\delta = 0$.

В силу I положения функция $\varphi(\delta)$ должна иметь вид $\varphi(\delta) = \varphi(\delta^2)$. Из уравнения (XIV. 12) следует, что вероятность погрешности δ равна:

$$dN/N = \psi(\delta^2)\, d\delta. \qquad \text{(XIV. 13)}$$

Вид функции $\psi(\delta^2)$ можно вскрыть на примере стрельбы по мишени. Здесь случайной величиной является погрешность попадания в цель. Представим себе мишень в виде координатной плоскости y, z (рис. XIV. 5), причем начало координат 0 совпадает с точкой прицеливания, а точка попадания — с $M(y, z)$. Значения y и z соответствуют погрешности в каждом из двух измерений — по осям y и z. Тогда вероятность попадания в точку M означает вероятность того, что эта точка лежит в пределах примыкающего к ней прямоугольника, площадь которого равна $dydz$. Вероятность того, что точка M имеет координату y (с точностью до dy), равна $\psi(y^2)dy$, а координату z — $\psi(z^2)dz$. Вероятность того, что точка M имеет одновременно координаты y и z будет:

$$dp = \psi(y^2)\,\psi(z^2)\, dy\, dz, \qquad \text{(XIV. 14)}$$

так как координаты y и z независимы.

Наложим на мишень вторую координатную сетку η, ξ, которая получится при повороте прежней сетки вокруг начала координат до тех пор, пока ось ξ не пройдет через точку M, координаты которой теперь будут $(0, \xi)$. Расстояние от начала координат до точки M в старой системе равно $0M = \sqrt{y^2 + z^2}$, а в новой равно ξ. Следовательно: $\xi^2 = y^2 + z^2$.

В соответствии с уравнением (XIV. 14) можно записать для вероятности попадания в точку M при выстреле:

$$dp = \psi(0)\,\psi(\xi^2)\, d\eta\, d\xi = \psi(0)\,\psi(y^2 + z^2)\, d\eta\, d\xi. \qquad \text{(XIV. 15)}$$

Так как $dy\,dz = d\eta\,d\xi$, то $dp = \psi(0)\,\psi(y^2 + z^2)\,dy\,dz$. Из уравнений (XIV. 14) и (XIV. 15) следует:

$$\psi(y^2)\,\psi(z^2) = \psi(0)\,\psi(y^2 + z^2). \qquad \text{(XIV. 16)}$$

Функциональное уравнение (XIV. 16) может быть справедливо только при определенном виде функции ψ, который можно найти следующим образом. Введем новые переменные $u = y^2$ и $v = z^2$; тогда:

$$\psi(u)\,\psi(v) = \psi(0)\,\psi(u+v). \qquad \text{(XIV. 17)}$$

Так как u и v независимы, то мы можем придать величине v любое значение $v = k$, которое будем сохранять постоянным при изменении u:

$$\psi(u)\,\psi(k) = \psi(0)\,\psi(u+k). \qquad \text{(XIV. 18)}$$

Дифференцируя по переменной u при $v = k$, получим:

$$\psi'(u)\,\psi(k) = \psi(0)\,\psi'(u+k). \qquad \text{(XIV. 19)}$$

Деление (XIV. 19) на (XIV. 18) дает:

$$\psi'(u)/\psi(u) = \psi'(u+k)/\psi(u+k).$$

Это равенство показывает, что, как бы мы не изменяли аргумент u, прибавляя к нему какие угодно значения k, отношение, стоящее в левой части равенства, остается постоянным. Обозначим его через b. Тогда:

$$[\psi'(u)/\psi(u)]\,du = b\,du \qquad \text{или} \qquad \ln\psi(u) = bu + \ln c,$$

где c — константа интегрирования.

Запишем это уравнение в форме:

$$\psi(u) = \psi(y^2) = c\exp(by^2). \qquad \text{(XIV. 20)}$$

Так как согласно принятым нами положениям функция $\psi(y^2)$ должна быть убывающей, то $b < 0$. Введем вместо отрицательной константы существенно положительную постоянную σ с помощью равенства: $b = -1/2\sigma^2$. Тогда уравнение (XIV. 20) примет вид:

$$\psi(y^2) = c\exp(-y^2/2\sigma^2). \qquad \text{(XIV. 21)}$$

Постоянную интегрирования c можно определить с помощью уравнения (XIV. 13), которое, по существу, является нормировкой функции распределения как вероятности. Применяя уравнение (XIV. 21) к случайной величине, которую мы здесь изучаем, т. е. к погрешности физико-химических измерений, мы можем погрешность попадания при стрельбе y заменить погрешностью измерений δ, так как обе эти величины представляют собой случайные величины, подчиняющиеся общим законам вероятности. Из (XIV. 21) и (XIV. 13) получается:

$$\varphi(\delta) = \psi(\delta^2) = (1/N)\,dn/d\delta = c\exp(-\delta^2/2\sigma^2). \qquad \text{(XIV. 22)}$$

Введя новую переменную g: $\delta = g\sigma\sqrt{2}$, получим: $dn = Nc\sigma\times$ $\times\sqrt{2}\exp(-g^2)\,dg$. Переменная g, как и δ, может изменяться

в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Интегрирование дает:

$$\int_{n=0}^{N} dn = N = Nc\sigma\sqrt{2}\int_{g=-\infty}^{\infty}\exp(-g^2)\,dg = Nc\sigma\sqrt{2\pi},$$

так как $\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-g^2)\,dg = \sqrt{\pi}$.

Отсюда находим постоянную интегрирования: $c = 1/\sigma\sqrt{2\pi}$. Теперь уравнение (XIV.22) примет вид:

$$\varphi(\delta) = \psi(\delta^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp(-d\delta/2\sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp[-(X-\mu)^2/2\sigma^2]. \quad \text{(XIV.23)}$$

Это и есть знаменитая *формула Гаусса* для плотности вероятности случайных событий. Она применима к нормальному распределению (распределению Гаусса) случайных погрешностей *равноточных* измерений физических величин.

Входящий в формулу Гаусса параметр σ является важнейшей характеристикой генеральной совокупности случайных величин, в частности, погрешностей равноточных измерений. Можно показать, пользуясь уравнением Гаусса, что введенная нами ранее величина $\sigma = \lim_{n\to\infty} S_n$, названная генеральным стандартным отклонением, идентична с параметром σ, входящим в уравнения (XIV.10) и (XIV.23).

График функции $\varphi(X)$ нормального распределения (кривая Гаусса) приведен на рис. XIV.6, *а* и характеризуется симметрией относительно вертикальной линии, проходящей через точку максимума, которой отвечает $X = \mu$.

Рассмотрим основные свойства нормального распределения.

I. Пусть случайная величина X в уравнении (XIV.10) — результат измерения. Тогда $X - \mu = \delta = \Delta X_{сл}$ — случайная погрешность измерения и $\varphi(X) = (1/\sigma\sqrt{2\pi})\exp(-\Delta X_{сл}^2/2\sigma^2)$. Для двух результатов $X_1 = \mu + a$ ($\delta = a$) и $X_2 = \mu - a$ ($\delta = -a$) плотности вероятностей равны: $\varphi(X_1) = \varphi(X_2)$. Кроме того, $\int_{\mu}^{X_1}\varphi(X)\,dX = \int_{X_2}^{\mu}\varphi(X)\,dX$, т. е. вероятности p_1 и p_2 равных по значению, но обратных по знаку случайных погрешностей, равны. Иначе говоря, в нормальном законе заложен принцип симметрии функции $\varphi(X)$ и интеграла вероятностей относительно знака погрешностей.

II. Дифференцируя уравнение (XIV.10), легко найти условие максимума функции $\varphi(X)$: $d\varphi(X)/dX = 0$ при $X = \mu$. Это означает, что наиболее вероятным значением случайной величины, распределенной по нормальному закону, является значение, равное математическому ожиданию. Именно поэтому для

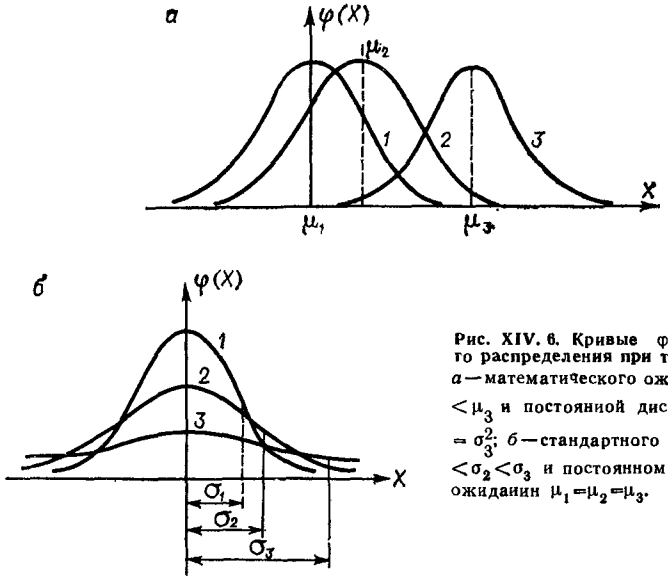


Рис. XIV. 6. Кривые $\varphi(X)$ нормального распределения при трех значениях: *а* — математического ожидания $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ и постоянной дисперсии $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$; *б* — стандартного отклонения $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ и постоянном математическом ожидании $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

дискретных нормально распределенных случайных величин, среднее арифметическое является наилучшей (наиболее вероятной) оценкой самой случайной величины.

III. Если результат многократного измерения распределен по нормальному закону, то вероятность сложного события, отвечающего нормальному распределению n-кратного результата $p_н$ можно найти как произведение отдельных вероятностей:

$$p_н = p_1 p_2 \dots p_n = \varphi(X_1)\Delta X_1 \varphi(X_2)\Delta X_2 \dots \varphi(X_n)\Delta X_n =$$

$$= \left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\right)^n \exp\left[-\frac{\Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 + \dots + \Delta X_n^2}{2\sigma^2}\right] \Delta X_1 \Delta X_2 \dots \Delta X_n.$$

Максимуму $p_н$ отвечает минимум показателя степени при exp, т. е. $\min \sum_{i=1}^{n} \Delta X_{i\,сл}^2$. Таким образом, закон нормального распределения включает принцип минимума квадратов отклонений или, как его часто называют, принцип наименьших квадратов.

IV. Условию $d^2\varphi(X)/dX^2 = 0$ отвечают равенства $X_1 = \mu + \sigma$ и $X_2 = \mu - \sigma$. Следовательно, на кривой Гаусса имеется две симметричных точки перегиба, отстоящих по оси абсцисс от математического ожидания на значение, равное стандартному отклонению.

V. Конкретный вид кривых нормального распределения случайной величины X однозначно определяется параметрами μ и σ. Для заданного σ и трех разных значений μ (рис. XIV. 6, *а*) кривые имеют идентичный вид и отличаются лишь положением абсциссы максимума кривой. При заданном μ значение пара-

метра σ определяет степень «размытости» кривой $\varphi(X)$. Чем больше значение σ (рис. XIV.6, *б*), тем больше рассеяние случайной величины.

XIV.8. НОРМИРОВАННОЕ СТАНДАРТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ. ФУНКЦИЯ ЛАПЛАСА

Если результаты измерений распределены по нормальному закону, и известны параметры распределения μ и σ, вероятность того, что единичный результат измерения заключен в заданном интервале $[X_1, X_2]$, вычисляется как определенный интеграл:

$$p\{X_1 \leqslant X < X_2\} = F(X_2) - F(X_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{X_1}^{X_2} \exp\left[-(X-\mu)^2/2\sigma^2\right] dX.$$

Интервал $[X_1, X_2]$ называется *доверительным интервалом*, а соответствующая ему вероятность p того, что результат не выпадает из данного интервала, называется *доверительной вероятностью* (обозначается p или α). Интеграл приведенного вида можно вычислить (путем разложения экспоненциальной функции в степенной ряд) с любой желаемой степенью точности. Однако табулирование функции $F(X)$ нормального распределения наталкивается на одну трудность: для каждой пары значений μ и σ нужна своя отдельная таблица.

Для преодоления этого затруднения введем новую величину U, связанную с X следующим соотношением: $U = (X-\mu)/\sigma = \Delta X/\sigma$. Очевидно, случайная величина U — мера рассеяния случайной величины X, выраженная в единицах ее стандартного отклонения. Естественно, что, если X и ΔX распределены по нормальному закону, то и величина U — тоже. Найдем параметры распределения новой переменной:

$$M(U) = M[(X-\mu)/\sigma] = (\mu-\mu)/\sigma = 0;$$

$$D(U) = D[(X-\mu)/\sigma] = (1/\sigma^2)\, D(X) = \sigma^2/\sigma^2 = 1; \quad \sigma(U) = |\sqrt{D(U)}| = 1.$$

Следовательно, $\sigma(U) = 1$. Тогда гауссовский закон нормального распределения в отношении величины U записывается в простой форме:

$$\varphi(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(X-\mu)^2/2\sigma^2\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(U^2/2). \qquad \text{(XIV.24)}$$

Это нормальное распределение с математическим ожиданием, равным нулю, и стандартным отклонением, равным единице, носит название *нормированного стандартного распределения*. Оно описывает все частные виды нормального распределения с любыми параметрами μ и σ. Поэтому сопряженные между собой критерии статистической оценки (доверительные интервал и вероятность) всех случайных величин могут быть сведены в единую таблицу. Обычно в этой таблице (табл. XIV.1) против

Таблица XIV. 1. **Значения функции Лапласа**

$$\Phi(U) = \left[\int_0^U \exp(-U^2/2)\, dU\right] \Big/ \sqrt{2\pi} = \alpha$$

U	$\Phi(U)$	U	$\Phi(U$	U	$\Phi(U)$
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	1,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	1,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	1,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0 45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,49966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984
0.70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

соответствующего значения U приведено значение интеграла вероятности, который носит название *функции (или интеграла) Лапласа* $\Phi(U)$ и задается соотношением:

$$\Phi(U_l) = F(U_l) - F(0) = p\{0 \leqslant U < U_l\} = p\{\mu \leqslant X < \mu + U\sigma\} =$$

$$= \int_0^U \varphi(U)\, dU = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U \exp(-U^2/2)\, dU.$$

Иными словами, функция Лапласа — вероятность пребывания случайной величины X в интервале от своего математического ожидания μ до $\mu + U\sigma$. Следовательно, величину U можно назвать *полушириной доверительного* интервала в единицах стандартного отклонения. (Полному симметричному интервалу отвечает ширина $2U\sigma$ — от $-U\sigma$ до $+U\sigma$). Поскольку интеграл вероятности в нормальном распределении обладает симметрией относительно знака при U, то:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-U}^{0} \exp(U^2/2)\, dU = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U \exp(U^2/2)\, dU,$$

и в частности:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{0} \exp(U^2/2)/dU = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp(U^2/2)\, dU = 0{,}5,$$

поскольку

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left[\int_{-\infty}^{0}\exp(-U^2/2)\,dU+\int_{0}^{\infty}\exp(-U^2/2)\,dU\right]=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-U^2/2)\,dU=F(\infty)=1.$$

В силу этого в табл. XIV.1 достаточно привести значения доверительных вероятностей $\alpha=\Phi(U)$ только для положительных значений U. Тогда для оценки вероятности того, что случайная погрешность отдельного измерения не выпадает из интервала $\pm U\sigma$ следует табличное значение α увеличить вдвое:

$$p\{\mu-U\sigma\leqslant X<\mu+U\sigma\}=2\alpha. \qquad \text{(XIV.25)}$$

Для асимметричного интервала, заданного неравными величинами $(-U_1)$ и $(+U_2)$ разного знака:

$$p\{\mu-U_1\sigma\leqslant X<\mu+U_2\sigma\}=\alpha_1+\alpha_2. \qquad \text{(XIV.26)}$$

Для одностороннего интервала, заданного двумя значениями и одного знака $(U_2>U_1)$:

$$p\{\mu+U_1\sigma\leqslant X<\mu+U_2\sigma\}=\alpha_2-\alpha_1. \qquad \text{(XIV.27)}$$

Напомним, что полученные выражения (XIV.25)—(XIV.27) справедливы в отношении единичных результатов измерений, т. е. определяют вероятность того, что любой (каждый) из результатов не выпадает из интервала $[\overline{X}-U_1\sigma,\ \overline{X}+U_2\sigma]$. (Лучшей оценкой математического ожидания в нормальном распределении является среднее арифметическое).

Оценка возможных погрешностей среднего результата должна проводиться с помощью параметра $\sigma(\overline{X})=\sigma/\sqrt{n}$; она имеет следующую форму:

$$p\left\{\mu-\frac{U\sigma}{\sqrt{n}}\leqslant\overline{X}<\mu+\frac{U\sigma}{\sqrt{n}}\right\}=2\alpha, \qquad \text{(XIV.28)}$$

которая констатирует факт сужения доверительного интервала при оценке случайной погрешности среднего результата в $\sqrt{n}$ раз по сравнению с единичным при той же доверительной вероятности.

Значения доверительной вероятности того, что случайная погрешность измерений при нормальном распределении результатов не превышает $\pm\sigma$, $\pm2\sigma$ и $\pm3\sigma$ равны 0,68; 0,95 и 0,997: их полезно запомнить.

XIV.9. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИИ НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАУССА — ЛАПЛАСА ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ

Тогда, когда у исследователя есть уверенность в том, что результаты измерений распределены по нормальному закону и известен генеральный параметр σ, оценка результатов измерений

с помощью статистических критериев не представляет трудности. Нормальный характер распределения доказывается путем построения специальных кривых — гистограмм, или с помощью особых критериев — Пирсона, Колмогорова и других. Генеральный параметр σ должен включаться в паспорт каждой аттестованной методики измерений (для разных уровней измеряемой величины).

С другой стороны, при наличии больших по объему выборок с $n \geqslant 30$ выборочный параметр S_n может служить хорошей оценкой генерального параметра σ. Существенно отметить, что при этом совсем не обязательно, чтобы все n результатов измерений относились к одному и тому же образцу — объекту измерений. Если имеется k серий измерений для k образцов сходной структуры и состава, каждый из которых измерен n_1, n_2, ..., n_k раз, можно рассчитать так называемый *средневзвешенный* или *генерализованный* параметр $S_{n,k}$:

$$S_{n,k} = \left[\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2 + \ldots + (n_k - 1) S_k^2}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k - k} \right]^{1/2}, \quad \text{(XIV. 29)}$$

где n_1, n_2, ... n_k — объем выборки (кратность измерений) по каждому из k образцов; S_1^2, S_2^2, ... S_k^2 — выборочные дисперсии измерений по каждому образцу.

При соблюдении условия $\left(\sum_{i=1}^{k} n_i \right) - k \geqslant 30$ и небольшом отличии выборочных дисперсий S_i^2 друг от друга (для количественной проверки этого условия служит так называемый *критерий Фишера*), параметр $S_{n,k}$ служит хорошей оценкой генерального параметра σ. Это открывает возможность оценки погрешностей с помощью *функций Гаусса — Лапласа*.

Пример 1. Среднее из ряда измерений методом Дю-Нуи поверхностного натяжения γ в водном растворе себациновой кислоты ($c = 0{,}001$ M, $t = 20\,^\circ\text{C}$) составляет 58,4 мН/м. Генеральное стандартное отклонение методики измерений $\sigma_\gamma = 0{,}6$ мН/м. Найти доверительную вероятность того, что единичный результат X измерений не выйдет за пределы $57{,}0 \geqslant X < 59{,}8$.

Решение. Найдем допустимые интервалы отклонений значений в обе стороны от среднего значения: $|\Delta X_1| = |\Delta X_2| = 59{,}8 - 58{,}4 = 58{,}4 - 57{,}0 = 1{,}4$. Отсюда: $|U_1| = |U_2| = \Delta X / \sigma_\gamma = 1{,}4/0{,}6 = 2{,}33$. Функция Лапласа $\Phi(U)$ для $U = 2{,}33$ равна $\alpha = 0{,}489$ (см. табл. XIV. 1). Отсюда окончательный ответ: $p\{57{,}0 \leqslant \gamma < 59{,}8\}$ мН/м $= 2\alpha = 0{,}978$.

Пример 2. При тех же исходных данных оценить вероятность того, что результат единичного измерения превзойдет значение 60 мН/м.

Решение. Поскольку нижний предел возможных значений не ограничен, можно записать: $\alpha_1 = p\{X < 58{,}4\} = 0{,}5$. Вероятности пребывания значения измеряемой величины в интервале $\{58{,}4 < X \leqslant 60\}$ соответствует $\Delta X = 60 - 58{,}4 = 1{,}6$ и $U = 1{,}6/0{,}6 =$

$= 2{,}66$. Поскольку $\Phi(U) = \alpha_2 = 0{,}495$, вероятность пребывания значения случайной величины во всем интервале $\{X \leqslant 60\} = \alpha_1 + \alpha_2 = 0{,}995$. Вероятность выпадения результата за этот интервал $p\{X > 60\}$ дополняет вероятность $\alpha_1 + \alpha_2$ до достоверного события и составляет малую величину: $p\{X > 60\} = 1 - p\{X \leqslant 60\} = 0{,}005$.

Пример 3. Генеральное стандартное отклонение при рефрактометрическом измерении показателей преломления на рефрактометре-сахариметре РПЛ-3 составляет $\sigma_n = 2 \cdot 10^{-4}$. Какие доверительные интервалы соответствуют доверительной вероятности $2\alpha = 0{,}95$ для единичного и среднего из десяти измерений показателя преломления? Можно ли на данном уровне доверительной вероятности $p = 0{,}95$ заметить наличие в воде 0,1 % (масс.) растворимой примеси, если в ее присутствии показатель преломления воды $\left(n_D^{20} = 1{,}3330\right)$ возрастает на $\Delta n_D^{20} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$?

Решение. Доверительной вероятности $p = 2\alpha = 0{,}95$ согласно табл. XIV.1 отвечает ширина доверительного интервала $\pm 2\sigma$. Следовательно, для единичного измерения показателя преломления полуширина доверительного интервала $|\Delta X_1| = |\Delta X_2| = 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. с вероятностью 0,95 результат не выпадает из интервала $[1{,}3326 \leqslant n_D^{20} < 1{,}3334]$. Стандартное отклонение среднего из десяти измерений $\sigma\left(\bar{n}_D^{20}\right) = \sigma/\sqrt{10} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$. С вероятностью $2\alpha = 0{,}95$ средний результат не выпадает из интервала $\bar{n}_D^{20} \pm 2\sigma\left(\bar{n}_D^{20}\right)$. Иначе говоря, доверительный интервал среднего существенно уже $p\{1{,}33287 \leqslant \bar{n}_D^{20} < 1{,}33313\} = 0{,}95$ (именно поэтому он приводится с большим числом знаков). Поскольку прирост показателя преломления Δn_D^{20} не превышает полуширины доверительного интервала для единичного измерения, примесь в концентрации 0,1 % при единичном измерении на уровне доверительной вероятности не обнаруживается. С другой стороны, отличие среднего результата десятикратного измерения показателя преломления воды от справочного значения на $\Delta \bar{n}_D^{20} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ нельзя считать случайным, поскольку на уровне доверительной вероятности 0,95 случайным распределением оправданы отклонения среднего значения, не превышающие $2\sigma\left(\bar{n}_D^{20}\right) = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, результат $\bar{n}_D^{20} = 1{,}3330 + 0{,}00025 = 1{,}33325$ следует считать не случайным, но, как принято говорить в математической статистике, *значимым*, т. е. вызванным определенной причиной.

Пример 4. Генеральное стандартное отклонение при измерении понижения температуры замерзания Δt с помощью термометра Бекмана составляет $\sigma_{\Delta t} = 0{,}003\,^{\circ}\mathrm{C}$. Сколько нужно криоскопических измерений, чтобы коэффициент вариации при определении среднего значения величины Δt на уровнях $X_1 = \Delta t_1 = 0{,}25\,^{\circ}\mathrm{C}$ и $X_2 = \Delta t_2 = 0{,}5\,^{\circ}\mathrm{C}$ не превышал 0,5 %?

Решение. Коэффициент вариации среднего значения $W(\bar{X})$ равен по определению: $W(\bar{X}) = \sigma(\bar{X})/\bar{X} \cdot 100\%$ (см. разд. XIV.6).

Отсюда найдем стандартное отклонение среднего для каждого уровня измеряемой величины: $\sigma(\bar{X}_1)=W(\bar{X})\cdot\bar{X}_1/100=1{,}25\cdot10^{-3}$ °C, $\sigma(X_2)=W(\bar{X})\cdot\bar{X}_2/100=2{,}5\cdot10^{-3}$ °C. Но стандартное отклонение среднего результата $\sigma(\bar{X})$ связано со стандартным отклонением единичного результата σ через кратность измерений n: $\sigma(\bar{X})=\sigma/\sqrt{n}$. Это позволяет найти n_1 и n_2:

$$n_1=[\sigma/\sigma(\bar{X}_1)]^2=[3\cdot10^{-3}/(1{,}25\cdot10^{-3})]^2=5{,}76;\quad n_1'=6;$$

$$n_2=[\sigma/\sigma(\bar{X}_2)]^2=[3\cdot10^{-3}/(2{,}5\cdot10^{-3})]^2=1{,}44;\quad n_2'=2.$$

Вместо нецелочисленных значений n_1 и n_2 следует взять в качестве наилучшей оценки ближайшие большие целые числа (n_1' и n_2').

Пример. 5. Среднее из ряда измерений э. д. с. гальванического элемента равно 0,674 В. Генеральное стандартное отклонение измерений не превышает 0,003 В. Полагая, что отклонение любого единичного результата, которое реализуется с вероятностью $p<0{,}003$, происходит вследствие значимой причины — промаха, оценить, можно ли считать промахом частный результат $E=0{,}693$ В.?

Решение. Назовем появление каждого из результатов *событием.* Тогда каждое из событий, вероятность которого $\beta<0{,}003$, можно рассматривать как значимое, т. е. не случайное. Величину β называют *уровнем значимости.* Дополняющая ее до единицы вероятность $2\alpha=1-\beta$ — доверительная вероятность. Все события, реализуемые с вероятностью, не большей $2\alpha=1-\beta$ — следствие закономерных колебаний случайной величины. Все события, реализуемые с вероятностью, меньшей β — значимые. Их появление не оправдано случаем.

Доверительной вероятности $2\alpha=1-\beta=0{,}997$ отвечает размах колебаний случайной величины около среднего $\pm3\sigma_E$ (для случая нормального распределения). Полуширина доверительного интервала единичного измерения в нашем примере равна $|\Delta E|=3\sigma_E=0{,}009$ В. Отклонение результата E от среднего составляет $\Delta E=E-\bar{E}=0{,}693-0{,}674=0{,}019>3\sigma_E$. Следовательно, результат E можно считать промахом и не принимать в расчет при вычислении среднего арифметического и стандартного отклонения серии измерений.

XIV. 10. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТЬЮДЕНТА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОЦЕНКЕ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В практике статистических исследований и при обработке результатов измерений достаточно распространена ситуация, когда случайная величина имеет заведомо близкое к нормальному распределение, но представляющая ее выборочная совокупность имеет малый объем, т. е. не является достаточно представительной. Поскольку при этом генеральные параметры не могут быть

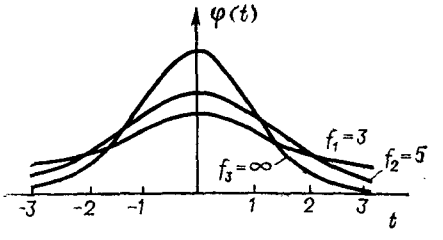


Рис. XIV.7. Вид кривых плотности вероятности $\varphi(t)$ для распределения Стьюдента при трех значениях числа степеней свободы.

надежно оценены, возникает необходимость статистической оценки по выборочным параметрам.

В основе статистических оценок нормально распределенных случайных величин по выборочным параметрам лежит *распределение Стьюдента*, связывающее три важнейших характеристики выборочной совокупности — ширину доверительного интервала, соответствующую ему доверительную вероятность и объем выборки n (или число степеней свободы выборки $f = n - 1$*). Применение распределения Стьюдента для оценки неизвестного среднего μ нормальной случайной величины основано на следующем. Пусть $X_1, X_2, \ldots, X_n$ — независимые результаты измерений величины X с неизвестными параметрами μ и σ. Вычислим соответствующие выборочные параметры $\overline{X}_n$ и S_n^2 и составим дробь, обозначив ее через t:

$$t = (\overline{X}_n - \mu)/S_n.$$

Распределение величины t по $f = n - 1$ степеням свободы носит название распределения Стьюдента. Сравним его с распределением Лапласа. Если $U_{\overline{X}}$ — мера отклонения среднего результата измерений от математического ожидания μ в единицах генерального стандартного отклонения среднего $\sigma(\overline{X})$, то *коэффициент Стьюдента* $t_{\overline{X}}$ — аналогичная мера в единицах выборочного стандартного отклонения среднего результата:

$$U_{\overline{X}} = (\overline{X}_n - \mu)/\sigma(\overline{X}) = \Delta X_{\overline{X}} \sqrt{n}/\sigma; \quad t_{\overline{X}} = (\overline{X}_n - \mu)/S(\overline{X}) = \Delta X_{\overline{X}} \sqrt{n}/S_n.$$

Приведенные равенства по сути дела являются математическими определениями нормированных аргументов U и t функций Лапласа и Стьюдента. Их сопоставление показывает, что величины U и t не равны, ибо $S_n \neq \sigma$. Но $t \underset{n\to\infty}{\to} U$ аналогично тому, как $S_n \to \sigma$ при $n \to \infty$.

Вид кривых плотности вероятности $\varphi(t)$ для трех разных значений f приведен на рис. XIV.7. Для $f = \infty$ кривая $\varphi(t)$ совпадает с кривой нормированного распределения Лапласа (см. рис. XIV.6, *б*). Для выборок конечного объема n кривая $\varphi(t)$ идет более полого, ниже соответствующей гауссовой кривой, но также асимптотически приближаясь к оси абсцисс при больших значениях $|t|$. Это означает, что при одинаковой ширине доверительного интервала доверительная вероятность, оцененная по Стьюденту, всегда меньше доверительной вероятности распреде-

* Если между отдельными элементами выборки существуют связи $f \neq n - 1$. В общем случае $f = n - k$, где k — число связей (уравнений) между элементами выборочной совокупности.

Таблица XIV.2. **Коэффициенты t распределения Стьюдента**

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность 2α						
	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99	0,995	0,999
1	3,08	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,62
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,94
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,69	8,61
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,44
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	4,32
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	4,22
14	1,34	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	4,14
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	4,07
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	4,02
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,97
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,92
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,83
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83	3,14	3,82
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,79
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81	3,10	3,77
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,75
25	1,32	1,71	2,06	2,48	2,79	3,08	3,73
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,71
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77	3,06	3,69
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,67
29	1,31	1,70	2,04	2,46	2,76	3,04	3,66
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,46
120	1,29	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
	1,28	1,66	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

ления Гаусса — Лапласа. При этом, чем меньше объем выборочной совокупности, тем больше разница в оценках двух типов. Меньшая надежность (доверительная вероятность) оценок по Стьюденту — своеобразная плата за недостаточность информации о генеральной совокупности.

Из других свойств t-распределения отметим симметрию плотности $\varphi(t)$ и интеграла вероятности относительно знака аргумента t:

$$\varphi(t) = \varphi(-t); \quad \int_{-t}^{0} \varphi(t)\,dt = \int_{0}^{t} \varphi(t)\,dt.$$

Аналитический вид функций $F(t^0)$ и $\varphi(t)$ сложен и громоздок, и мы ограничимся тем, что приведем таблицу коэффициен-

тов Стьюдента t при заданной доверительной вероятности 2α для числа степеней свободы $f = n - 1$ (табл. XIV. 2). Величина вероятности α относится к односторонним оценкам типа:

$$\alpha = p\{\mu \leqslant X < \mu + tS_n\} = p\{\mu - tS_n \leqslant X < \mu\}.$$

Доверительная оценка среднего результата по Стьюденту для двустороннего интервала имеет вид:

$$p\{\mu - tS_n/\sqrt{n} \leqslant \bar{X} < \mu + tS_n/\sqrt{n}\} = 2\alpha. \qquad \text{(XIV. 30)}$$

Если возникает необходимость доверительной оценки единичного результата малопредставительной выборки, та же доверительная вероятность должна быть соотнесена с двухсторонним интервалом шириной $\pm tS_n$:

$$p\{\mu - tS_n \leqslant X < \mu + tS_n\} = 2\alpha.$$

Оценки остальных типов (для разнозначных и однозначных асимметричных интервалов t_1S_n и t_2S_n) аналогичны подобным оценкам, применяемым в распределении Гаусса — Лапласа.

Ниже приведено несколько примеров применения t-распределения к оценке погрешностей измерений.

Пример 1. Шестикратное измерение pH раствора со стеклянным электродом привело к следующим значениям:

№ измерения	1	2	3	4	5	6
pH	2,87	2,84	2,89	2,86	2,89	2,87

Определить, какова вероятность отклонения среднего из шести и единичного результата измерений pH от математического ожидания на величину более чем 0,03 единиц pH.

Решение. Обозначим $\text{pH} = X$ и найдем $\bar{X}_6 = 2{,}87$; $S_6^2 = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$; $S_6 = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$. Коэффициенты Стьюдента для единичного результата и среднего из шести равны соответственно:

$$t = \Delta X/S_n = 0{,}03/(1{,}9 \cdot 10^{-2}) = 1{,}58;$$

$$t_{\bar{X}} = \Delta X\sqrt{n}/S_n = 0{,}03 \cdot 2{,}45/(1{,}9 \cdot 10^{-2}) = 3{,}87.$$

Из табл. XIV. 2 найдем доверительные вероятности 2α по Стьюденту для вычисленных значений t и $t_{\bar{X}}$ и $f = n - 1 = 5$:

$$p\{2{,}84 \leqslant X < 2{,}90\} = 0{,}82; \quad 1 - p = 0{,}18;$$

$$p\{2{,}84 \leqslant \bar{X}_6 < 2{,}90\} = 0{,}99; \quad 1 - p = 0{,}01.$$

Таким образом, вероятность отклонения единичного результата от среднего больше чем на 0,03 единиц pH вполне ощутима и равна 0,18; для среднего результата вероятность отклонения большего 0,03 единиц pH, мала и составляет 0,01.

Пример 2. Среднее из девяти измерений давления паров воды над раствором карбамида (мочевины) при 20 °C равно 2,02 кПа. Выборочное стандартное отклонение измерений $S_8 = 0{,}04$ кПа. Определить ширину доверительного интервала для

среднего из девяти и единичного измерения, отвечающего 95 %-й доверительной вероятности.

Решение. Коэффициент Стьюдента t для $2\alpha = 0{,}95$ и $f = 8$ в соответствии с табл. XIV.2 равен 2.31. Учитывая, что $t_{\overline{X}} = \Delta X_{\overline{X}} \sqrt{n}/S_n$ и $t = \Delta X/S_n$, найдем:

$$\Delta X_{\overline{X}} = t_{\overline{X}} S_n/\sqrt{n} = 2{,}31 \cdot 0{,}04/\sqrt{9} = 0{,}03;$$

$$\Delta X = tS_n = 2{,}31 \cdot 0{,}04 = 0{,}09,$$

где $\Delta X_{\overline{X}}$ и ΔX — полуширина доверительного интервала для среднего из девяти и единичного измерений.

Окончательно получаем:

$$p\{1{,}99 \leqslant \overline{X}_8 < 2{,}05\} = 0{,}95; \quad p\{1{,}93 \leqslant X < 2{,}11\} = 0{,}95.$$

XIV. 11. ВЫБРАКОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Пусть среди результатов измерений $X_1, X_2, \ldots, X_n$ имеется один или несколько, сильно отличающихся от среднего значения $\overline{X}_n$. Тогда закономерна постановка вопроса о том, не являются ли эти результаты следствием *промаха* в работе? Иными словами, необходимо решить следующую статистическую задачу: в какой мере появление отдельных результатов в выборке конечного объема оправдано случайным характером распределения погрешностей?

Решение этой задачи зависит, с одной стороны, от характера распределения (распределения Гаусса, Стьюдента и т. д.), а с другой — от выбранного *уровня значимости*. Напомним, что уровнем значимости β называют максимальную вероятность того, что некоторое событие (отдельный результат измерений) происходит не по случайной причине. Все события, реализуемые с вероятностями $p_{зн} < \beta$, считают не случайными, но значимыми. Поскольку уровень значимости β дополняет доверительную вероятность 2α (по Лапласу или по Стьюденту) до 1, следует считать, что все события, реализуемые с вероятностью $p_д > 2\alpha$, значимы на уровне значимости β.

Что касается характера распределения, то для выборок конечного объема из результатов измерений логично использовать t-распределения. С другой стороны, выбор β оставляет место для некоторого субъективного произвола и определяется утилитарными соображениями. Когда конечная цель измерения неизвестна, выбор того или иного значения β определяется степенью строгости или критичности исследователя к получаемым им результатам. Чем более низкий уровень значимости выбирает исследователь, тем меньшую долю результатов он ставит под сомненье. Но оценка значения выборочного стандартного отклонения при этом ухудшается, поскольку для его расчета используются и сильно отклоняющиеся от среднего значения. Чем больше выборка по объему, тем в большей мере оправдано по-

Таблица XIV.3. **Критические значения максимального относительного отклонения** $\tau_{кр} = (X_{кр} - \overline{X})/S_n = f(\beta, n)$

Объем выборки n	Уровень значимости β				Объем выборки n	Уровень значимости β			
	0,10	0,05	0,025	0,01		0,10	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	15	2,33	2,49	2,64	2,80
4	1,65	1,69	1,71	1,72	16	2,35	2,52	2,67	2,84
5	1,79	1,87	1,92	1,96	17	2,38	2,55	2,70	2,87
6	1,89	2,00	2,07	2,13	18	2,40	2,58	2,73	2,90
7	1,97	2,09	2,18	2,27	19	2,43	2,60	2,75	2,93
8	2,04	2,17	2,27	2,37	20	2,45	2,62	2,78	2,96
9	2,10	2,24	2,35	2,46	21	2,47	2,64	2,80	2,98
10	2,15	2,29	2,41	2,54	22	2,49	2,66	2,82	3,01
11	2,19	2,34	2,47	2,61	23	2,50	2,69	2,84	3,03
12	2,23	2,39	2,52	2,66	24	2,52	2,70	2,86	3,05
13	2,26	2,43	2,56	2,71	25	2,54	2,72	2,88	3,07
14	2,30	2,46	2,60	2,76					

явление в ней сильно отклоняющихся от среднего результатов. Обычно для выборок небольшого объема ($n \leqslant 10$) выбирают $\beta = 0{,}05$. Для больших выборок можно выбирать $\beta = 0{,}025$ или $\beta = 0{,}01$.

Выражение для оценки *критических значений* результатов измерений, начиная с которых можно проводить выбраковку, имеет вид:

$$\tau_{кр} = |X_{кр} - \overline{X}|/S_n = \Delta X_{кр}/S_n = f(\beta, n), \qquad \text{(XIV. 31)}$$

где $\tau_{кр}$ — критический параметр, идентичный коэффициенту Стьюдента t, но выраженный не через доверительную вероятность 2α, а через дополнительную к ней величину β и объем выборки n.

Максимально допустимые отклонения $\tau_{кр}$ в зависимости от β и n приведены в табл. XIV. 3.

Пример. При определении вязкости жидкостей с помощью вискозиметра Убеллоде измеряют время истечения определенной порции жидкости через капилляр. Аналогичные измерения проводят для стандартной жидкости и, считая время истечения пропорциональным вязкости, находят вязкость исследуемой жидкости.

Десятикратное измерение времени истечения жидкости [смесь амиловый спирт — гексан 1 : 9 (по об.)] привело к следующим результатам:

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_i, с	65,3	64,3	65,0	63,8	64,8	64,9	67,4	64,4	65,3	63,8

Провести выбраковку результатов измерений на уровне значимости $\beta = 0{,}05$, оценить средний результат и стандартное отклонение.

Решение. Обозначим $t = X$ и найдем $\overline{X}_{10}$ и S_{10}: $\overline{X}_{10} = 64{,}9$; $S_{10} = 1{,}03 \approx 1$. Согласно табл. XIV.3 для $\beta = 0{,}05$ и $n = 10$

$\tau_{кр} = 2{,}29$. Критическая полуширина интервала $\Delta X_{кр} = \tau_{кр} S_n = 2{,}4$. Следовательно, все результаты, лежащие за пределом $64{,}9 \pm 2{,}4$ можно выбраковывать. Из приведенной выборки лишь результат $X_7 = 67{,}4$ выпадает за допустимый интервал $\{62{,}5 \leqslant X_i < 67{,}3\}$, т. е. может быть, не принят во внимание при расчете среднего и стандартного отклонений. Естественно, что при этом среднее изменится, а стандартное отклонение уменьшится: $\bar{X}_9 = 64{,}55$; $S_9 = 0{,}6$.

Пользуясь найденными параметрами, представим в стандартной форме результат измерений (после выбраковки):

$$64{,}55 - 0{,}6 \cdot 2{,}3 \leqslant X < 64{,}55 + 0{,}6 \cdot 2{,}3 \quad (\text{для } p = 0{,}95); \quad n = 9; \quad t = 2{,}3;$$

$$64{,}55 - \frac{0{,}6 \cdot 2{,}3}{3} \leqslant \bar{X} < 64{,}55 + \frac{0{,}6 \cdot 2{,}3}{3} \quad (\text{для } p = 0{,}95); \quad n = 9; \quad t = 2{,}3;$$

или:

$$X = 64{,}55 \pm 1{,}4 \; (p = 0{,}95): \quad n = 9; \quad t = 2{,}3;$$

$$\bar{X}_9 = 64{,}55 \pm 0{,}45 \; (p = 0{,}95): \quad n = 9: \quad t = 2{,}3.$$

XIV. 12. КОСВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ. ПОГРЕШНОСТЬ ФУНКЦИЙ ОДНОГО И НЕСКОЛЬКИХ АРГУМЕНТОВ

Косвенными принято называть измерения, результат которых находится не прямым измерением, а путем расчета с помощью конкретных функциональных зависимостей, аргументы которых находят прямым измерением. Так, при определении температуры газовым термометром ее оценивают, исходя из соотношения $T = pV/nR$, где p и V — давление и объем; n — число моль газа в термометре; R — газовая постоянная, известная с большой точностью. Значения p, V и n измеряют непосредственно с определенной точностью, а погрешность в их измерении в конечном счете определяет погрешность оценки температуры: $T = f(p, V, n)$; $\sigma_T = \varphi(\sigma_p, \sigma_V, \sigma_n)$.

Константу равновесия химического процесса $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ в концентрационном приближении можно запись в форме:

$$K_c = [\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d / [\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b,$$

где величины в квадратных скобках — символы равновесных концентраций, a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты процесса.

Погрешность в оценке K_c определяется значением погрешностей измерения каждого из аргументов [A], ..., [D].

В общем виде *первая (прямая) задача общей теории погрешностей* формулируется следующим образом: если известны стандартные отклонения σ_{X_i} измерения отдельных аргументов X_i и вид функции $Y = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$, чему равно стандартное отклонение функции — σ_Y =?

Для решения этой задачи привлекается аппарат дифференциального исчисления. Его применение основано на следующем предположении: если абсолютные погрешности σ_{X_i} достаточно малы в сравнении со значениями самих величин X_i, а функция f

непрерывна во всей области измерений, то абсолютная погрешность σ_Y тоже мала. Поэтому, если величины σ_{X_i} рассматривать как малые приращения аргументов dX_i, соответствующая погрешность σ_Y примет вид dY, а связь между ними определяется соотношением:

$$Y + dY = f[(X_1 + dX_1), (X_2 + dX_2), \ldots, (X_n + dX_n)].$$

В частном случае для функции одного переменного $Y = f(X)$ справедливо:

$$Y + dY = f(X + dX). \qquad \text{(XIV. 32)}$$

Разложив (XIV. 32) в ряд Тейлора, получим:

$$Y + dY = f(X) + f'(X)\,dX + f'(X)\,d^2X/2! + \ldots + f^n(X)\,d^nX/n!$$

Ограничиваясь в правой части разложения двумя членами в виду того, что члены, содержащие d^2X, d^3X и т. д., существенно меньше двух первых, найдем:

$$Y + dY = f(X) + f'(X)\,dX.$$

С учетом $Y = f(X)$, окончательно:

$$dY = f'(X)\,dX. \qquad \text{(XIV. 33)}$$

Учитывая, что в выражениях (XIV. 32) и (XIV. 33) дифференциалы dY и dX есть мера стандартных отклонений σ_Y и σ_X, запишем соотношение, связывающее дисперсии случайных величин Y и X в форме:

$$\sigma_Y^2 = [df(X)/dX]^2\,\sigma_X^2. \qquad \text{(XIV. 34)}$$

Обобщая выражение (XIV. 34) на функцию нескольких переменных $Y = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$, можно получить общее выражение для связи дисперсии и стандартного отклонения функции с дисперсиями и стандартными отклонениями отдельных аргументов:

$$\sigma_Y^2 = [(\partial f/\partial X_1)\,\sigma_{X_1}]^2 + [(\partial f/\partial X_2)\,\sigma_{X_2}]^2 + \ldots + [(\partial f/\partial X_n)\,\sigma_{X_n}]^2; \qquad \text{(XIV. 35)}$$

$$\sigma_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} [(\partial f/\partial X_i)\,\sigma_{X_i}]^2}. \qquad \text{(XIV. 36)}$$

Для относительного стандартного отклонения функции одного аргумента $\sigma_{r,Y}$ из (XIV. 33) следует:

$$\sigma_{r,Y} = \sigma_Y/Y = dY/Y = [f'(X)/f(X)]\,dX = d\ln f(X). \qquad \text{(XIV. 37)}$$

Обобщая (XIV. 37) на функцию нескольких аргументов, получим с учетом (XIV. 36):

$$\sigma_{r,Y} = \sigma_Y/Y = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} [(\partial \ln f/\partial X_i)\,\sigma_{X_i}]^2}. \qquad \text{(XIV. 38)}$$

Отметим, что формулы (XIV. 35)—(XIV. 38) сохраняют свой вид при переходе от оценок, выраженных через генеральные па-

раметры σ_{X_i} и σ_Y, к оценкам, выраженным через выборочные параметры S_{X_i} и S_Y. При этом корректной оценкой доверительного интервала для среднего значения $\bar{Y}$, а именно: $\bar{Y} \pm tS_n/\sqrt{n}$, следует считать оценку по Стьюденту для заданной доверительной вероятности 2α и числа степеней свободы $f_i = n_i - 1$ для аргумента с минимальным объемом выборки n_i.

Рассмотрим отдельные частные случаи. Для функции вида $Y = X_1 \pm X_2$ $\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2$ — в полном согласии со свойствами дисперсии. Вообще говоря, для всех функций вида $Y = \alpha X_1 + \beta X_2 + \ldots + \omega X_n$:

$$\sigma_Y^2 = \alpha^2\sigma_{X_1}^2 + \beta^2\sigma_{X_2}^2 + \ldots + \omega^2\sigma_{X_n}^2. \qquad \text{(XIV. 39)}$$

Это равенство, прямо вытекающее из свойств дисперсии, можно трактовать как принцип аддитивности дисперсий независимых случайных величин (погрешностей).

Для функций вида произведение-частное, в которых все аргументы входят в степени 1 или —1, $Y = X_1X_2 \ldots X_k/X_lX_m \ldots X_t$, относительное стандартное отклонение $\sigma_{r,Y}$ выражается как:

$$\sigma_{r,Y} = \sqrt{(\sigma_{X_1}/X_1)^2 + (\sigma_{X_2}/X_2)^2 + \ldots + (\sigma_{X_n}/X_n)^2} =$$

$$= \sqrt{\sigma_{r,X_1}^2 + \sigma_{r,X_2}^2 + \ldots + \sigma_{r,X_n}^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \sigma_{r,X_i}^2}. \qquad \text{(XIV. 40)}$$

Это означает, что для функций указанного вида аддитивны относительные стандартные отклонения.

В более общем случае для функций вида $Y = X_1^\alpha X_2^\beta \ldots X_n^\omega$, где α, β, ..., ω — любые действительные числа, справедливо соотношение:

$$\sigma_{r,Y}^2 = \alpha^2\sigma_{r,X_1}^2 + \beta^2\sigma_{r,X_2}^2 + \ldots + \omega\sigma_{r,X_n}^2. \qquad \text{(XIV. 41)}$$

Пример 1. При измерении температуры газовым термометром получены следующие значения давления, объема и количества вещества: $V = 1000$ см^3 (0,001 м^3); $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па; $n = 0{,}0445$ моль. Соответствующие стандартные отклонения составляют: $\sigma_V = 1$ см^3; $\sigma_p = 10^2$ Па; $\sigma_n = 9 \cdot 10^{-5}$ моль. Рассчитать значение температуры, абсолютное и относительное стандартное отклонение при оценке температуры газовым термометром.

Решение. Приняв $R = 8{,}317$ Дж/моль·К, найдем:

$$T = pV/nR = 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}/4{,}45 \cdot 10^{-2} \cdot 8{,}317 = 273{,}75 \text{ К},$$

что близко к температуре плавления льда при нормальных условиях.

Для расчета погрешности $\sigma_{r,T}$ воспользуемся формулой (XIV. 40), для чего перейдем к относительным стандартным отклонениям: $\sigma_{r,V} = 0{,}001$; $\sigma_{r,p} = 0{,}001$; $\sigma_{r,n} = 0{,}002$. Отсюда:

$$\sigma_{r,T} = \sqrt{1 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-6}} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

(σ_R принято равным нулю, поскольку эта величина известна с большой точностью). Через величину $\sigma_{r,T}$ найдем абсолютную погрешность: $\sigma_T = \sigma_{r,T} = 0{,}685 \approx 0{,}7$ К.

Следовательно, с доверительной вероятностью (по Лапласу) 0,95 для единичного определения температуры можно записать:

$$p\{273{,}75 - 1{,}35 \leqslant T < 273{,}75 + 1{,}35\} = p\{272{,}4\ \text{К} \leqslant T < 275{,}1\ \text{К}\} = 0{,}95.$$

Пример 2. Для определения константы равновесия реакции комплексообразования в растворе, протекающей по схеме:

$$Me^{2+} + 2HX \rightleftarrows MeA_2 + 2H^+,$$

измеряют оптическую плотность D окрашенного комплекса MeA_2 и равновесное значение pH. Молярный коэффициент погашения ε_λ измерен в независимом опыте и равен 10^4. Исходная концентрация металла в растворе c^0_{Me}, определенная комплексонометрически, равна $5 \cdot 10^{-5}$ M, исходная концентрация комплексующего реагента c^0_{HX}, определенная потенциометрическим титрованием, равна 0,01 M, константа диссоциации реагента $K_{д,\,HX} = 10^{-10}$. Равновесное значение pH = 4,00, оптическая плотность комплекса $D = 0{,}40$ в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см. Соответствующие погрешности измерений равны:

$$\sigma_{r,\,c^0_{Me}} = 0{,}02;\quad \sigma_{r,\,c^0_{HA}} = 0{,}01;\quad \sigma_{pH} = 0{,}05;\quad \sigma_D = 0{,}01;\quad \sigma_l = 0{,}01;\quad \sigma_{r,\,\varepsilon_\lambda} = 0{,}05.$$

Определить концентрационную константу равновесия K_c и оценить погрешность ее измерения. В расчетах принять, что вкладом иных форм существования металла в растворе, помимо незакомплексованного иона Me^{2+} и комплекса MeA_2, можно пренебречь.

Решение. Запишем выражение для константы равновесия в форме:

$$K_c = [MeA_2]\,[H^+]^2/[Me^{2+}]\,[HA]^2.$$

Поскольку $pH \ll pK_{д,\,HA}$, долей диссоциированной формы реагента A^- в растворе можно пренебречь. Кроме того, ввиду несоизмеримости c^0_{Me} и c^0_{HA}, можно не учитывать убыль концентрации реагента за счет комплексообразования, т. е. считать $[HA] = c^0_{HA}$. Обозначим $[MeA_2]$ — равновесную концентрацию комплекса — через $c_к$. Тогда равновесная концентрация незакомплексованного металла равна $[Me^{2+}] = c^0_{Me} - c_к$. Примем $[H^+] = h = 10^{-pH}$ и запишем выражение для константы в виде:

$$K_c = c_к h^2/(c^0_{Me} - c_к)\,c^{0\,2}_{HA}.$$

Из фотометрических данных найдем $c_к = D/\varepsilon_\lambda l = 4 \cdot 10^{-5}$, откуда: $[Me^{2+}] = c^0_{Me} - c_к = 1 \cdot 10^{-5}$ и $K_c = 4 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-4})^2/10^{-5} \times \times (0{,}01)^2 = 4 \cdot 10^{-4}$.

Относительное стандартное отклонение $\sigma_{r,\,K_c}$ как функции найдем, используя аддитивность относительных дисперсий четырех аргументов: $c_к$, $h = 10^{-pH}$, c^0_{HA} и $[Me^{2+}] = c^0_{Me} - c_к$ [формула (XIV. 41)]:

$$\sigma^2_{r,\,K_c} = \sigma^2_{r,\,c_к} + \sigma^2_{r,\,[Me^{2+}]} + 2^2\sigma^2_{r,\,h} + 2^2\sigma^2_{r,\,c^0_{HA}}.$$

Для этого вычислим последовательно каждую из четырех дисперсий. Поскольку $c_к = D/\varepsilon_\lambda l$, то:

$$\sigma^2_{r,\,c_к} = \sigma^2_{r,\,A} + \sigma^2_{r,\,\varepsilon_\lambda} + \sigma^2_{r,\,l} = (0{,}01/0{,}4)^2 + (0{,}05)^2 + (0{,}01/1)^2 = 3{,}2 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда:

$$\sigma_{r,\,c_к} \cong 5{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ и } \sigma_{c_к} \cong 2{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Так как мы приняли $h = 10^{-pH}$, можно записать $\ln h = -pH \cdot \ln 10$. Отсюда следует: $\sigma_{r,\,h} = 2{,}3\sigma_{pH} = 0{,}115$.

Для величины $[Me^{2+}]$ найдем сначала абсолютное стандартное отклонение:

$$\sigma_{[Me^{2+}]} = \sqrt{\sigma^2_{c^0_{Me}} + \sigma^2_{c_к}} = \sqrt{\left(\sigma_{r,\,c^0_{Me}} c^0_{Me}\right)^2 + \sigma^2_{c_к}} =$$

$$= \sqrt{(0{,}02 \cdot 5 \cdot 10^{-5})^2 + (2{,}3 \cdot 10^{-6})^2} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Относительное стандартное отклонение в оценке концентрации незакомплексованного металла достигает большого значения (25 %):

$$\sigma_{r,\,[Me^{2+}]} = \sigma_{[Me^{2+}]}/[Me^{2+}] = 0{,}25,$$

так как $[Me^{2+}]$ определяется как малая разность.

Окончательно, для относительной погрешности оценки константы равновесия $\sigma_{r,\,K_c}$ имеем:

$$\sigma_{r,\,K_c} = \sqrt{3{,}2 \cdot 10^{-3} + (2 \cdot 0{,}115)^2 + (0{,}25)^2 + (2 \cdot 0{,}01)^2} = 0{,}35\ (35\ \%).$$

Фактически погрешности в оценке констант равновесий в многокомпонентных системах могут достигать и существенно больших значений. Это связано, в частности, с принятием различных упрощающих предположений и неучетом процессов, сопровождающих основное взаимодействие. Так, в рассмотренном примере заведомо не учтен факт образования монолигандного комплекса MeA^+, который сосуществует с комплексом MeA_2 в достаточно широком интервале условий. Кроме того, во многих конкретных системах следует принимать в расчет гидролиз, многоядерное комплексообразование и иные побочные процессы.

В заключение отметим, что константы равновесия сложных процессов, для расчета которых необходимы данные о равновесных концентрациях (или активностях) ряда компонентов, всегда вычисляются с существенно большими погрешностями, чем сами

концентрации. Поэтому лишены разумных оснований попытки оценивать константы равновесия с точностью до процентов. Необходимо ясно сознавать, что меры точности в оценке аналитических концентраций и констант равновесия многокомпонентных равновесий существенно различны. При оценке констант равновесия таких процессов погрешности достигают в лучшем случае десятков, в худшем — сотен процентов. Поэтому значение констант равновесия следует приводить с заведомым округлением до одной-двух значащих цифр или, используя логарифмическую шкалу pK, ($\lg\beta$) — округлять до 0,1 единиц pK ($\lg\beta$).

XIV. 13. ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Вторая, или *обратная, задача общей теории погрешностей* формулируется следующим образом. Пусть $\sigma_{r,Y}$ — предельно допустимая погрешность оценки функции $Y = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$. Какие погрешности $\sigma_{r,X}$, σ_{r,X_2}, ..., σ_{r,X_n} допустимы при измерении отдельных аргументов, чтобы $\sigma_{r,Y}$ не превзошло заданного предельного значения $\sigma_{Y,\max}$. Предположим, что дисперсия $\sigma^2_{r,Y}$ функции Y имеет вид многочлена, члены которого пропорциональны относительным дисперсиям аргументов:

$$\sigma^2_{r,Y} = a_1\sigma^2_{r,X_1} + a_2\sigma^2_{r,X_2} + \ldots + a_n\sigma^2_{r,X_n},$$

где $a_1, a_2, \ldots, a_n$ — коэффициенты, определяемые конкретным видом частных производных $\partial \ln f/\partial X_i$.

Очевидно, что, задавшись величиной $\sigma_{r,Y}$ или $\delta_{y,\max}$ и определив коэффициенты a_i, мы не можем найти все n величин σ_{r,X_i} из одного уравнения. Поэтому обычно на зависимость $Y = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ накладывают дополнительные ограничения. Наиболее простое и практически оправданное решение задачи состоит в принятии так называемого *принципа равных влияний*, согласно которому вклады слагаемых $a_i\sigma^2_{X_i}$ в дисперсию функции равны. Отсюда вытекает:

$$a_1\sigma^2_{r,X_1} = a_2\sigma^2_{r,X_2} = \ldots a_n\sigma^2_{r,X_n} = \sigma^2_{r,Y}/n,$$

что позволяет рассчитывать все погрешности отдельных аргументов:

$$\sigma_{r,X_i} = \sigma_{r,Y}/\sqrt{a_i n}. \qquad \text{(XIV. 42)}$$

Пример. Константа скорости реакции второго порядка (k_2): $A + B \rightarrow C + D$ для условий, когда исходные концентрации равны ($c^0_A = c^0_B = a$), может быть вычислена из соотношения

$$k_2 = X/[a(a - X)t],$$

где X — концентрация продуктов реакции в момент времени t.

С какой погрешностью $\sigma_{r,a}$, $\sigma_{r,X}$ и $\sigma_{r,t}$ допустимо измерять исходные концентрации веществ A и B, текущие концентрации

веществ C и D и время, чтобы предельная погрешность в оценке константы скорости не превышала 20 % ($\sigma_{r,\,k} \leqslant 0{,}2$)?

Прологарифмируем выражение для k_2 и найдем выражение для $\sigma^2_{r,\,k}$:

$$\ln k_2 = \ln X - \ln a - \ln (a - X) - \ln t;$$

$$\sigma^2_{r,\,k} = \sigma^2_{r,\,X} + \sigma^2_{r,\,a} + \sigma^2_{r,\,(a-X)} + \sigma^2_{r,\,t}.$$

Отсюда, положив $\sigma^2_{r,\,X} = \sigma^2_{r,\,a} = \sigma^2_{r\,(a-X)} = \sigma^2_{r,\,t}$, найдем:

$$\sigma_{r,\,X} = \sigma_{r,\,a} = \sigma_{r,\,(a-X)} = \sigma_{r,\,t} = 0{,}2/\sqrt{4} = 0{,}1.$$

Отметим, что полученное решение носит оценочный, приближенный характер. Так, для не очень быстрых реакций погрешность измерения времени может быть существенно ниже 10 %. Кроме того, поскольку относительная погрешность разности $a - X$ равна: $\sigma_{r,\,(a-X)} = \sqrt{\sigma^2_a + \sigma^2_X}/(a - X)$, она может совпадать с $\sigma_{r,\,a}$ лишь при условии $X \ll a$, т. е. лишь в начальные моменты времени, когда степень превращения невелика.

Более строгое решение задачи можно получить, задавшись конкретными условиями. Например, положим, что измерение времени не лимитирует погрешности в оценке константы скорости, а степень превращения составляет ≈ 50 % ($X = 0{,}5a$). Тогда, пренебрегая $\sigma^2_{r,\,t}$, можно записать:

$$\sigma^2_{r,\,k_2} = \sigma^2_{r,\,X} + \sigma^2_{r,\,a} + \sigma^2_a/(a - X)^2 + \sigma^2_X/(a - X)^2 =$$

$$= \sigma^2_{r,\,X} + \sigma^2_{r,\,a} + \sigma^2_a/0{,}25a^2 + \sigma^2_X/X^2 = 2\sigma^2_{r,\,X} + 5\sigma^2_{r,\,a}.$$

Отсюда найдем $\sigma_{r,\,a}$ и $\sigma_{r,\,X}$ (из (XIV.42)]:

$$\sigma_{r,\,a} = \sigma_{r,\,Y}/\sqrt{5 \cdot 2} = 0{,}2/\sqrt{10} = 0{,}063\ (\sim 6\ \%);$$

$$\sigma_{r,\,X} = \sigma_{r,\,Y}/\sqrt{2 \cdot 2} = 0{,}2/\sqrt{4} = 0{,}1\ (\sim 10\ \%).$$

При тех же исходных условиях, но для степени превращения 90 % ($X = 0{,}9a$):

$$\sigma^2_{r,\,k_2} = 101\sigma^2_{r,\,a} + 82\sigma^2_{r,\,X} \quad \text{и} \quad \sigma_{r,\,a} = 0{,}2/\sqrt{202} = 0{,}014\ (1{,}4\ \%);$$

$$\sigma_{r,\,X} = 0{,}2/\sqrt{164} = 0{,}016\ (1{,}6\ \%).$$

Это означает, что удаление от начального момента реакции требует все более точного определения концентраций для обеспечения точной оценки константы скорости реакции второго порядка.

XIV. 14. МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К ОПТИМИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Метод наименьших квадратов (МНК) позволяет решать некоторые специфические задачи обработки результатов измерений. Постановка основной задачи сводится к следующему. Пусть

имеется n пар соответствующих значений экспериментально измеряемых величин X и Y: $\{(X_1, Y_1); (X_2, Y_2); \ldots (X_n, Y_n)\}$, функциональная зависимость между которыми предполагается известной и имеет вид:

$$Y = f(X, a_0, a_1, a_2, \ldots a_m), \qquad \text{(XIV. 43)}$$

где $a_0, a_1, \ldots, a_m$ [в дальнейшем этот набор обозначен общим символом $\{a_j\}$; $0 \leqslant j \leqslant m$] — набор из $(m+1)$ параметра зависимости, полностью определяющий вид функции (XIV. 43).

Необходимо из n пар величин X_i, Y_i найти такой оптимальный набор, чтобы все n уравнений вида (XIV. 43) выполнялись наиболее точно.

Если погрешности в измерении величин X и Y носят случайный характер и распределены по нормальному закону, то в соответствии с принципом наименьших квадратов (см. разд. XIV. 7) в качестве наилучших значений параметров $\{a_j\}$ следует выбрать такие, чтобы сумма квадратов отклонений $\left(\sigma^2_{Y_i}\right)$ была минимальной:

$$\sum_{i=1}^{n} \delta^2_{Y_i} = \sum_{i=1}^{n} [Y_i - f(a_0, a_1, a_2, \ldots, a_m, X_i)]^2 = \min \qquad \text{(XIV. 44)}$$

Основополагающее уравнение МНК (XIV. 44) при решении дает тем лучший набор оптимизируемых параметров $\{a_j\}_{\text{опт}}$, чем с большим избытком выполняется неравенство $n > m+1$. Иными словами, чем более представительная выборка значений $\{X_i, Y_i\}$ подвергается обработке и чем меньшее число параметров аппроксимирует функцию Y, тем корректнее в отношении математической статистики применение МНК и тем точнее оценка самих параметров.

В прямоугольных координатах набору $\{(X_1, Y_1); (X_2, Y_2); \ldots; (X_n, Y_n)\}$ отвечает n точек, лежащих в плоскости графика. Тогда основная задача МНК на языке аналитической геометрии состоит в отыскании оптимальной кривой, которая наилучшим образом проходит около всех n точек так, чтобы разброс точек относительно кривой был минимальным. Для нахождения такой оптимальной кривой из условий минимума функции (XIV. 44) вычисляют оптимальный набор $\{a_j\}_{\text{опт}}$, а затем по аналитической зависимости (XIV. 43) строят кривую для любых значений X, лежащих в интервале $X_{\min} \leqslant X < X_{\max}$, где $X_{\min}$ и $X_{\max}$ — наименьшее и наибольшее значение X, полученные экспериментально.

Выбор конкретного вида функции (XIV. 43) в условиях реального физико-химического исследования довольно часто оставляет место для известного произвола. Например, разные исследователи, изучая комплексообразование в сложных системах, могут исходить из разного набора частиц и соответствующих им констант и интерпретировать одни и те же результаты измерений (э. д. с., оптическая плотность, коэффициент распределения)

с помощью разных зависимостей. МНК позволяет провести обоснованную оценку разных схем интерпретации и выбрать наилучшую функцию. *

Ниже рассмотрен пример нахождения оптимальных параметров линейной зависимости с помощью МНК.

Пример. При изучении экстракционного распределения масляной кислоты $CH_3(CH_2)_2COOH$ между водой и фенилэтиловым эфиром ($C_6H_5OC_2H_5$) при 20 °С получена сводка данных по зависимости коэффициента распределения кислоты K_d от концентрации недиссоциированных молекул кислоты $[HR]_в$ в водной фазе. Условия измерений:

$[HR]_в$ находят из определяемой pH-потенциометрически аналитической концентрации кислоты $c_{HR,\,в}$ в водной фазе, умножая ее на сомножитель $(1-\alpha_{HR})$, где α_{HR} — степень диссоциации;

K_d находят как отношение $c_{HR,\,орг}/[HR]_в$ аналитической концентрации кислоты в органической фазе к концентрации недиссоциированных молекул в водной;

$c_{HR,\,орг}$ находят по разности между исходной $c^0_{HR,\,в}$ и равновесной $c_{HR,\,в}$ концентрациями в водной фазе: $c_{HR,\,орг} = c^0_{HR,\,в} - c_{HR,\,в}$ при равенстве объемов фаз. Результаты каждого из восьми измерений $[HR]_в$ и K_d усреднены по четырем параллельным и округлены до второй-третьей значащей цифры:

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7	8
$[HR]_в$, м	0,020	0,035	0,047	0,054	0,065	0,080	0,092	0,100
K_d	0,56	0,73	0,83	0,88	0,98	1,12	1,23	1,33

Предполагая, что коэффициент распределения возрастает с увеличением $[HR]_в$ в водной фазе за счет димеризации в фазе экстрагента, оценить константу распределения $K_р$ и константу димеризации $K_{дм}$ масляной кислоты в системе H_2O — масляная кислота — фенилэтиловый эфир. Оценить погрешность определения $K_р$ и $K_{дм}$ по экстракционным данным.

Предположим, что мономерные молекулы кислоты распределяются между фазами в соответствии с законом Бертло — Нернста, т. е. отношение концентраций мономерной формы в двух фазах постоянно:

$$HR_в \rightleftarrows HR_{орг};\quad K_р = [HR]_{орг}/[HR]_в. \qquad (XIV.45)$$

Пусть в органической фазе протекает процесс димеризации по схеме:

$$2HR_{орг} \rightleftarrows H_2R_{2,\,орг};\quad K_{дм} = [H_2R_2]_{орг}/[HR]^2_{орг} \qquad (XIV.46)$$

Тогда в отсутствие других «побочных» процессов в органической фазе (например, диссоциации) аналитическая концентра-

* См. подробнее: *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе веществ. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.

ция кислоты в фазе экстрагента может быть представлена как сумма концентраций мономерной и димерной форм:

$$c_{HR,\ орг} = [HR]_{орг} + 2\,[H_2R_2]_{орг}.$$

Переходя с помощью равенств (XIV.45) и (XIV.46) к концентрации $[HR]_в$ в водной фазе, получим:

$$c_{HR,\ орг} = K_р\,[HR]_в + 2K_р^2 K_{дм}\,[HR]_в^2.$$

Отсюда для коэффициента распределения K_d:

$$K_d = c_{HR,\ орг}/[HR]_в = K_р + 2K_р^2 K_{дм}\,[HR]_в. \qquad (XIV.47)$$

Полученная зависимость K_d от $[HR]_в$ линейна с параметрами $K_р$ и $2K_р^2K_{дм}$. Уравнение вида $Y = a_0 + a_1X$ с оптимизируемыми параметрами a_0 и a_1 носит названние *линейной регрессии* Y на X. Параметры a_0 и a_1 носят название *свободного члена* и *коэффициента регрессии*. В целом, разбираемый пример представляет частный случай *регрессионного анализа*, основанного на применении принципа наименьших квадратов для нахождения оптимального набора параметров для функций заданного типа.

Проиллюстрируем способ нахождения оптимальных параметров на примере рассматриваемой линейной зависимости.

Составим восемь уравнений вида

$$\delta_{Y_1}^2 = [Y_1 - (a_0 + a_1X_1)]^2;\ \ldots,\ \delta_{Y_8}^2 = [Y_8 - (a_0 + a_1X_8)]^2,$$

где в нашем конкретном примере: $Y = K_d$; $X = [HR]_в$; $a_0 = K_р$ и $a_1 = 2K_р^2K_{дм}$.

Найдем сумму $\sum$ вида

$$\sum = \sum_{i=1}^{8} [Y_i - (a_0 + a_1X_i)]^2.$$

Возьмем частные производные $\partial \sum/\partial a_0$ и $\partial \sum/\partial a_1$ и приравняем их нулю:

$$\partial \sum/\partial a_i = \sum_{i=1}^{8} 2\,[Y_i - (a_0 + a_1X_i)] = 0;$$

$$\partial \sum/\partial a_1 = \sum_{i=1}^{8} 2X_i\,[Y_i - (a_0 + a_1X_i)] = 0.$$

После простых преобразований найдем систему из двух уравнений первой степени относительно двух независимых a_0 и a_1. Решая эту систему, получим следующие выражения для опти-

мальных параметров:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i^2 \sum_{i=1}^{n} Y_i - \sum_{i=1}^{n} X_i \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i}{n \sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)^2}; \qquad \text{(XIV. 48)}$$

$$a_1 = \frac{n \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - \sum_{i=1}^{n} X_i \sum_{i=1}^{n} Y_i}{n \sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right)^2}. \qquad \text{(XIV. 49)}$$

Естественно, что полученные выражения (XIV. 48) и (XIV. 49) являются общими для всех линейных зависимостей.

Для расчета значений оптимальных параметров в нашем примере составим таблицу (с помощью простейшей вычислительной техники):

i	$X_i \cdot 10^2$	$X_i^2 \cdot 10^4$	$Y_i \cdot 10$	$X_i Y_i \cdot 10^3$	$Y_i^2 \cdot 10^2$
1	2,0	4,00	5,6	11,20	31,36
2	3,5	12,25	7,3	12,55	53,29
3	4,7	22,09	8,3	39,01	68,89
4	5,4	29,16	8,8	47,52	77,44
5	6,5	42,25	9,8	64,70	96,04
6	8,0	64,00	11,2	89,60	125,44
7	9,2	84,64	12,3	113,16	151,39
8	10,0	100,00	13,3	133,00	176,89
Суммы по столбцам	$\sum X_i \cdot 10^2 =$ $= 49{,}30$	$\sum X_i^2 \cdot 10^4 =$ $= 358{,}39$	$\sum Y_i \cdot 10 =$ $= 76{,}6$	$\sum X_i Y_i \cdot 10^3 =$ $= 522{,}74$	$\sum Y_i^2 \cdot 10^2 =$ $= 780{,}74$

$$\left(\sum X_i\right)^2 \cdot 10^4 = 2430{,}9; \quad \left(\sum Y_i\right)^2 \cdot 10^2 = 5867{,}56;$$

$$\left(\sum X_i \sum Y_i\right) \cdot 10^3 = 3776{,}39; \quad \left(\sum X_i^2 \sum Y_i\right) \cdot 10^5 = 27452{,}67;$$

$$\left(\sum X_i \sum X_i Y_i\right) \cdot 10^5 = 25771{,}09.$$

В таблицу включены также данные, необходимые для расчета погрешностей в оценке параметров a_0 и a_1 по МНК.

Используя табличные данные, по формулам (XIV. 48) и (XIV. 49) найдем свободный член и коэффициент линейной регрессии: $a_0 = 0{,}378$; $a_1 = 9{,}52$. Отсюда для нашего конкретного примера: $K_р = a_0 = 0{,}378$; $a_1 = 2K_р^2 K_{дм} = 9{,}52$, что позволяет оценить также и константу димеризации: $K_{дм} = a_1/2K_р^2 = 33{,}3$.

Статистическая оценка погрешностей в рамках МНК для линейных зависимостей может быть проведена путем вычисления выборочных дисперсий $S_т^2$, $S_{a_0}^2$ и $S_{a_1}^2$, которые представляют собой дисперсии: точек относительно прямой, свободного члена

и углового коэффициента (коэффициента регрессии). Их рассчитывают по соотношениям (знаки $i=1$ и $i=n$ для краткости опущены при символах суммы):

$$S_{\text{т}}^2=\frac{\sum Y_i^2}{n-2}-\frac{(\sum Y_i)^2}{n(n-2)}-\frac{(n\sum X_iY_i-\sum X_i\sum Y_i)^2}{n(n-2)\left[n\sum X_i^2-(\sum X_i)^2\right]};$$

$$S_{a_0}^2=\frac{S_{\text{т}}^2\sum X_i^2}{n\sum X_i^2-(\sum X_i)^2};\quad S_{a_1}^2=\frac{nS_{\text{т}}^2}{n\sum X_i^2-(\sum X_i)^2}. \qquad \text{(XIV. 50)}$$

В разбираемом примере эти величины составляют: $S_{\text{т}}^2=1{,}9\cdot10^{-4}$, $S_{a_0}^2=1{,}5\cdot10^{-4}$ и $S_{a_1}^2=3{,}5\cdot10^{-2}$. Соответствующие стандартные отклонения, которые без большой погрешности можно считать близкими к генеральными параметрам (напомним, что каждой из восьми точек X_i, Y_i отвечает 4 параллельных измерения и общее число пар экспериментальных значений X и Y равно 32) имеют значения: $S_{\text{т}}=0{,}014$; $S_{a_0}=0{,}012$ и $S_{a_1}=0{,}19$.

Погрешность в оценке константы димеризации $K_{\text{дм}}$ можно оценить как погрешность результата косвенного измерения. В соответствии с формулой (XIV. 41) для функции вида $K_{\text{дм}}=a_1/2a_0^2$ относительное отклонение равно:

$$S_{r,\,K_{\text{дм}}}=\sqrt{(S_{r,\,a_1})^2+(2S_{r,\,a_0})^2}=\sqrt{(S_{a_1}/a_1)^2+4\,(S_{a_0}/a_0)^2}=$$

$$=\sqrt{(0{,}191/9{,}52)^2+4\,(0{,}0121/0{,}378)^2}\approx\sqrt{10^{-4}+4\cdot10^{-3}}\approx0{,}066\ (\sim7\ \%).$$

Окончательный результат обработки данных по методу наименьших квадратов можно представить в следующем виде:

$K_{\text{р}}=a_0$	$S_{K_{\text{р}}}=S_{a_0}$	$S_{r,\,K_{\text{р}}}$, %	$K_{\text{дм}}=a_1/2a_0^2$	$S_{K_{\text{дм}}}$	$S_{r,\,K_{\text{дм}}}$, %
0,378	0,012	3	33	2	7

Большая погрешность в оценке константы димеризации не должна вызывать удивления, поскольку при косвенных измерениях погрешность может только возрастать. График зависимости K_d от $[\text{HR}]_{\text{в}}$, построенный по оптимальным параметрам, приведен на рис. XIV. 8. Там же отложены экспериментальные точки.

Следует учесть, что ряд моделей современных компьютеров имеет специальные программы для вычисления оптимальных параметров по МНК, что существенно облегчает обработку данных.

В заключение отметим, что многие нелинейные зависимости могут быть приведены путем различных преобразований к линейным. Так, замена величин $1/X$ или X^n на новую переменную Z приводит уравнения $Y=a_0+a_1/X$ и $Y=a_0+a_1X^n$ к виду $Y=a_0+a_1Z$. Аналогичным образом зависимость $Y=aX^m$ переходит при логарифмировании в линейную относительно величин $\lg Y$ и $\lg X$: $\lg Y=a+m\lg X$. Конкретный пример линейной интерпретации зависимостей с применением МНК — определение

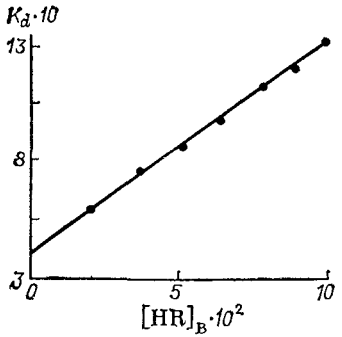


Рис. XIV. 8. Зависимость коэффициента распределения K_d от концентрации $[HR]_B$, оптимизированная методом наименьших квадратов.

термодинамических функций из данных по температурной зависимости констант равновесия:

$$\lg K = \Delta S^\circ/2{,}3R - \Delta H^\circ/2{,}3RT.$$

Очевидно, оптимизация линейной зависимости $\lg K = f(1/T)$ позволяет получить оптимальные оценки изменения энтропии ($\Delta S^0 = 2{,}3Ra_0$) и энтальпии равновесного процесса ($\Delta H^0 = -2{,}3Ra_1$).

Константа скорости реакции первого порядка выражается следующим образом: $k_c = (1/t) \ln c^0/c$ (t — время; c^0 и c — исходная и текущая концентрации). Снимая зависимость $c = f(t)$, можно оптимизировать значение константы k_c из линейного уравнения $\ln c = \ln c^0 - k_c t$.

Строго говоря, применение МНК в отношении преобразованных величин (логарифмов, степеней и т. д.) не вполне обосновано, поскольку неизвестно, по какому закону распределены эти величины. Тем не менее, ввиду отсутствия универсальных и доступных методов расчета следует признать обработку данных МНК не только допустимой, но и желательной.

ХРОНОЛОГИЯ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1661, 1662 гг. Р. Бойль сформулировал понятие химического элемента и закон постоянства pV при $T = \text{const}$.

1679 г. Э. Мариотт (независимо от Р. Бойля) сформулировал закон $pV = \text{const}$ при $T = \text{const}$ (закон Бойля — Мариотта).

1741—1760 гг. М. В. Ломоносов изложил основы корпускулярного учения и кинетической теории теплоты (1741—1756 гг.); сформулировал закон сохранения материи и движения (1748, 1760 г.); ввел термин «физическая химия»; читал курс «Введение в истинную физическую химию» и организовал учебный практикум по физической химии (1752—1753 гг.); издал книгу «Опыт физической химии» (1754 г.); экспериментально доказал закон сохранения материи (1756 г.).

1748 г. Ж. Нолле открыл явление осмоса.

1759—1763 гг. Дж. Блэк сконструировал калориметр; ввел понятие теплоемкости; впервые измерил теплоемкости некоторых веществ, а также теплоты испарения и плавления.

1777—1789 гг. А.-Л. Лаувазье сформулировал основные положения кислородной теории, которая опровергла теорию флогистона и объяснила сущность горения, окисления, дыхания (1777 г.); изложил кислородную теорию кислот (1778 г.); сформулировал начальные представления термохимии, показав, что теплота образования химического соединения — характеристическая величина (1779 г.); издал книгу «Начальный учебник химии» (1789 г.).

1782, 1783 гг. А.-Л. Лавуазье, П. Лаплас сконструировали ледяной калориметр.

1787 г. Ж. Шарль сформулировал закон зависимости давления газа от температуры (закон Шарля).

1788 г. Ч. Б. Блегден установил, что понижение температуры замерзания растворителя пропорционально количеству растворенной соли.

1791 г. Л. Гальвани первым исследовал электрические явления при мышечном сокращении; обнаружил возникновение разности потенциалов при контакте металла с электролитом.

1800 г. А. Вольта создал гальваническую батарею (вольтов столб).

1800 г. А. Карлейль, У. Никольсон провели электролитическое разложение воды.

1801, 1803 гг. Дж. Дальтон установил закон парциальных давлений газов; ввел понятие атомный вес (масса)

и концепцию постоянства состава химического соединения (*дальтониды* — по терминологии Н. С. Курнакова).

1800, 1803 гг. К. Л. Бертолле ввел понятие о неопределенных соединениях (*бертоллидах* — по терминологии Н. С. Курнакова); показал, что химический процесс — это две реакции, идущие одновременно в противоположных направлениях.

1802, 1808 гг. У. Генри сформулировал закон, описывающий растворимость газов (закон Генри), и установил зависимость растворимости газов от температуры.

1806 г. Н. Клеман, М. Дезорм установили ускоряющее (каталитическое) действие окиси азота на окисление двуокиси серы.

1806 г. Т. Гротгус (Гроттус) описал механизм электролитической проводимости и электролиза.

1807, 1814 гг. Г. Дэви получил электролизом металлы (калий, натрий, барий, стронций, магний), а также бор; сформулировал водородную теорию кислот, допустив наличие подвижности водорода, входящего в состав кислоты.

1811 г. А. Авогадро сформулировал закон постоянства числа молекул в единице объема (закон Авогадро).

1819 г. П. Дюлонг, А. Пти сформулировали закон постоянства атомных теплоемкостей твердых тел.

1819 г. Ж. Л. Гей-Люссак открыл газовые законы (законы Гей-Люссака); построил диаграммы растворимости солей в зависимости от температуры.

1824 г. С. Карно создал теорию тепловых (холодильных) машин; описал действия идеальной тепловой машины (цикл Карно); сформулировал второе начало термодинамики.

1829 г. Т. Грэм установил закон, описывающий скорость диффузии газа (закон Грэма).

1833, 1834 гг. М. Фарадей сформулировал законы электролиза; ввел термины: электроды (катод и анод), электролит, электролиз, ионы (катион и анион); обосновал представление о единстве «сил» природы (различных видов энергии) и их взаимном превращении (1840 г.).

1835, 1837 гг. Й. Я. Берцелиус ввел понятия о каталитическом действии и катализе.

1836 г. Дж. Даниэль изобрел цинково-медный гальванический элемент (элемент Даниэля — Якоби).

1838 г. Б. С. Якоби сформулировал основные принципы гальванопластики.

1838 г. Ю. Либих дал определение органической кислоты; ввел представление о многоосновности кислот.

1840 г. Г. И. Гесс сформулировал закон постоянства сумм теплоты (закон Гесса).

1841, 1842 гг. Р. Мейер дал формулировку первого начала термодинамики; определил механический эквивалент теплоты.

1843, 1848 гг. Дж. П. Джоуль обосновал постоянство механического эквивалента теплоты; совместно с В. Томсоном дал объяснение изменению температуры газа при его расширении в вакуум.

1847 г. Г. Л. Ф. Гельмгольц сформулировал первое начало термодинамики; ввел понятие свободной энергии (1882 г.).

1848 г. В. Томсон (лорд Кельвин) ввел понятия «абсолютная термометрическая шкала» и абсолютный нуль температуры; сформулировал второе начало термодинамики и указал, что энергия есть функция состояния (1851 г.); объяснил (совместно с Джоулем) эффект охлаждения газа при его адиабатическом расширении (эффект Джоуля — Томсона).

1850 г. Р. Клаузиус ввел представление о некомпенсированной работе; дал формулировки первого и второго начал термодинамики; вывел математическое выражение второго начала термодинамики (1854 г.); ввел функцию состояния энтропии (1865 г.)*.

1850 г. Л. Ф. Вильгельми определил понятие скорости химических реакций: изменение концентрации в единицу времени.

1850 г. А. Вильямсон описал химическое равновесие как состояние непрерывного обмена атомами между реагирующими молекулами.

1853—1859 гг. В. Гитторф установил независимость скоростей движения катионов и анионов; ввел понятие «число переноса» и разработал методы их измерения (метод Гитторфа).

1857 г. А. Байер открыл явление автокатализа (реакция брома с молочным сахаром).

1857 г. А. Э. Сент-Клер Девилл установил термическую диссоциацию химических тел.

1858 г. Г. Р. Кирхгоф определил зависимость теплового эффекта химических реакций от температуры (уравнение — закон — Кирхгофа).

---

* Дж. Гиббс: «...работа Клаузиуса начинает новую эпоху в истории физики ... возникла наука термодинамика».

1859 г. Дж. К. Максвелл вывел закон распределения молекул газа по скоростям (распределение Максвелла).

1860 г. Д. И. Менделеев установил существование «температуры абсолютного кипения» (абсолютная температура); создал учение о растворах (1865—1887 гг.); открыл Периодический закон (1869 г.); издал «Основы химии» (1869—1871 гг.).

1862 г. Р. В. Бунзен, Г. Роско сформулировал основной закон фотохимии (закон Бунзена — Роско).

1864—1867 гг. К. Гульдберг, П. Вааге (Воге) сформулировали закон действующих масс; ввели понятие о массово-объемной концентрации.

1864 г. По предложению Н. Н. Бекетова учреждено физико-химическое отделение в Харьковском университете.

1865 г. Н. Н. Бекетов начал чтение курса «Физическая химия» и организовал практикум по физической химии.

1866 г. В. Эссон вывел кинетические уравнения для простых и сложных реакций.

1867 г. Л. Пфаундлер вывел закон действующих масс на основании кинетической теории газов.

1867 г. П. Э. М. Бертло сформулировал принцип максимальной работы (принцип Бертло — Томсена); ввел понятия об экзо- и эндотермических реакциях.

1868 г. А. Горстман впервые применил термодинамику к химии (расчет теплот диссоциации карбонатов и кристаллогидратов).

1868—1871 гг. Л. Больцман сформулировал закон распределения по энергии (распределение Больцмана); дал статистическое обоснование второго начала термодинамики, а именно: связь энтропии с термодинамической вероятностью (принцип Больцмана); вывел кинетическое уравнение газов (кинетическое уравнение Больцмана).

1869 г. Ф. Массье ввел понятие о характеристических функциях.

1873 г. Я. Д. Ван-дер-Ваальс вывел уравнение состояния газа (уравнение Ван-дер-Ваальса); показал непрерывность перехода из газообразного состояния в жидкое; вывел уравнение сосуществования двухкомпонентной системы (1900 г.).

1875—1878 гг. Дж. В. Гиббс сформулировал основополагающие принципы равновесий в гетерогенных системах (теория термодинамических потенциалов, правило фаз, уравнения Гиббса — Гельмгольца, Гиббса — Дюгема, Гиббса — Маргулеса, адсорбции);

опубликовал «Основные принципы статистической термодинамики» (1902 г.).

1876 г. В. Ф. Алексеев сформулировал принципы взаимной растворимости жидкостей; ввел понятие критическая температура растворения.

1877—1897 гг. Н. А. Меншуткин провел систематические исследования скоростей химических реакций в растворах.

1879 г. Ф. Кольрауш вывел закон независимого движения ионов (независимость ионных электрических проводимостей); вывел эмпирическую зависимость электрической проводимости сильных электролитов от их концентрации (1885 г.); определил ионное произведение воды (1894 г.).

1880 г. А. Л. Потылицин показал, что принцип Бертло — Томсена безусловно верен только при абсолютном нуле.

1882, 1887 гг. Ф. Рауль установил понижение температуры замерзания и относительное понижение давления пара раствора (законы Рауля), предложил метод определения молекулярной массы растворенного вещества.

1884 г. Я. Вант-Гофф издал «Очерки по химической динамике», в которой изложены основы химической кинетики; выпустил книгу «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (1886—1887 гг.); ввел представление о твердых растворах (1890 г.).

1884 г. А. Л. Ле Шателье сформулировал закон смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье).

1884 г. Д. П. Коновалов защитил магистерскую диссертацию «Об упругости пара растворов», в которой сформулировал законы носящие его имя; ввел представление об автокатализе; вывел уравнение скорости автокаталитических реакций (уравнение Оствальда — Коновалова) (1886—1888 гг.).

1887 г. Р. Э. Ленц ввел понятие об эквивалентной электрической проводимости.

1887 г. Основание журнала «Zeitschrift für Physikalische Chemie» под ред. В. Оствальда и Я. Вант-Гоффа.

1884—1887 гг. С. Аррениус сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации; совместно с В. Оствальдом создал теорию кислот и оснований (1887—1888 гг.); ввел представления об активных молекулах, энергии активации, вывел основное уравнение химической кинетики (уравнение Аррениуса) (1889 г.).

1888, 1889 гг. Э. О. Бекман ввел в практику криоскопический и эбуллиоскопический методы определения молекулярных масс; изобрел для этих целей специальный термометр (термометр Бекмана).

1889 г. В. Ф. Г. Нерист вывел уравнение потенциала электрода; сформулировал теорию гальванического элемента; вывел закон распределения вещества между двумя растворителями (1890 г.); сформулировал тепловую теорему (третье начало термодинамики) (1906 г.).

1890 г. М. Планк вывел уравнеиие для диффузионного потенциала на границе раздела жидкость — жидкость; сформулировал постулат о равенстве нулю энтропии у правильных кристаллов (тел Нернста) при абсолютном иуле (1911 г.).

1890 г. И. Ф. Шредер ввел понятие об идеальных растворах.

1891 г. В. Оствальд предложил теории кислотно-основных индикаторов.

1891 г. И. В. Каблуков ввел понятие и термин сольватация; объяснил гидратацию ионов электролита.

1897—1902 гг. Г. Тамман выполнил работы по кииетике кристаллизации из расплавов; создал теорию кристаллизации.

1897—1902 гг. Дж. Дж. Томсон (и независимо Э. Вихарт) открыли электрон.

1898 г. А. Н. Бах сформулировал перекисную теорию медленного окисления.

1898 г. Р. Петерс вывел уравнение окислительного потенциала.

1900 г. М. Гольдберг открыл свободные радикалы (трифенилметил).

1893, 1902 гг. Н. С. Курнаков сформулировал основные представления самостоятельного раздела физической химии — физико-химического анализа; сконструировал прибор для термического анализа (пирометр Курнакова) (1903 г.); ввел понятия дальтониды.

1893 г. А. Вернер сформулировал основные положения координационной теории комплексных соединений; создал теорию кислот и оснований (1907 г.).

1897—1900 гг. Е. В. Бирон выполиил исследования в области теплоемкости растворов; открыл явление вторичной периодичности (1915 г.).

1899 г. П. И. Вальден выявил зависимость ионизирующей способности растворителя от диэлектрической проницаемости его; предложил теорию аутодиссоциации растворителя (1902 г.); ввел понятие сольволиз (1910 г.).

1903 г. М. С. Цвет открыл явление хроматографии.

1903 г. Р. Лютер, Н. А. Шилов открыли сопряженные реакции окисления.

1904 г. Ф. Габер открыл обратимость органической окислительно-восстановительной системы хинон — гидрохинон; сформулировал основополагающие принципы по термодинамике газовых реакций; разработал физико-химические основы технологии получения связанного азота (синтез аммиака) (1904—1913 гг.).

1905 г. Н. А. Шилов создал теорию сопряженных реакций.

1905 г. А. Эйнштейн сформулировал закон эквивалентности массы и энергии.

1905 г. А. Эйнштейн, М. Смолуховский заложили основы теории флуктуации (объяснение термодинамического равновесия с позиций кинетической теории).

1905, 1906 гг. Л. В. Писаржевский, П. И. Вальден установили, что произведение эквивалентной электрической проводимости на вязкость раствора зависит от радиуса ионов (правило Вальдена — Писаржевского).

1906 г. М. Кремер [а также Ф. Габер и З. Клеменсевич (1909 г.)] установили наличие водородной функции у стеклянного электрода.

1907—1911 гг. А. Эйнштейн создал теорию теплоемкости веществ.

1907 г. Т. Сведберг доказал реальность существования молекул.

1907 г. Дж. Н. Льюис ввел функции активность, фугитивность и коэффициент активности; установил закон ионной силы (1912 г.); создал электронную теорию кислот и оснований (1926 г.).

1907 г. Л. Гендерсон вывел уравнение потенциала границы раздела жидкость — жидкость.

1909 г. С. П. Л. Серенсен ввел понятие показателя pH.

1911 г. Ф. Доннан сформулировал теорию мембранных равновесий (равновесия Доннана).

1911 г. М. С. Вревский установил зависимость состава пара от температуры раствора (законы Вревского).

1913 г. В. А. Свентославский сконструировал адиабатический калориметр.

1913 г. М. Боденштейн ввел представление о цепных реакциях; сформулировал метод приближенного решения кинетических уравнений.

1914 г. Л. В. Писаржевский дал определение окислению (восстановлению) как отдача (присоединение) электронов.

1914 г. А. Жако рассмотрел возможные равновесия реакций комплексообразования с помощью уравнения материального баланса и констант нестойкости комплексов.

1918 г. Н. Бьеррум ввел представление о слабых и сильных электролитах, ввел понятие и термин коэффициент активности; сформулировал теорию ассоциации ионов (1926 г.).

1920—1922 гг. Г. Де Донде провел исследования по термодинамике химических реакций.

1922—1925 гг. Я. Гейровский создал полярографический метод и сконструировал полярограф (совместно с М. Шикатой) (1925 г.).

1923 г. Й. Н. Бренстед сформулировал протолитическую теорию кислот и оснований; установил (совместно с К. Педерсеном) явление общего основного катализа (1924 г.).

1923 г. А. Р. Ганч ввел представление о псевдокислотах и псевдооснованиях.

1923—1925 гг. У. М. Кларк сформулировал теорию протолитических равновесий в окислительно-восстановительных системах.

1923—1926 г. П. Д. Дебай, Э. Хюккель сформулировали теорию сильных электролитов и теорию электрической проводимости сильных электролитов (совместно с Л. Онзагером).

1924 г. И. Христиансен ввел понятие о стерическом множителе P бимолекулярной реакции.

1924 г. В. Г. Хлопин вывел закон распределения микрокомпонентов между кристаллами и насыщенным раствором (закон Хлопина).

1926 г. И. И. Черняев установил эффект трансвлиянию лигандов.

1927 г. А. А. Байков обосновал теорию твердения цемента; определил условия взаимных превращений окислов железа (1927—1929 гг.).

1927 г. А. Н. Фрумкин сформулировал теорию нулевого заряда электродов; создал теорию замедленного разряда при перенапряжении (1930 г.); ввел понятие ток обмена (1940 г.); 1979 г. — выход книги «Потенциалы нулевого заряда», в которой теоретически объяснены явления, связанные с понятием потенциала нулевого заряда.

1927 г. М. С. Вревский, Б. П. Никольский создали метод измерения теплот испарения растворов при постоянной температуре.

1928, 1929 гг. Н. Н. Семенов, С. Хиншельвуд сформулировали теорию цепных разветвленных реакций.

1929 г. М. С. Вревский, К. П. Мищенко создали метод определения степени диссоциации ассоциированного компонента пара.

1929 г. Э. А. Гуггенгейм ввел понятие об электрохимическом потенциале.

1929 г. А. А. Баландин сформулировал мультиплетную теорию катализа.

1931 г. Л. Онзагер вывел соотношение взаимности — наиболее общий принцип неравновесной термодинамики; развил молекулярную теорию диэлектрической проницаемости полярных жидкостей (1936 г.).

1931 г. Л. Михаэлис открыл семихиноны и создал теорию, объясняющую их образование.

1932 г. А. А. Гринберг объяснил закономерность трансвлияния лигандов; исследовал кислотно-основные и окислительно-восстановительные соединения (1935—1938 гг.).

1932 г. Л. Гаммет, А. Дейруп ввели понятие функция кислотности.

1933 г. Дж. Бернал, Р. Фауэлер ввели представления о структуре воды и водных растворов.

1934 г. Дж. Франк, Е. Рабинович выявили роль структуры жидкого состояния в кинетике реакций; ввели понятия «клетки» и «клеточного эффекта».

1934, 1935 гг. Б. П. Никольский вывел уравнение изотермы ионного обмена и проверил его экспериментально; обобщил учение об обмене катионов и кислотности почв; создал ионообменную теорию стеклянного электрода; вывел уравнение для потенциала стеклянного электрода, впоследствии обобщенное на все ионоселективные электроды (1937); создал обобщенную теорию стеклянного электрода (1953 г.); совместно с М. М. Шульцем, А. М. Писаревским, А. А. Белюстиным создал стеклянный электрод с электронной функцией для измерения окислительного потенциала (1970-е гг.).

1935 г. Г. Эйринг, М. Поляни, М. Г. Эванс сформулировали теорию переходного состояния.

1939 г. М. И. Усанович обобщил теорию кислот и оснований.

1939 г. Я. Б. Зельдович, Ю. Б. Харитон сформулировали теорию цепной реакции деления урана.

1941 г. Я. Бьеррум, И. Леден создали методы количественного изучения комплексообразования

1945 г. М. И. Темкин сформулировал ионную теорию расплавов солей; ввел понятие об идеальном ионном растворе.

1946 г. Н. Н. Боголюбов вывел кинетическое уравнение Больцмана.

1947 г. И. Пригожин сформулировал теорему о минимуме производства энтропии в стационарном состоянии.

1947—1950 гг. Н. А. Измайлов создал теорию кислотно-основных реакций; сформулировал основные положения теории диссоциации электролитов с учетом дифференцирующего действия растворителя.

1949 г. Дж. Бокрис ввел понятия первичной и вторичной сольватации.

1950—1960 гг. Г. А. Разуваев предложил цепной механизм свободнорадикальных процессов в жидкой фазе; получил нитевидные монокристаллы и слоистые пленки металлов (1963—1970 гг.).

1951 г. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин ввели представление о границе полной сольватации.

1957 г. О. Я. Самойлов в книге «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов» сформулировал кинетическую теорию гидратации ионов и ввел понятие об отрицательной гидратации.

1959 г. Л. С. Полак заложил основы плазмохимии — новой области физической химии и технологии.

1964 г. М. М. Шульц обосновал электродные свойства стекла с привлечением сведений о его составе и структуре.

1967—1969 гг. А. В. Сторонкин выпустил книгу «Термодинамика гетерогенных систем».

1969 г. К. Б. Яцимирский установил явление ненаправленного влияния лигандов.

1970 г. В. И. Гольданский установил явление квантового низкотемпературного предела скорости химической реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука. 1969. 396 с.

Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л.: Гостоптехиздат, 1960. 576 с.

Веннер Р. Термохимические расчеты. М.: Издатинлит. 1950. 364 с.

Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. 490 с.

Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1966.

Герасимов Я. И., Гейдрих В. А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 184 с.

Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: ИЛ, 1948. 584 с.

Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М. — Л.: ГОНТИ, 1941. 188 с.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978. 240 с.

Даниэльс Ф., Олберти Р. А. Физическая химия. М.: Мир, 1978. 646 с.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 324 с.

Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 542 с.

Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. 108 с.

Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд. М.: Химия, 1975. 576 с.

Иониты в химической технологии/Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 520 с.

Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1981. 334 с.

Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М. — Л.: Наука, 1966. 640 с.

Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 690 с.

Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977. 472 с.

Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966. 348 с.

Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: ИЛ, 1962.

Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.

Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.

Ноздрев В. Ф. Сенкевич А. О. Курс статистической физики. М.: Высшая школа, 1969. 288 с.

Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.

Оксредметрия/Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Пендин А. А., Якубов Х. М. Л.: Химия, 1975. 304 с.

Пальчевский В. В. Водные растворы электролитов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 176 с.

Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.

Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1971. 256 с.

Полторак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968. 156 с.

Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.

Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.

Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 268 с.

Радушкевич Л. В. Курс термодинамики. М.: Просвещение, 1971. 282 с.

Радушкевич Л. В. Курс статистической физики. М.: Просвещение, 1966. 420 с.

Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.

Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.

Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.

Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высшая школа, 1981. 218 с.

Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Части 1, 2, 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, 1969.

Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 546 с.

Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.

Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал. Л.: Химия, 1984. 168 с.

Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Н. М. Эмануэля и Г. Б. Сергеева. М.: Высшая школа, 1980. 376 с.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 464.

Абсолютная термодинамическая температура 23, 45
Абсолютная шкала температур 23, 45
Автокатализ 791
Адденд 614
Аднабата 26
Адиабатический процесс 11, 15, 24, 26
Адиабатическое приближение 735
Азеотропные растворы 266, 270, 274, 325
Аквакомплекс 414
Активатор 765
Активация, энергия 722, 726, 730
Активированные
комплекс 735, 736
состояние 712
Активность 66, 243
средняя 425
Активные столкновения 729, 730
Акцептор протона 589
Амфолит 667
Амфотерные растворители 590, 593
свойства 589, 593
Анионит 667
Анод 444
Антибатность изменения значений термодинамических функций 59
Асимметрия отталкивательных сил 121
Ассоциаты 125
Атермические растворы 244, 252
конформные 249, 251
Атом-атомное приближение 121
Атомы-
модификаторы 195
стеклообразователи 195

Барометрическая формула Лапласа 98
Биодаль 167, 319
Ближний порядок 194
Бозон 79, 103
Брутто-молярный состав смеси 269, 292, 295
Буферные
действие 600
емкость (по Ван-Слэйку) 600
иониты 675
параметр Бейтса 605
растворы 579, 596, 599
Быстрые реакции 751

Вариантность системы 54, 226
Взаимные
ориентация 257
растворимость 319,
Взаимодействия
вандерваальсовы 120, 123
Взаимодействия
лоидоновские 119
протолитические 431
Взрыв 778
Вириальный коэффициент 117, 237
Вклад видов движения
в теплоемкость 102
в термодинамические функции 104, 106, 112
Вклад электронный в термодинамические функции 108
Вклады
в межмолекулярные взаимодействия 117
в термодинамические функции межмолекулярных взаимодействий 126
Внешняя среда 9
Внутримолекулярная реакция нейтрализации 624
Водородная связь 123, 254, 409
внутримолекулярная 124
Волновые
функция 76
число 108
Вольта-потенциал 423
Воспроизводимость результатов 805, 807
Время
жизни 711, 738
полупревращения 711
релаксации 209
Выборка 811, 813
Выборочные
коэффициент вариации 819
совокупность 813
Вырождение
кратность 77
энергетического уровня 77
Высаливание 439
Высокопластическое состояние 197
Выход продукта реакции 765
Вязкотекучее состояние 197

Газовая шкала температур 20
Гальвани-потенциал 423
Гамильтониан 74, 93
Гармонический осциллятор 75, 79
Гелевые иониты 669
Генеральная совокупность 813
Гетероазеотроп 304
Гидратация 416
механизм по Самойлову 417
отрицательная 417
стадии по Мищенко-Сухотину 421
Гидролиз 467, 594
Гидроний 589

Дальний порядок 173
Двойной электрический слой 462
Двухчастичная корреляционная функция 202
Дебаевская длина 436, 456, 457
Дентатность лиганда 614, 621
Диаграммы фазовых равновесий 268, 270, 274
Диаметр молекулы 116, 164
Дистилляционная линия 323
Диссипация энергии 128, 209
Дисперсия случайной величины 817
Дипольный момент 118, 208
  индуцированный 208
Дифференциальная функция распределения 815
Дифференциальный молярный объемный эффект 260, 265, 273, 305
Диффузионный слой Нериста 766
Диэлектрические
  восприимчивость 210
  потери 209
  проницаемость 211
Длина связи 124
Доверительные
  вероятность 827, 833
  интервал 827
Донор протона 589
Донорно-акцепторная связь 123
Дырочные модели жидкости 208

Емкость ионита 673
Единица измерения pH
  Зерисена 595
  Линдстрем-Ланга 595

Законы
  Авогадро 20
  Бойля-Мариотта 20
  Бугера—Ламберта—Бера 645, 650
  Генри 64, 242, 299, 431
  Гесса 18, 361
  Дальтона 235, 263, 375
  Дебая 188
  Джоуля 20
  Кирхгофа 19
  Нернста (тепловой) 71, 378
  Ома 141
  Оствальда, см. Правило
  Рауля 265 269
  Стокса 455
  Фика 141
Законы
  Вревского 272
  Кольрауша 450, 451
  Коновалова 59. 264
  Фарадея 44, 480
Закон
  действующих
    масс 141, 256, 367, 561, 588, 615, 634, 676, 708
    поверхностей 770
  равнораспределения энергии 102, 112
  разведения 452
  сохранения
    массы 132
    энергии 11, 137
Зародыш паровой фазы 166

Идеальные
  газ 94
  раствор 65
Изобарный процесс 14, 15
Изодиса 317, 359
Изолиния 317
Изорефракта 317, 357, 359
Изотерма 26
  адсорбции Лэнгмюра 706
Изотермический процесс 16
Изотермо-
  изобара 319, 322, 328
  изобарный процесс 34, 67
  изохорный процесс 37
Изохорный процесс 12, 59
Ингибитор 776
Индукционный период 718
Инконгруэнтная точка 313
Интеграл
  конфигурационный 126
  Пуассона 96
Ион
  мембраноактивный 521, 524
  электродноактивный 494, 511
  электромоторноактивный 494
Ион-комплексообразователь 614
Ионная атмосфера
  модель 432, 456, 458
  потенциал 436
  эффективный радиус 436, 456
Ионная сила 429
Ионная электрическая проводимость 448
Ионное произведение
  воды 591, 593
  растворителя 591
Ионный параметр 438
Иономер 561
Ионообменная хроматография 686
Ионно-ситовой эффект 671, 687

Кажущаяся молярная величина 233
Каноническое распределение 204
Катализатор 757, 764
  активность 765
  активные центры 765
  пористость 765
  селективность 765
  удельная поверхность 765
Катионит 667
Катод 444

Квадратичный обрыв цепи 776
Квазиклассическое приближение 82, 93, 110
Квазистационарное приближение 779
Квазистационарный режим 719
Квазитвердые молекулы 113
Кислота Бреистеда 759
Кислотность 594, 762
по Серенсену 594
фуикция Гаммета 597
Кластер 195, 412
Комбинаторная энтропия 253
Компонент 47
число 53
Конгруэнтная точка 311
Кондуктометрия 465
Конкурирующие реакции 721
Конода 167
Константа
Генри 241, 243
Маделунга 183
Константа
ассоциации 256
высаливания 439
диссоциации 591
комплексообразования 615
нарастания активных центров 777
нестойкости 615
обмена ионов 521, 677, 698
кажущаяся 679, 684
протолитической диссоциации 591, 607
равновесия 367, 717
скорости реакции 709
Контактная разность потенциалов 479
Конфигурационный интеграл 163
Координата реакции 736
Координационная сфера 174, 182, 194
Координационное число 174, 614, 621
жидкости 199
Корреляционные функции 213
Коэффициент
Генри 64
Дюфура 149
Соре 149
Стьюдента 833
активности 65, 243, 246, 247
нормирование 66
средний
вариации 819
вириальный 161
влияния 523, 525, 584
диффузии 149
изотермического сжатия 40, 59, 106
кинетический 143, 150, 154
объемного расширения 37
однородности 692
поглощения 644, 645, 655
полезного действия 25, 27
Коэффициент
равновесия ионного обмена 660, 698
распределения 64, 403, 687, 691
самодиффузии 416, 417
селективности 525
скорости реакции 709
теплопроводности 149
термического расширения 20, 40, 106
трансформации 724
фугитивности 169, 171, 376
Кривая растворимости 309
Криогидрат 309
Криоскопия 299, 354
Критические
параметра 167
температура 291
точка 154, 160, 167
равновесия жидкость—пар 166

Лабильное состояние 56, 60, 166, 232, 292
Летучесть 65, 169, 286
Лигаид 614
среднее число 620
Лигаида Симона 531
Лиоиий 589, 596
Локальное химическое сродство реакции

Математическое ожидание 816
Межмолекулярные взаимодействия 115, 177
Менделеевское взаимодействие в растворах 64, 66
Медленные реакции 731
Метастабильное состояние 55, 166, 194, 232, 292
Метод
Бьеррума 618, 620, 638
Грена 635
Крауса 690
Ледена 619, 620, 638
Логгендорфа 554
ионных потенциалов 534
графической интерполяции данных 285, 314
квазистационарных концентраций 732, 747, 758
конкурирующих реакций 721
моста 461
отрезков 229, 233
первой производной 634
последовательных приближений 453
сравнительной колориметрии 662
Механизм кислотно-основного катализа 760
Механическая устойчивость 59

Микроканоническое распределение 88
Минимакс, точка 736
Модель
Бериала—Фаулера 408
Бьеррума 408
Попла 409
Модель
жесткий — ротатор — гармонический осциллятор 109, 184
полифункциональных ионитов 681
решеточная растворов 226
структуры стекла 195
ступенчатости обмена 682
Молекулы полярные 118
Молекулярность реакции 709
Молярная
доля 54
электрическая проводимость 449
Моляльность 166, 246
Молярность 166, 246

Набухание ионита 669, 693
Надежность измерений 807
Независимые переменные 54
Необратимость процесса, мера 139
Неоднородность неравновесной системы 89
Нераздельнокипящий раствор 266
Нода 167, 269
Нормальные реакции 731
Нормированное стандартное распределение 827

Обобщенные
импульсы 74
координаты 74
Ограниченная растворимость жидкостей 290
Окислительное напряжение 610
Окислительный потенциал 607, 623, 626
Оксоний 413
Оптическая плотность 644, 649
аддитивность 650, 654
Основание Бренстеда 759
Относительная реакционная способность 721
Относительное стандартное отклонение 819

Парадокс Гиббса 236
Парно-аддитивные взаимодействия
Парциальная величина 49, 226
Первое начало термодинамики 135
Перекрестные процессы 151
Переменные
Гамильтона 74
канонические 74
Пернодические граничные условия 206
Перенос
заряда 125
протона 454
Переходное состояние 736
Плотная упаковка 199
Плотность вероятности 84, 822, 833
Погрешность измерения 805
Показатель
активности иона 538
кислотности 594
преломления 211, 643
произведения растворимости 518, 636
Поле связанных зарядов 209
Полезная работа 13
Поляризация 208
Полиэфиры Педерсена 531
Поляризуемость 119
Порядок реакции 709
Постоянная
Маделунга 183
Планка 76
Постоянная сосуда 473
Постулат
Клаузиуса 25
Нернста 70
Планка 25, 71
Постулат статистической термодинамики 86
Потенциал
Вольта 423
Гальвани 423, 502, 520
Леннард-Джонса 116, 121, 164, 168, 204, 221, 249
Сюзерленда 120
Штокмайера 121
Потенциал
диффузионный 491, 516, 520, 523
ИСЭ 521
контактный 497, 498
окислительный 501
парного межчастичного взаимодействия 121, 162, 181, 202, 237
поверхностный 423
электродный 497
электрохимический 424, 499, 520
Правило
Вальдена—Писаржевского 455
Вант-Гоффа 721
Дюлонга—Птн 183
Здановского 430
Кольрауша 450, 451
Логунова—Стороткина 583
Лоренца—Бертло 121, 237
Льюиса 239, 375, 429
Максвелла 166
Харнеда 430
Правило рычага 269, 292
Правильность измерений 807
Преобразования симметрии 173
Приближение
Улиха 374
Флори — Хаггинса 253

Приведенные
температура 185, 188, 222
функции 167
Принцип
Больцмана 90, 148
Гайзенберга, неопределенности 76
Гиббса, равновесия 34, 36, 56
Кюри 128
Ле Шателье—Брауна 154
Паули 79, 117, 177, 378
аддитивности дисперсий 840
детальиого равиовесия 739
локального равиовесия 136
микроскопической обратимости 128, 146
независимости
обмена ионов 678
протекания стадий реакции 716
неуничтожимости свободной валентности 775
равной вероятности 86
соответственных состояний 168
суперпозиции полей 133
Приращение термодинамических функций 11, 17, 19, 32
Пробег реакции 40
Производство энтропии 153
Промежуточный комплекс Аррениуса — Вант-Гоффа 758
Промотор 765
Пропускаиие 645, 651
Противоион 666
Г,μ-Пространства 75
Процент превращеиия 384
Процессы автокаталитические

Работа
полезная 13
расширения 13
Радиальная функция распределения 198, 202, 225
Разность потенциалов 479
Раидомизация измерений 809
Распределение
Больцмана 95, 289, 433
Гаусса 97
Максвелла—Больцмаиа 97, 98
Стьюдента 833
Ферми—Дирака 178
Распределение
каноиическое 90, 99
степеней свободы в кристалле 184
Рассеяние вещества из системы 51
Растворители
апротонные 413
протониые 413
Растворы
атермические 244, 252
регулярные 249, 250
сопряженные 321
Реакционное столкновение частиц 725
Регрессионный анализ 847
Ректификация 280
Релаксационный эффект 458, 460
Релятивизация измерений 809
Рефракция 213
Ротатор 78
Ряд напряжений 504

Самоиндукция 449, 453
Самопроизвольные процесса 57
Самоускоряющийся режим реакции 778
Селективиость сорбции 669
Селектрод 538
Сечение соударения 725
Силы взаимодействия
нецентральные 117, 127
центральные 116, 124
Система
ассоциированная 125
гетерогенная 9
гомогенная 9
закрытая 22, 47, 56, 61, 84, 705
квазинезависимая 94
консервативная 74
локализованных частиц 80
иепрерывная 129
однородная 36, 47, 129
открытая 47, 60, 62, 84
промежуточная 10
простая 9, 55
прерывная 129
сложная 9
состояние 9
Ситовой эффект 671, 678
Скорость
химической реакции 130, 131
электродного процесса 543
Случайная величина 811, 812, 813
Солевой эффект 755
Сольватация 413
Сольваты 125
Соотношения взаимности 128
Состояние
соответственное 168, 171
стабильное 55, 57, 166
стандартное 52, 65, 66, 76, 157, 169, 243, 371, 427
Спектральная функция 186
Спин 79
Спинодаль 166
Среднеквадратичные
отклонения 818
погрешность 818
Стадии
гетерогениого катализа 764
реакции 706
цепных реакций 774
Стандартный электродный потенциал 501

Стандарт 818
Стандарт-титр 606
Статистика
Больцмана 177
Бозе—Эйнштейна 79, 102
Ферми—Дирака 79, 102
Статистические
вес макросостояний 89
интеграл 91
сумма 93, 102, 107, 169, 234, 381, 739
кристалла 192
Стекло, структура 195
Стеклообразователи 195
Стеклообразное состояние 197
Степень
влияния типа ионита на потенциал ИСЭ 524
диссоциации электролита 449, 452
заполнения 175
полноты реакции 365, 384
превращения реагента 765
свободы 73, 226
распределение 101, 113
Стерический фактор 729
Структура
льда 124, 410
ионита 668, 671

Твердый раствор 307
Теорема
Карно 28
Лиувилля 85
Онзагера 146
Тело Нериста 72
Температура стеклования 197
Теория
Бреистеда—Лаури 589, 592
Дебая 186, 188
Дебая — Хюккеля 459, 550, 756
Дебая—Хюккеля—Онзагера 459
Лиидемана 746
Льюиса 592
Нериста 766
Никольского 678
Скетчарда—Гильдебраида 249, 250
Усановича 593
Эйринга 207
Теория
абсолютных скоростей реакции 735
ассоциативных равновесий 255
возмущений 204
протолитических равновесий 589
свободного объема 207
соответственных состояний
стеклянного электрода 521
теплорода 13
флогистона 13

Теплоемкость, теории
Дебая 186, 188
Эйнштейна 185
Тепловой эффект реакции 17
Теплота
гидратации
нейтрализации
образования 17, 362
разбавления 296
реакции 17
Термодинамические
предел 85
температура 30, 45
Термо-э. д. с. 340
Типы дефектов 190
Типы равновесных состояний 55
Ток обмена 541
Точка Бойля 162, 165
Точность измерений 817
Трансляция 173
Трансмиссионный коэффициент 741, 751
Треугольник
Гиббса—Розебома 315
Таммана 313
Тройная точка 20, 154, 215

Удельные
сопротивления 448
число столкновений 745, 753
электрическая проводимость 448
Универсальная газовая постоянная 20, 45, 101
Уравнение
Антуана 219, 350
Бертло 161
Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда — Ивона 203
Бойля—Мариотта 20
Бойля—Мариотта—Больцмана 214
Борна 422
Бренстеда 439
Бренстеда—Бьеррума 757, 786
Брэгга 175
Бьеррума 422
Ван-дер-Ваальса 160, 164, 168, 237, 259
Вант-Гоффа—Аррениуса 727, 729, 745
Вильсона 289, 324
Габера 373
Гендерсона—Гассельбаха 603
Гиббса—Гельмгольца 41
Гиббса — Дюгема 68, 228, 242, 245, 427
Гугенгейма—Хичкока 596
Дебая—Хюккеля 433, 438, 596
Джоуля 20
Дэвиса 439, 657
Дюгема — Маргулеса 264, 286

Уравнение
Серенсена — Линдстрем-Ланга 595
Кирхгофа 19
Клаузиуса—Клайперона 216, 262, 350
Клаузиуса—Моссотти 212
Кольрауша 450, 461
Лапласа 151
Лоренца 212
Лореитца—Лоренца 212
Лэнгмюра 768
Максвелла 37
Нернста 503, 525
Никольского 522, 675
Оизагера 214
Оставальда 452
Перкуса—Йевика 203
Пуассоиа 432
Редлиха—Квонга 161, 220, 350
Редлиха—Кистера 288
Тейлора 522
Улиха 374
Фика 766
Фрейидлиха 769
Френкеля 192
Фурье 151
Шоттки 193
Шредингера 76
Эйлера 134
Уравнение
баланса
масс 132
потенциальиой энергии 133
энтропии 137, 147
буферной емкости 601, 602
второго начала термодииамики 24, 33
выхода реакции 375
движения Гамильтона 74
зависимости эиергии Гиббса от давления и температуры 47
изобары 372
изотермо-изобара 368, 550, 552
изотермо-изохора 369
изотермы
обмена ионов 675
реакции 744
изохора 372
кривых титрования 634, 636, 638, 642
окислительного потенциала 608, 623, 626, 628, 630, 638
первого начала термодинамики 13, 15
потенциала ИСЭ
правила фаз Гиббса 54
приращения
внутренней энергии 14, 17
энергии Гиббса 41
энтальпии 41
Уравнение
энтропии 41
произведения растворимости 518
связи теплоемкостей C_p и C_V 21, 38, 40, 106, 113
скачка потенциала 499, 500
состояния
жидкостей 203
идеального газа 20, 45, 156, 157
реального газа 160, 161
теплоемкости 16
энергии межмолекулярного взаимодействия 116
энтальпии 14, 17
эитропии 41
Уровеиь
значимости 832, 836
энергии молекулы 110
Условие электронейтральности 425, 445
Условия
самопроизвольности протекания процесса 36, 43, 60
статистического равновесия 85
Условия
термодинамического равновесия 34, 35, 38
термодинамической устойчивости 55, 59, 61
гомогенных систем 231
Условные вероятности 206
Фаза 47
переменного состава 310
постояниого состава 296
число 54
Фазовые
объем 82, 84
переход 160, 165, 199, 208, 378
превращения 314
пространство 75
Фактор
сжимаемости 159, 161, 168, 170, 203
симметрии 725
упаковки 200
Фермион 79, 103, 177
Флегма 280, 285, 336
Флюиды 154, 168, 200, 204, 223
Формула
Гаусса 824
Клаузиуса—Моссотти 212
Фотохимическое инициирование 775
Фугитивность 65, 169, 170, 200, 220, 237
Фуикция
Гамильтона 86
Лапласа 828
Майера 163
Функции
собственные 77
характеристические 55, 71

Функция
закомплексованности 619
накопления вероятности 814
образования комплекса 618
распределения вероятностей 84
состояния 10, 16

Характеристические
система
Гитторфа 445, 469
Фика 446
температура 109, 111, 114, 185, 187
Химическая переменная 365, 706
Химический потенциал 47, 51, 62
стандартный 52
Химическое сродство 43, 369, 370

Цвиттерион 631
Центр конденсации 166
Цикл
Борна 421
Борна—Габера 181
Карно 25

Частичная конденсация 332
Число
гидратации 414, 416
переноса 447, 491
пробегов реакции 365, 384
симметрии молекулы 111
столкновений 725

Эвтектика 53, 308, 329
Эквивалентные
концентрация электролита 449
электрическая проводимость 449
Экзотермическая реакция 18
Электрическая
подвижность 448
проводимость 177, 196, 448
Электрод
бромсеребряный 575
водородный 482, 505, 566
воздушный 507
газовый 505
газочувствительный 530
каломельный 510, 567
кислородный 506
мембранный 529, 578
марганцевый 513
металл-оксидный 511
обратимый 481
оксредметрический 568
поляризация 481
ртутный 574
станно-станни 512
стеклянный 532, 577, 579
сурьмяный 511
ферментный 530
ферри-ферро 512, 516
хингидронный 513, 516, 572, 613, 659
Электрод
хлорсеребряный 482, 486, 509, 566
хлорталлиевый 549
Электродная реакция 479
Электродноактивные частицы 528, 541, 578
Электролиты, сила 450, 451
Электромиграция 454
Электронная проводимость 179
Электронный газ 177, 178
Электроотрицательность 504
Элемент
Бугарского 486
Вестона 555
Даниэля—Якоби 568
Кларка 574
Элемент
без переноса 479, 486
кислородно-водородный 507
концентрационный 488
амальгамный 509
обратимый 481, 483, 503
правильно разомкнутый 479, 487, 497
с переносом 479, 490, 494
стандартный 484
типы 479
химический 488
Элюирование 684
Эндотермическая реакция 18
Энергетический спектр 97
Энергия
активации 722, 726, 730, 772
взаимообмена 251
когезии 250
Энтальпия 14
диссоциации 389
гидратообразования 389
нейтрализации 389, 400
разбавления 234, 387
растворения 234, 387
Энтропия 23, 32
вероятностная интерпретация 90, 91
комбинаторная 253
Эстафетный механизм 454
Эффект
Вина 460
Гендерсона 517
Дебая—Фалькенгагена 460
Дюфура 141
Зеебека 151
Кеезома 119
Пельтье 151
Соре 141
Эффект
электрокинетический 152, 153
электрофоретический 458, 460

Ядерность комплекса 615, 621, 622

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Основные обозначения 7

Глава I. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ 9

I. 1. Первое начало термодинамики 9
I. 1.1. Общие положения 9
I. 1.2. Внутренняя энергия системы 10
I. 1.3. Формулировки первого начала 11
I. 1.4. Энтальпия 14
I. 1.5. Теплоемкость 15
I. 2. Применение первого начала 16
I. 2.1. Химические реакции 16
I. 2.2. Закон Гесса 18
I. 2.3. Формула Кирхгофа 18
I. 3. Идеальные газы 20
I. 4. Второе начало термодинамики 22
I. 4.1. Обратимые и необратимые процессы 22
I. 4.2. Основные понятия 23
I. 4.3. Условия равновесия системы 33
I. 4.4. Энергии Гиббса и Гельмгольца 35
I. 4.5. Разность теплоемкостей 38
I. 4.6. Химические реакции 40
I. 4.7. Химическое сродство 42
I. 4.8. Идеальные газы 44
I. 5. Системы с переменными массами веществ 47
I.5.1. Общие положения 47
I. 5.2. Химические потенциалы 49
I. 6. Правило фаз и гетерогенные равновесия в растворах . . 53
I. 7. Условия устойчивости материальной системы 55
I. 7.1. Общие положения 55
I. 7.2. Закрытие системы 56
I. 7.3. Условия устойчивости материальных систем относительно изменения состава 60
I. 8. Сводка основных соотношений, вытекающих из первого и второго начал термодинамики 61
I. 8.1. Закрытие системы 61
I. 8.2. Открытие системы 62
I. 9. Химические потенциалы и равновесия в растворах . . . 63
I. 10. Тепловой закон Нернста и постулат Планка (третье начало термодинамики) 70

Глава II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА 73

II. 1. Классическое и квантово-механическое описания состояния системы 73
II. 2. Вероятности микро- и макросостояний 82
II. 3. Микроканоническое и каноническое распределения. Статистическое определение термодинамических функций . . . 88
II. 4. Классический идеальный газ. Распределение молекул по импульсам и скоростям. Закон равнораспределения энергии 94
II. 5. Вычисление термодинамических функций идеального газа по молекулярным данным 102
II. 5.1. Связь термодинамических функций со статистической суммой молекулы 102
II. 5.2. Статистическая сумма для поступательного движения и вклад его в термодинамические функции 105

II. 5.3 Статистическая сумма по электронным состояниям и термодинамические функции одноатомного газа 107
II. 5.4. Статистическая сумма и термодинамические функции двух- и многоатомного газов 109
II. 6. Потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий . 115
II. 7. Конфигурационный интеграл и обусловленный межмолекулярными взаимодействиями вклад в термодинамические функции 126

Глава III. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ . . 128

III. 1. Задачи. Классификация объектов 128
III. 1.1. Типы макроскопических систем 129
III. 1.2. Типы необратимых процессов 129
III. 1.3. Физико-химическое описание свойств непрерывных систем . 130
III. 2. Дифференциальные уравнения баланса 131
III. 2.1. Баланс массы 131
III. 2.2. Баланс потенциальной энергии 133
III. 2.3. Баланс кинетической энергии центра масс 134
III. 3. Принципы термодинамики для непрерывных систем . . . 134
III. 3.1. Закон сохранения энергии. Баланс внутренней энергии . . 135
III. 3.2. Принцип локального равновесия 136
III. 3.3. Баланс энтропии. Производство энтропии 137
III. 4. Линейные законы 139
III. 4.1. Потоки и силы 139
III. 4.2. Термодинамические уравнения движения 141
III. 4.3. Трансформационные свойства линейных законов 142
III. 5. Принцип Кюри 143
III. 5.1. Понятие о свойствах симметрии 143
III. 5.2. Приложение к изотропным системам 143
III. 6. Соотношения взаимности 145
III. 6.1. Экспериментальное открытие 145
III. 6.2. Соотношение взаимности для скалярных процессов в изолированных системах 146
III. 7. Термогидродинамические дифференциальные уравнения . . 148
III. 7.1. Вывод 148
III. 7.2. Уравнение теплопроводности 150
III. 7.3. Уравнение диффузии 151
III. 7.4. Перекрестные явления. Термодиффузия 151
III. 8. Элементы теории стационарных состояний 151
III. 8.1. Понятие о стационарном состоянии 151
III. 8.2. Термодинамические свойства стационарных состояний . . 153

Глава IV. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ 154

IV. I. Общие положения 154
IV. 2. Связь термодинамических функций газов и жидкостей с уравнением состояния 156
IV. 3. Реальные газы 160
IV. 3.1. Уравнение состояния 160
IV. 3.2. Фазовый переход жидкость — пар. Критические параметры. Принцип соответственных состояний 165
IV. 3.3. Фугитивность. Методы расчета 169
IV. 4. Твердые тела 172
IV. 4.1. Кристаллическая решетка 172
IV. 4.2. Классификация кристаллов по типу связи 176
IV. 4.3. Металлы, изоляторы и полупроводники 177
IV. 4.4. Энергия решетки молекулярных и ионных кристаллов . . 180
IV. 4.5. Теплоемкость одноатомных кристаллов 183
I.V. 4.6. Точечные дефекты и дислокации 189
IV. 4.7. Аморфное состояние. Стекла и полимеры в аморфном состоянии 194

IV. 5. Жидкости 197
IV. 5.1. Особенности структуры 198
IV. 5.2. Общая характеристика теорий жидкого состояния 201
IV. 5.3. Строгие теории 202
IV. 5.4. Метод Монте-Карло 204
IV. 5.5. Решеточные теории 205
IV. 5.6. Диэлектрические свойства жидкостей. Рефракция . . . 208
IV. 6. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах 215
IV. 6.1. Типы фазовых равновесий 215
IV. 6.2. Зависимость температуры сосуществования двух фаз от давления 215
IV. 7. Расчетные задачи 219
Работа 1. Определение коэффициентов уравнения Антуана по экспериментальным $p - T$-данным 219
Работа 2. Расчет равновесия жидкость — пар с помощью уравнения Редлиха — Квонга 220
Работа 3. Расчет второго вириального коэффициента. Определение параметров потенциала Леннард-Джонса по данным о втором вириальном коэффициенте газа 221
Работа 4. Расчет по методу Монте-Карло радиальной функции распределения для двумерного флюида твердых сфер 223

Глава V. БИНАРНЫЕ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ 225

Гомогенные системы 225

V. 1. Термодинамическое описание смеси газов 226
V. 1.1. Парциальные молярные величины 226
V. 1.2. Функции смешения 233
V. 1.3. Смеси идеальных газов 234
V. 1.4. Смеси реальных газов 237
V. 2. Жидкие растворы неэлектролитов 239
V. 2.1. Идеальные и разбавленные растворы 239
V. 2.2. Термодинамические функции реального раствора. Избыточные термодинамические функции. Активности 242
V. 2.3. Теории растворов неэлектролитов 247
V. 2.4. Растворы, образованные близкими по размерам неполярными молекулами 249
V. 2.5. Влияние различий в размерах молекул на термодинамические свойства раствора 252
V. 2.6. Ассоциированные растворы 254

Гетерогенные системы 257

V. 3. Двухкомпонентные двухфазные системы 257
V. 3.1. Общие условия равновесия 257
V. 3.2. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса 258
V. 4. Термодинамические закономерности равновесий жидкость — пар в бинарных двухфазных ситемах 262
V. 4.1. Парциальные давления веществ в паре, сосуществующем с жидкостью 262
V. 4.2. Законы Коновалова 264
V. 4.3. Графическое изображение равновесий жидкость — пар в бинарных системах 267
V. 4.4. Законы Вревского 272
V. 5. Практическое применение равновесий между жидкостью и паром 279
V. 5.1. Перегонка и ректификация 279
V. 5.2. Методы проверки и корреляции равновесий жидкость — пар в бинарных системах 285
V. 6. Равновесие жидкость — жидкость в двухкомпонентных системах 289

V. 7. Двухфазное равновесие в системах твердое тело — жидкость . . . 294
V. 7.1. Типы диаграмм равновесия твердая фаза — расплав в бинариых системах . . . 294
V. 7.2. Равновесие между бинарным раствором и чистым твердым веществом . . . 296
V. 8. Трехфазное равновесие жидкость — жидкость—пар в двухкомпонентных ситемах . . . 301
V. 8.1. Зависимость давления пара и температуры кипения от состава в расслаивающихся системах . . . 301
V. 8.2. Перегонка с водяным паром . . . 306
V. 9. Трехфазное равновесие между двумя твердыми и жидкой фазами в бинарных системах . . . 307
V. 9.1. Диаграммы плавкости . . . 307
V. 9.2. Экспериментальное построение диаграмм плавкости. Физико-химический анализ . . . 313
V. 10. Трехкомпонентные системы . . . 315
V. 10.1. Графическое изображение состава и свойств трехкомпонентных систем . . . 315
V. 10.2. Изотермы растворимости трехкомпонентных систем . . . 319
V. 10.3. Равновесие жидкость — пар в трехкомпонентных системах 322
V. 10.4. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпонентных системах . . . 328
V. 11. Основная аппаратура и методика экспериментальных определений фазовых равновесий . . . 330
V. 11.1. Приборы для измерения температуры кипения и давления пара жидкостей . . . 330
V. 11.2. Лабораторная насадочная колонка . . . 335
V. 11.3. Определение температур затвердевания чистых веществ и растворов. Термометр Бекмана . . . 337
V. 11.4. Термические методы анализа. Дериватограф . . . 339
V. 12. Экспериментальные работы . . . 339
Работа 1. Определение температур кипения жидкости при различных давлениях . . . 349
Работа 2. Определение равновесных составов жидкости и пара и температуры кипения . . . 350
Работа 3. Определение эффективности лабораториой насадочиой колонки . . . 350
Работа 4. Определение состава бииарного азеотропа . . 351
Работа 5. Определение зависимости состава азеотропа от давления . . . 352
Работа 6. Взаимная растворимость двух жидкостей . . . 352
Работа 7. Определение молекулярной массы неэлектролита 353
Работа 8. Определение коэффициентов активности в растворе . . . 356
Работа 9. Исследование диаграммы плавкости бинариой системы . . . 357
Работа 10. Определение составов трехкомпоиентных растворов по значениям их показателей преломления и плотностей . . . 357
Работа 11. Взаимиая растворимость трех жидкостей . . 359

Глава VI. СИСТЕМЫ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ . . . 361

VI. 1. Приращения термодииамических функций при химической реакции . . . 361
VI. 1.1. Приращения внутренней энергии и эитальпии и их определение . . . 361
VI. 1.2. Приращение эиергии Гиббса и энтропии и их определение . 365
VI. 2. Равновесие химических реакций . . . 365

VI. 2.1. Химическая переменная 365
VI. 2.2. Уравнение изотермо-изобары реакции. Константа химического равновесия 366
VI. 2.3. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций от соотношения реагирующих веществ. Стандартное изменение энергии Гиббса 370
VI. 2.4. Зависимость констант равновесия от температуры . . . 371
VI. 2.5. Зависимость констант равновесия от давления 374
VI. 3. Методы расчета констант равновесия 376
VI. 3.1. Метод комбинирования реакций 376
VI. 3.2. Энтропийный метод 377
VI. 3.3. Расчет химических равновесий по молекулярным данным . 381
VI. 3.4. Расчет констант равновесия реакций между органическими газообразными веществами по ΔG° образования связей . . 383
VI. 4. Расчет выхода реакции 383
VI. 4.1. Способы расчета 383
VI. 4.2. Зависимость выхода реакции от соотношения исходных веществ 385
VI. 4.3. Последовательность расчета равновесий 386
VI. 5. Экспериментальные работы 387
VI. 5.1. Калориметрические измерения 387
Энтальпии растворения и разбавления 387
Энтальпии нейтрализации и диссоциации 389
Энтальпия гидратообразования 389
Калориметрия 390
Определение теплового значения калориметрической системы 392
Проведение калориметрического опыта 393
Работа 1. Определение интегральной энтальпии растворения соли 400
Работа 2. Определение энтальпии нейтрализации 400
Работа 3. Определение энтальпии гидратообразования . . 401
VI. 5.2. Распределение карбоновых кислот между двумя несмешивающимися жидкими фазами 401
Работа 4. Определение константы ассоциации карбоновых кислот 404

Глава VII. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 405

VII. 1. Растворы электролитов 405
VII. 2. Вода и ее свойства 407
VII. 3. Истинные и потенциальные электролиты 412
VII. 4. Сольватация ионов 414
VII. 5. Термодинамические функции сольватации 419
VII. 6. Термодинамические свойства растворов электролитов . . 422
VII. 6.1. Электрохимический потенциал 422
VII 6.2. Химический потенциал и средняя активность электролита 424
VII. 6.3. Зависимость химического потенциала электролита от состава, температуры и давления 427
VII. 6.4. Экспериментальные значения средних коэффициентов активности 428
VII. 7. Межионное взаимодействие. Теория Дебая — Хюккели . . 431
VII. 7.1. Энергия Гиббса раствора электролита 431
VII. 7.2. Основное уравнение 432
VII. 7.3. Решение основного уравнения 434
VII. 7.4. Коэффициент активности иона 436
VII. 7.5. Средние коэффициенты активности электролита 438
VII. 8. Экспериментальные методы определения среднего коэффициента активности электролита 440
VII. 8.1. Общее рассмотрение 440
VII. 8.2. Криоскопический метод 441

VII. 9. Экспериментальное определение среднего коэффициента активности электролита методом криоскопии 443

Глава VIII. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 443

VIII. 1. Основные понятия 443
VIII. 2. Методы измерения электрической проводимости 461
VIII. 3. Применение метода электропроводности для аналитических определений (коидуктометрия) 465
VIII. 4. Методы определения чисел переноса 468
VIII. 4.1. Метод Гитторфа 468
VIII. 4.2. Метод движущейся границы 471
VIII. 5. Экспериментальные работы 472
Работа 1. Исследование электрической проводимости растворов электролитов 472
Работа 2. Кондуктометрическое титрование 475
Работа 3. Определение чисел переноса ионов водорода в водном растворе серной кислоты и сульфата натрия (со свинцовыми электродами) 476
Работа 4. Определение чисел переноса ионов K^+ и Cl^- в растворе KCl 476

Глава IX. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ 478

IX. 1. Основные понятия 478
IX. 2. Гальванические элемеиты без переноса 486
IX. 3. Гальванические элементы с переносом 490
IX. 4. Электродные потенциалы 497
IX. 5. Обратимые электроды 503
IX. 5.1. Электроды из активных металлов, погруженных в раствор их соли (электроды I-го рода) 503
IX. 5.2. Газовые электроды 505
IX. 5.3. Амальгамные электроды 508
IX. 5.4. Электроды с осадками (электроды 2-го рода) 509
IX. 5.5. Электроды с двумя осадками (электроды 3-го рода) . . 511
IX. 5.6. Окислительно-восстановительные электроды 512
IX. 6. Диффузионный потенциал 516
IX. 7. Произведение растворимости 518
IX. 8. Ионоселективные мембранные электроды 519
IX. 8.1. Общие сведения о мембранах и мембранном потенциале . . 519
IX. 8.2. Типы ионоселективных электродов 529
IX. 8.3. Стеклянные электроды 532
IX. 8.4. Методы определения коэффициентов влияния ионов на потенциал ИСЭ 533
IX. 8.5. Конструкции электродов 535
IX. 8.6. Определение активности (концентрации) ионов 538
IX. 9. Условия функционирования обратимых электродов. Некоторые сведения о кинетике электродных процессов 540
IX. 10. Измерение среднего коэффициента активности электролита методом э. д. с. 549
IX. 10.1. Соляная кислота 549
IX. 10.2. Серная кислота 551
IX. 10.3. Гидроксиды щелочных металлов 551
IX. 10.4. Галогениды щелочных металлов 553
IX. 11. Измерение э. д. с. гальванических элементов 554
IX. 11.1. Компенсационные схемы 554
IX. 11.2. Нуль-инструменты в компенсационных схемах 560
IX. 11.3. Электронные методы измерения разности потенциалов (э. д. с.) 560

IX. 11.4. Измерение э. д. с., pH и pA с помощью иономера И-115 . . 564
IX. 12. Экспериментальные работы 566
Работа 1. Изготовление электродов. Подготовка к работе 566
Работа 2. Исследование элемента Даниэля — Якоби . . . 568
Работа 3. Определение произведения растворимости методом э. д. с. 571
Работа 4. Определение термодинамических функций химических реакций методом э. д. с. 572
Работа 5 Определение среднего коэффициента активности электролита 575
Работа 6. Изготовление ИСЭ и подготовка их к работе 577
Работа 7. Исследование стеклянных электродов 579
Работа 8. Исследование стеклянного электрода с металлической функцией 581
Работа 9. Определение pNa с помощью стеклянного электрода с натриевой функцией 584
Работа 10. Исследование ионоселективных мембранных электродов на основе растворимых органическнх ионообменников 584
Работа 11. Исследование ионоселективных мембранных электродов на основе нейтральных мембраноактивиых комплексонов 586
Работа 12. Исследование ионоселективных электродов с мембранами, содержащими ионообменник и специфический нейтральный лиганд 587
Работа 13. Определение pA(A — K^+, Ca^{2+}, NO, Cl^-) с помощью ИСЭ 587

Глава X. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 588

X. I. Кислотно-основные равновесия 589
X. I.1. Протолитическая теория кислот и оснований 589
X. 1.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH . . 593
X. 1.3. Кислотно-основные индикаторы 598
X. 1.4. Буферные растворы 599
X. 2. Протолитические реакции в растворах обратимых окислительно-восстановительных систем 606
X. 2.1. Окислительный потенциал 607
X. 2.2. Окислительное напряжение 610
X. 2.3. Хиндронный электрод 611
X. 3. Комплексообразованне 614
X 3.1. Комплексные (координационные) соединения 614
X. 3.2. Константы устойчнвости комплексных соединений 615
X. 3.3. Установление состава и определение констант устойчивости комплексных соединений 616
X. 3.4. Комплексообразование в растворах окислительно-восстановительных систем 621
X. 4. Потенциометрня 632
X. 4.1. Потенцнометрия как физико-химический метод 632
X. 4.2. Потенциометрическое титрование 633
X. 5. Абсорбционная спектрофотометрия 643
X 5.1. Общие положения 643
X. 5.2. Законы поглощения излучения 643
X. 5.3. Отклонения от закона Бера 646
X 5.4. Влияние растворителя и температуры 649
X. 5.5. Аддитивность оптической плотности 650
X. 5.6. Выбор оптимальных значений оптической плотности . . . 650
X 5.7. Измерение оптической плотности 652
X 5.8. Определение констант протолитической диссоциации . . . 653
X. 6. Экспериментальные работы 659

Работа 1. Определение pH буферного раствора 659
Работа 2. Определение произведения растворимости по данным потенциометрического титрования 660
Работа 3. Окислительно-восстановительное титрование . . 661
Работа 4. Потенциометрическое определение кажущейся константы протолитической диссоциации 662
Работа 5. Спектрофотометрическое определение кажущейся константы диссоциации индикатора 662
Работа 6. Определение истинной константы диссоциации слабой кислоты 664
Работа 7. Исследование комплексообразования методом частных зависимостей 665

Глава XI. ИОНИТЫ И ИОННЫЙ ОБМЕН 666

XI. 1. Ионный обмен. Типы ионитов 666
XI. 2. Ионообменные равновесия 675
XI. 3. Обмен ионов в динамических условиях и ионообменная хроматография 684
XI. 4. Экспериментальные работы 691
Работа 1. Определение физико-химических характеристик ионитов 691
Работа 2. Кривые потенциометрического титрования ионитов 694
Работа 3. Определение обменной емкости 696
Работа 4. Определение коэффициента равновесия (кажущейся константы обмена) сильнокислотных ионитов . . . 698
Работа 5. Определение необменной (молекулярной) сорбции электролита 701
Работа 6. Построение выходных кривых 702
Работа 7. Хроматографическое разделение ионов тяжелых металлов 703
Работа 8. Хроматографическое разделение галоген-ионов . 704

Глава XII. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА 705

XII. 1. Простая реакция. Скорость реакции 705
XII. 2. Измерение скорости реакции 706
XII. 2.1. Химические методы 706
XII. 2.2. Физико-химические методы 707
XII. 2.3. Обработка экспериментальных данных 707
XII. 3. Закон действующих масс. Квазипростые реакции . . . 708
XII. 4. Кинетика простых реакций 710
XII. 4.1. Реакции первого порядка 710
XII. 4.2. Реакции второго порядка 712
XII. 4.3. Реакции третьего порядка 713
XII. 5. Псевдопорядок 714
XII. 6. Методы определения порядка реакции 715
XII. 6.1. Дифференциальные методы 715
XII. 6.2. Интегральные методы 715
XII. 7. Сложные реакции 716
XII. 7.1. Обратимые реакции 716
XII. 7.2. Последовательные реакции 717
XII. 7.3. Лимитирующая стадия. Метод квазистационарных концентраций 719
XII. 7.4. Параллельные и конкурирующие реакции 720
XII. 8. Температурная зависимость константы скорости реакции. Уравнение Вант-Гоффа — Аррениуса 721
XII. 9. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя 723

XII. 9.1. Температурная зависнмость констаиты скорости 723
XII. 9.2. Метод траисформации кинетнческих кривых 724

Глава XIII. МОЛЕКУЛЯРНАЯ КИНЕТИКА 724

XIII. 1. Теория столкновеннй 725
XIII. 1.1. Основные понятия 725
XIII. 1.2. Числа столкновений 726
XIII. 1.3. Скорость бимолекуляриой реакцин 728
XIII. 1.4. О иекоторых применениях теории столкиовений для газон жидкофазных реакций 730
XIII. 2. Теория переходиого состояния 734
XIII. 2.1. Поверхиость потенцнальной энергии 735
XIII. 2.2. Основные уравнеиня теории переходного состояния . . . 738
XIII. 2.3. Истнинная энергия активацин 742
XIII. 2.4. Термодинамика процесса активации. Связь теории переходного состояния с другими теориями 743
XIII. 3. Мономолекулярные реакции в газах 746
XIII. 3.1. Теория Линдемана 746
XIII. 3.2. Теория РРКМ 748
XIII. 3.3. Применение теории переходного состояния к мономолекулярным реакциям 750
XIII. 4. Тримолекулярные реакцнн 752
XIII. 5 Первнчный солевой эффект 755
XIII. 6. Гомогеиный катализ 757
XIII. 6.1. Основные тнпы гомогениого катализа 757
XIII. 6.2. Кислотно-осиовной катализ в водных растворах 759
XIII. 6.3. Функции кислотности 761
XIII. 7. Гетерогенный катализ 764
XIII. 7.1. Катализатор и его свойства 764
XIII. 7.2. Диффузня 765
XIII. 7.3. Хемосорбция 768
XIII. 7.4. Скорость гетерогенно-каталнтнческой реакцин. Закои действующих поверхиостей 769
XIII. 7.5. Энергня актнвацни гетерогенно-каталитических реакций . . 772
XIII. 8. Цепные реакции 773
XIII. 8.1. Основные поиятия 774
XIII. 8.2. Зарождеиие цепи 775
XIII. 8.3. Продолжение цепи 775
XIII. 8.4. Обрыв цепи 776
XIII. 8.5. Разветвленные цепные реакции 776
XIII. 8.6. Кинетические закономерности цепных разветвленных реакций 776
XIII. 8.7. Кинетнка цепиых иеразветвлеииых реакций 779
XIII. 9. Экспернментальные работы 780
XIII. 9.1. Изучеине книетнки реакцнй окислеиия иод-ионов. Химические часы 780
Работа 1. Реакция иод-ионов с пероксидом водорода . . . 781
Работа 2. Изучение скорости взаимодействия иод-ионов с персульфат-ионами. Первичный солевой эффект 783
XIII. 9.2. Кислотный и основной каталнз гидролнза сложных эфиров 786
Работа 3. Кислотный гидролиз сложного эфира 788
Работа 4. Щелочной гидролнз сложного эфира 789
XIII. 9.3. Иодирование ацетона. Автокатализ 791
Работа 5. 791
XIII. 9.4. Изучение кинетнки реакцнн гидролнза сахарозы 792
Работа 6. 792
XIII. 9.5. Разложение пероксида третичного бутнла 797
Работа 7. 797
XIII. 9.6. Исследование каталитического разложения пероксида водорода газометрнческнм методом 801
Работа 8. 801

Глава XIV. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН 804
XIV. 1. Классификация погрешностей. Абсолютные и относительные погрешности 804
XIV. 2. Систематические и случайные погрешности. Точность, воспроизводимость и правильность измерений 806
XIV. 3. Коррекция систематических погрешностей. Рандомизация измерений 809
XIV. 4. Стандартные образцы в физико-химических измерениях . . 810
XIV. 5. Случайные величины. Результат измерения и погрешность измерения как случайные величины. Понятие о генеральной и выборочной совокупности 811
XIV. 6. Функции и параметры распределения случайных величин. Математическое ожидание, дисперсия, стандартное отклонение 814
XIV. 7. Закон нормального распределения Гаусса 820
XIV. 8. Нормированное стандартное распределение. Функция Лапласа 827
XIV. 9. Примеры применения функции нормального распределения Гаусса — Лапласа для оценки погрешностей измерений . . 829
XIV. 10. Распределение Стьюдента. Использование при оценке погрешности измерений 832
XIV. 11. Выбраковка результатов измерений 836
XIV. 12. Косвенные измерения. Погрешность функций одного и нескольких аргументов 838
XIV. 13. Обратная задача теории погрешностей 843
XIV. 14. Метод наименьших квадратов в приложении к оптимизации линейных зависимостей 844
Хронология развития физической химии 851
Библиографический список 861
Предметный указатель 863

Учебное пособие

Борис Петрович Никольский, Наталия Александровна Смирнова, Михаил Юрьевич Панов, Надежда Викторовна Лутугина, Виктор Васильевич Пальчевский, Андрей Анатольевич Пендин, Флорентина Алексеевна Белинская, Олег Константинович Первухин, Александр Карпович Чарыков

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теоретическое и практическое руководство

Редактор В. А. Станкевич
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Л. С. Александрова

ИБ № 1614

Сдано в набор 09.01.87. Подписано в печать 24.07.87. М-24230. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 55,0. Усл. кр.-отт. 55,0. Уч.-изд. л. 55,97. Тираж 17 000 экз. Зак. № 424. Цена 2 р. 30 к. Изд. № 2286.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение. 191186. г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052. г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Отсканировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru



Физическая химия